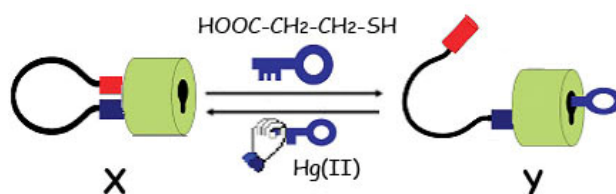




**Завдання  
теоретичних турів IV етапу**

## **49 Всеукраїнської олімпіади з хімії**



**Миколаїв**

**26-31 березня**

**2012**

**Голова журі**  
**Заступник голови журі**

Ю. В. Холін  
К.С. Гавриленко

**Куратори класів**

О. Ю. Усенко  
К.С. Гавриленко  
М.О. Колосов  
О.А. Жикол

**Експерт олімпіади**  
**Представник Міністерства**  
**освіти і науки України, заступник**  
**голови оргкомітету**

С.А. Неділько  
Г. І. Мальченко

**Комплект теоретичних завдань підготовлений предметно-методичною комісією у складі: Холін Ю., Усенко О., Гавриленко К., Колосов М., Колотілов С. на основі авторських задач, ідей та пропозицій**

Сергія **Алексєєва**  
Юлії **Беспалько**  
Михайла **Виборного**  
Олега **Виборного**  
Дмитра **Волочнюка**  
Костянтина **Гавриленка**  
Олександра **Григоренка**  
Ігоря **Довганя**  
Іларіона **Довгого**  
Вікторії **Дорофєєвої**  
Ганни **Жданової**  
Євгена **Калініченка**  
Дмитра **Кандаскалова**  
Максима **Колосова**

Сергія **Колотілова**  
Івана **Кондратова**  
Олександра **Корсуна**  
Євгена **Остапчука**  
Павла **Попеля**  
Сергія **Пуніна**  
Дмитра **Радченка**  
Олександра **Решетняка**  
Віктора **Сомова**  
Володимира **Старости**  
Сергія **Супруновича**  
Олександра **Усенка**  
Юрія **Холіна**

© 2012 Предметно-методична  
комісія 49-ї Всеукраїнської  
олімпіади з хімії

*Web-сайт українських хімічних олімпіад*  
***<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/olympiad.htm>***

*При розміщенні матеріалів на Web-сайтах обов'язковим є посилання на джерело інформації. Передрук матеріалів без дозволу предметно-методичної комісії олімпіади не дозволяється.*

## Журі 49-ї Всеукраїнської олімпіади з хімії

ХОЛІН Ю.В.	проректор Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, професор, доктор хімічних наук (голова)
ГАВРИЛЕНКО К.С.	старший науковий співробітник Науково-виробничого хіміко-біологічного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка, кандидат хімічних наук (заступник голови)
БЕРЕЗАН О.В.	вчитель Нововолинського обласного ліцею-інтернату Волинської області, кандидат педагогічних наук
БЕСПАЛЬКО Ю.М.	науковий співробітник Донецького національного університету
БУДЕНКОВА Н.М.	доцент Національного університету водного господарства і природокористування, кандидат хімічних наук
ВАРГАЛЮК В.Ф.	декан Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, професор, доктор хімічних наук
ВЕСТ С.О.	заступник директора ліцею № 100 „Поділ” м. Києва
ВИБОРНИЙ М.А.	аспірант університету Берна (Швейцарія)
ВОЛОЧНЮК Д.М.	завідувач відділу Інституту органічної хімії Національної академії наук України, доктор хімічних наук
ГРИГОРЕНКО О.О.	асистент Київського національного університету імені Тараса Шевченка, кандидат хімічних наук
ГРИГОРОВИЧ О.В.	старший науковий співробітник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, кандидат хімічних наук
ГРУЗНОВА С.В.	доцент Чернігівського національного педагогічного університету імені Т.Г. Шевченка, кандидат хімічних наук
ДОВГИЙ І.І.	завідувач кафедри Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості, кандидат хімічних наук
ДЯЧЕНКО В.Д.	декан Луганського національного університету імені Тараса Шевченка, професор, доктор хімічних наук
ЖИКОЛ О.А.	науковий співробітник науково-технічного комплексу „Інститут монокристалів” Національної академії наук України, кандидат хімічних наук
ІГНАТОВ О.В.	доцент Донецького національного університету
КАЛІНІЧЕНКО Є.О.	молодший науковий співробітник Донецького національного університету
КАНДАСКАЛОВ Д.В.	аспірант Тулузького університету, Франція (за згодою)
КОВАЛЕНКО О.О.	вчитель комунального закладу Луганський навчально-виховний комплекс: спеціалізована школа І ступеня-гімназія № 60 імені 200-річчя м. Луганська
КОЛОСОВ М.О.	доцент Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, кандидат хімічних наук
КОЛОТІЛОВ С.В.	старший науковий співробітник Інституту фізичної хімії Національної академії наук України, кандидат хімічних наук
КОМАРОВ І.В.	заступник директора Інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, професор, доктор хімічних наук
КОНДРАТОВ І.С.	молодший науковий співробітник Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України, кандидат хімічних наук
КОРСУН О.М.	молодший науковий співробітник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна
ЛИСТВАН В.В.	доцент Житомирського державного університету імені Івана Франка, кандидат хімічних наук

ЛЯПУНОВ О.Ю.	старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту імені О.В. Богатського Національної академії наук України, кандидат хімічних наук
МАНЖОС О.П.	доцент Сумського державного університету, кандидат хімічних наук
МАРТИНЮК Г. В.	доцент Рівненського державного гуманітарного університету, кандидат хімічних наук
МАЩЕНКО В. В.	доцент Національного університету кораблебудування імені адмірала С.О. Макарова, кандидат хімічних наук
МИХАЙЛЮК П.Г.	науковий співробітник Інституту органічної хімії Національної академії наук України, кандидат хімічних наук
ОСТАПЧУК Є.О.	науковий співробітник науково-виробничого підприємства ТОВ „Єнамін” (за згодою)
ПОПЕЛЬ П.П.	доцент Київського національного університету імені Тараса Шевченка, кандидат хімічних наук
ПРОЦ Д.І.	доцент Волинського національного університету імені Лесі Українки, кандидат хімічних наук
ПУНІН С.В.	науковий співробітник науково-виробничого підприємства „Укроргсинтез”
РАДЧЕНКО Д.С.	асистент Київського національного університету імені Тараса Шевченка, кандидат хімічних наук
РЕШЕТНЯК О.В.	професор Львівського національного університету імені Івана Франка, доктор хімічних наук
РЯБУХІН С.В.	докторант Київського національного університету імені Тараса Шевченка, кандидат хімічних наук
СОМОВ В.М.	доцент Волинського національного університету імені Лесі Українки
СТАРОСТА В.І.	професор Ужгородського національного університету, доктор педагогічних наук
СТЕПАНЕНКО І.О.	студент Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького
СУГАТОВ О.П.	вчитель загальноосвітньої школи І-ІІІ ступенів № 10 м. Керчі Автономної Республіки Крим
СУХОВЕЄВ В.В.	професор Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя, доктор хімічних наук
ТКАЧЕНКО А.М.	аспірант Київського національного університету імені Тараса Шевченка
УСЕНКО О.Ю.	фінансовий директор Торгового дому „Бусел”
ФЕСАК О.Ю.	виконуючий обов’язки доцента Навчально-наукового інституту імені Богдана Хмельницького
ХОРОШИЛОВ Г.Є.	доцент державного закладу „Луганський національний університет імені Тараса Шевченка”, кандидат хімічних наук

# **Теоретичні тури 49-ї Всеукраїнської олімпіади з хімії**

## **Завдання і відповіді**

### Пам'ятка учаснику олімпіади

1. На розв'язання завдань відводиться 4 години. Час закінчення туру вказується на дошці. Затримка з припиненням роботи на 5 хвилин чи більше веде до скасування результатів туру.
2. Не розкріпляйте зшиті листи з умовами та полями для відповідей!
3. По закінченні туру **особисто** здайте заповнену довідку учасника та виданий вам комплект умов і листів відповідей **куратору класу**.
4. При виконанні завдань дозволяється користуватися лише ручкою і довідковими матеріалами, виданими організаторами. Дозволяється також користуватися власними олівцями, лінійками і непрограмованими калькуляторами. Користуватися шпаргалками, мобільними телефонами, додатковими довідковими матеріалами, консультуватися з будь-якими особами, окрім кураторів класів і чергових, **заборонено**.
5. З питаннями щодо правильного розуміння змісту завдань звертайтеся до куратора, якого до класу запросить черговий.
6. Всі результати повинні бути записаними лише у **відведених для цього полях**. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється. В якості чернетки ви можете використовувати зворотній бік листів або чистий папір. Якщо вам потрібно замінити зіпсований лист відповідей, звертайтеся до чергового.
7. Повно та аргументовано відповідайте на **питання, поставлені в умові задачі**. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються. Правильна відповідь, не підкріплена логічними аргументами чи розрахунками, оцінюється лише мінімальною кількістю балів.
8. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
9. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

## Довідкові матеріали

Стала Авогадро:	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	Рівняння стану ідеального газу:	$PV = nRT$
Універсальна газова стала:	$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $= 0,08205 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	Енергія фотона:	$E = hc / \lambda$
Стала Фарадея:	$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	Вільна енергія Гіббса:	$G = H - TS$
Стала Планка:	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E_{\text{комірки}}^0$	$\square$
Швидкість світла у вакуумі:	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$	
Ноль за шкалою Цельсія:	273,15 K	Кількість електрики:	$Q = I \cdot t$
$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$ $1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$		Рівняння Арреніуса:	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$
		$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$	при 25 °C
		Кількість електрики:	$Q = I \cdot t$
		Рівняння Нернста	
Заряд електрона:	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\Pi(\text{Ox}_i)^{v_i}}{\Pi(\text{Red}_i)^{v_i}}$	
Нормальні умови (н.у.):	температура 0°C, тиск 1 атм.	Закон Бера– Бугера–Ламберта	$A = \epsilon \cdot c \cdot l$
Стандартний тиск:	1 Бар = $10^5$ Па	Інтегральна форма рівняння Клапейрона-Клаузіуса	
		$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$	
1 атм = 760 Торр = $1,01325 \cdot 10^5$ Па		Ізобара хімічної реакції	$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
		Інтегральна форма ізобари реакції	
Об'єм сфери:	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$	$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$	
Середня молярна маса повітря	29 г/моль		

## Таблиця періодичної системи елементів

1																										2									
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		58 Ce 139.91		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			
87 Fr (223)		88 Ra 226.0		89 Ac (227)		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)			



**8 клас**  
**I теоретичний тур**

**Задача 1. Мінерал**

Мінерал карбонатапатит є подвійною середньою сіллю кальцію і двох кислот – ортофосфатної та карбонатної. Масова частка кисню в мінералі становить 41,94 %.

1-1. **Виведіть формулу** карбонатапатиту.

Формула карбонатапатиту –  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ , або  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ .

1-2. **Напишіть рівняння реакції** термічного розкладу мінералу, розставте коефіцієнти.

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 = 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

1-3. **Обчисліть втрату маси** (у відсотках) мінералом в процесі його термічного розкладу.

$\Delta m = 4,27 \%$ .

**Задача 2. Газові закони**

До суміші  $\text{SO}_2$  і  $\text{CO}_2$ , співвідношення об'ємів яких становило 1:4, додали невідомий газ. Його об'єм був таким самим, що й об'єм початкової суміші. Після додавання цього газу середня молярна маса суміші зменшилася на  $10 \pm 0,2$  г/моль.

2-1. **Визначте інтервал**, в якому знаходиться значення **молярної маси** невідомого газу.

$27,61 \leq \text{молярна маса невідомого газу} \leq 28,41$  г/моль.

2-2. Наведіть **не менше двох газів**, що відповідають умові задачі.

Можливі гази – азот  $\text{N}_2$ , чадний газ  $\text{CO}$ , етилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

2-3. **Наведіть рівняння реакцій** кожного з запропонованих вами газів з  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  і вкажіть умови проведення цих реакцій.

$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$  (каталізатор Pt або інші, нагрівання; або електричний розряд);  
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  (каталізатор Pt, нагрівання, тиск);  
 $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (нагрівання);  
 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  (горіння, реакція починається при підпалюванні  $\text{CO}$ );  
 $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_6$ .

### Задача 3. Веселка

Запропонуйте послідовність хімічних перетворень, в яких беруть участь сім речовин з кольорами веселки: червоний → оранжевий → жовтий → зелений → блакитний → синій → фіалковий. Ви можете запропонувати будь-яку червону речовину для початку низки перетворень.

**Запишіть рівняння усіх реакцій з коефіцієнтами. Підкресліть забарвлені речовини.**

Для досягнення певного кольору у рівняння реакції має входити забарвлена речовина з попередньої стадії як будь-який реагент. Речовини різних кольорів не обов'язково мають містити однакові елементи.

Як відповідь (повна або часткова) зараховується лише один ланцюг перетворень, що демонструє дві та більше зміни кольорів без пропусків кольорів (наприклад, перехід "жовтий → синій" з пропуском зеленого і блакитного кольорів не зараховується взагалі). Допускається, щоб перехід до будь-якого сусіднього кольору досягався за 1 або 2 реакції.

Переходи:

3-1. червоний → оранжевий

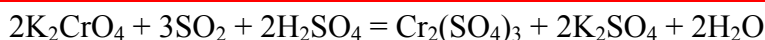


3-2. оранжевий → жовтий



В лужному середовищі біхромати перетворюються на хромати  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

3-3. жовтий → зелений

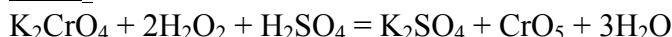
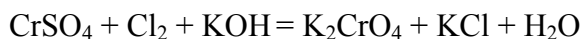


Будь-яка реакція відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  у водному розчині.

3-4. зелений → блакитний



3-5. блакитний → синій



Синій  $\text{CrO}_5$  екстрагують етером.

3-6. синій → фіалковий

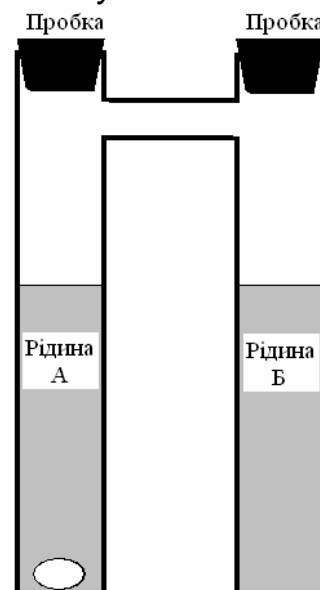


У кристалічному вигляді хромокалійні галуни мають фіолетовий колір.

#### Задача 4. Фокус

*Пам'яті Василя Валентина, знаменитого алхіміка XIV століття, присвячується.*

Факір поставив на стіл прилад, що складається з двох скляних циліндрів, з'єднаних трубкою. В лівому циліндрі міститься рідина А, у правому – рідина Б. Рівень рідин нижче трубки, що з'єднує циліндри. У лівий циліндр факір кинув білий камінець масою  $m$ , який він підібрав з землі, миттєво закрив пробку та закрив прилад чорною хусткою на декілька хвилин. Коли факір зняв хустку, камінець перемістився в правий циліндр, але тепер він знаходиться в роздробленому виді! Якщо акуратно виділити білу речовину з правого циліндру, виявиться, що її маса точно дорівнює масі камінця, який зник в лівому циліндрі.



*Підказка:* Камінець, який використав факір, складається з однієї чистої сполуки  $X$ . Якщо такий самий камінець прожарити на повітрі при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  і кинути після цього в чисту воду, утвориться розчин, який наливо в один з циліндрів. А в інший циліндр наливо розчин "духу солей" Василя Валентина, який можна отримати при взаємодії купоросного масла (масова частка  $w(\text{O}) = 65,25\%$ ) з кухонною сіллю. Кожна з рідин А і Б є водним розчином, що містить лише одну розчинену речовину (зрозуміло, в розчинах А і Б ці речовини різні).

4-1. Наведіть **формулу сполуки  $X$**  та **склад рідин** в кожному з двох циліндрів.

Купоросне масло –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Дух солей –  $\text{HCl}$ . Сполука  $X$  –  $\text{CaCO}_3$  (підходять також  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ). Рідина А – розчин  $\text{HCl}$ , рідина Б – розчин  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

4-2. **Напишіть** рівняння хімічних реакцій, описаних в умові задачі (включаючи підказку).

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ;  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ;  
 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  (при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ );  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

4-3. **Виведіть формулу**, що зв'яже мінімальну масу розчиненої речовини в рідині Б, необхідно, щоб фокус удався, з масою камінця  $m$ .

$m_{\min}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,1 \cdot m(\text{CaCO}_3) / 100,81 = 0,735 \cdot m(\text{CaCO}_3)$ .

При меншій кількості  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  відбуватиметься розчинення осаду  $\text{CaCO}_3$ :

$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

4-4. **Як зміниться** результат фокусу, якщо масу, що ви обрахували в питанні 4-3, зменшити вдвічі? Відповідь поясніть.

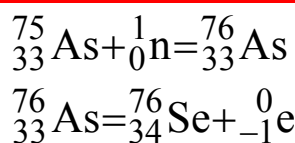
Зменшення маси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вдвічі еквівалентне збільшенню вдвічі кількості  $\text{CO}_2$ , що приведе до повного розчинення осаду (що утворюватиметься спочатку) – глядачі побачать лише циліндри з прозорими рідинами.

#### Задача 5. Детективна історія

Через 140 років після смерті Наполеона в Глазго почалося незвичайне слідство, що мало встановити, чи було Наполеона отруєно. Вели справу два лікарі – Сміт і Форшуфвуд. До них у руки потрапили кілька волосин, зрізаних з голови Наполеона через кілька годин

після його смерті. Шотландські лікарі знали: арсен поступово накопичується у волоссі, але там його міститься дуже мало, що виключає можливість застосування звичайних хімічних методів аналізу. Тоді дорогоцінні волоски, надійно заховані в алюмінієвий циліндр, помістили на декілька годин до уранового реактору. В реакторі атом  $^{75}_{33}\text{As}$  захоплює нейтрон з утворенням нукліда **X**, який після цього зазнає одностадійного  $\beta$ -розпаду. Коли волоски витягли і провели відповідні виміри, автори дослідження прийшли до висновку: в їжу Наполеона додавали отруту, а саме – сполуки арсену.

5-1. **Напишіть рівняння** згаданих в умові задачі ядерних реакцій.



Активність зразку волосся Наполеона масою 0,001 г дорівнює  $7,66 \cdot 10^8$  Бк, а активність зразка порівняння, що містить 1 мг нукліда **X** (утворюється з  $^{75}_{33}\text{As}$ ) –  $5,88 \cdot 10^{13}$  Бк. У Бекерелях (Бк) вимірюють кількість радіоактивних розпадів за 1 секунду.

5-2. **Розрахуйте** масу арсену (мг), що містився у зразку волосся Наполеона. **У скільки разів** вміст арсену у волоссі Наполеона перевищував норму 0,1мг / 100 г волосся?

Зразок волосся містив  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мг арсену. Перевищення норм в 13 разів.

5-3. **Розрахуйте** період напіврозпаду нукліда **X**.

$$\text{Період напіврозпаду } ^{76}_{33}\text{As } T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda} = \frac{0,693}{\frac{7,32 \cdot 10^{-6}}{3600}} = 26,3 \text{ години}$$

5-4. Які з наведених в таблиці радіоактивних нуклідів, що містяться у волоссі, можуть перешкодити визначенню арсену? Відповідь обґрунтуйте.

$$^{13}_7\text{N}, T_{1/2} = 10 \text{ хв.} \quad ^{24}_{11}\text{Na}, T_{1/2} = 15 \text{ хв.} \quad ^{32}_{15}\text{P}, T_{1/2} = 14,30 \text{ діб} \quad ^{35}_{16}\text{S}, T_{1/2} = 87 \text{ діб}$$

Можуть заважати нукліди з  $T_{1/2}$  меншим або порівнянним з періодом напіврозпаду нукліду арсен-76. Наприклад, це можуть бути нітроген і натрій.

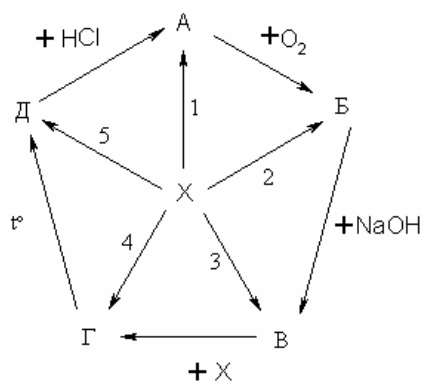
5-5. Як ви вважаєте, чи можна довіряти результатам аналізу, проведеного Смітом і Форшуфвудом, та їхнім висновкам? Відповідь поясніть.

Результати аналізу і висновки не можуть вважатися достовірними.

## Задача 6. Зірочка

Молодий алхімік Альтер досліджував хімічні властивості простої речовини **X** жовтого кольору. Його метою було створення унікального методу отримання будь-якої речовини, що містить елемент **X**, на основі п'яти сполук, які також можна було б взаємно перетворювати.

Після десятків років, проведених над розв'язанням цієї задачі, досвідченому, але вже старому алхіміку таки вдалося систематизувати свої праці у так зване «Єдине коло перетворень». Але Альтер бажав, щоб його справу було продовжено і не став розповідати своїм учням про ці сполуки, а замість цього дав їм схему, на якій були наведені взаємоперетворення та деякі відомості про ці речовини.

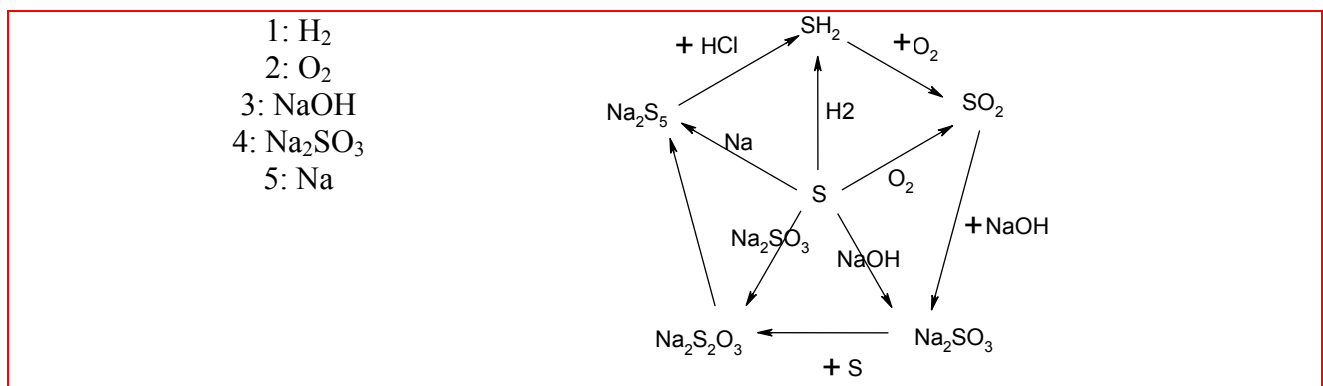


Відомо, що речовини **A**, **Б** та **Д** – бінарні. Масова частка кисню у сполучі **Б** становить 50%. Кількість атомів елемента **X** у формульній одиниці сполуки **Д** у 2,5 рази більша за кількість атомів іншого елемента, а масова частка **X** у цій сполучі становить 77,7%. Речовина **Г** є сіллю, масова частка кисню в якій дорівнює 30,36%. Кожне з перетворень 1-5 відбувається в одну стадію.

6-1. Розшифруйте речовини **X**, **A**, **Б**, **В**, **Г** та **Д**.

X: S	A: H <sub>2</sub> S	Б: SO <sub>2</sub>	В: Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Г: Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Д: Na <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
------	---------------------	--------------------	------------------------------------	--	-----------------------------------

6-2. Запропонуйте речовини для перетворень 1-5.



6-3. Напишіть рівняння всіх реакцій, про які йде мова в задачі.

$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{S} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S}$
$\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$
$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$3\text{S} + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
$4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_5 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
$\text{Na}_2\text{S}_5 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{NaCl} + 4\text{S}$	$5\text{S} + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{S}_5$

**9 клас**  
**I теоретичний тур**

**Задача 1. Казка про лепрекона**

Одного разу сонячним ранком Том Фітцпатрік побачив біля ромашкового поля маленького дідка у шкіряному капелюсі. «Ось так випадок! – Подумав він. – Та це ж лепрекон!»

– Нехай вам Бог допомагає, сусіде – сказав хлопець, звертаючись до малятка, а сам тимчасом простяг руку, щоб вхопити лепрекона. – Чи не будете Ви так ласкаві сказати, де ховаєте своє золото?

Лепрекон прикинувся переляканим:

– Нічого не поробиш! Якщо вже так вийшло, я розкажу тобі. Відміряй не менше 70 г піску, 20 г крейди, 1,2 г вугілля і трохи осаду з дна Гіркового озера, ретельно їх змішай. Пересип все в розпечену гутну піч і чекай. Будь обережний, не дихай смердючими газами, що виходять від зілля! Через деякий час додай туди дрібку кістяного борошна. Сформуй чарівну призму, ретельно охолоди. Коли на неї впаде промінь світла, з'явиться веселка, яка вкаже тобі, де заховано золото. – Сказав він і зник.

Зауважте, що кісткове борошно утворюється при прожарюванні та наступному перетиранні кісток, повітря до розтопу не надходить, а осад з дна Гіркового озера є певною неорганічною сполукою.

З'ясуйте, як лепрекон провів Тома. А допоможуть в цьому відповіді на запитання.

**При розрахунках використовуйте цілочисельні значення молярних мас атомів (для хлору – 35,5 г/моль, для купруму – 63,5 г/моль).**

**1-1. Розшифруйте** склад газової суміші, що виходить із зілля, якщо вона складається з двох газів та має запах сірників, які загоряються, а її густина за повітрям дорівнює 1,793 (н.у.).

**Наведіть** структурні формули газів.

Середня                      молярна                      маса                      суміші                      дорівнює:

$\bar{M} = 29 \cdot D_{\text{смісь}}^{\text{воздух}} = 29 \cdot 1,793 = 52 \text{ г/моль}$ . Отже, у газовій суміші міститься  $\text{CO}_2$  ( $M = 44 \text{ г/моль}$ ) і газ з молярною масою більше 52 г/моль, який має запах сірників, які загоряються, –  $\text{SO}_2$  (64 г/моль). Тоді  $\bar{M} = \sum_{i=0}^n M_i \cdot \varphi_i = 44x + 64(1 - x) = 52$ , де  $x = 0,6$ .

$\varphi^{\text{CO}_2} = 60 \%, \varphi^{\text{SO}_2} = 40 \%$ .

Структурні формули:  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ .

**1-2. Встановіть** формулу осаду з дна Гіркового озера, якщо суміш в печі після нагрівання не містила вихідних компонентів, а її маса перед додаванням кісткового борошна дорівнювала 95,6 г.

Оскільки газова суміш містила SO<sub>2</sub>, то до складу осаду з дна Гіркового озера входив сульфур. Розрахуємо кількість речовини SO<sub>2</sub> ( $n = m/M$ ):

$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2,$$

$$n^{\text{CaCO}_3} = n_1^{\text{CO}_2} = \frac{20}{100} = 0,2 \text{ моль},$$

$$\text{C} \rightarrow \text{CO}_2,$$

$$n^{\text{C}} = n_2^{\text{CO}_2} = \frac{1,2}{12} = 0,1 \text{ моль},$$

$$n^{\text{CO}_2} = n_1^{\text{CO}_2} + n_2^{\text{CO}_2} = 0,2 + 0,1 = 0,3 \text{ моль}, \text{ тоді } n^{\text{SO}_2} = 0,2 \text{ моль}.$$

Після прожарювання в печі знаходиться суміш оксидів. Знайдемо масу відомих компонентів у печі:  $n^{\text{CaCO}_3} = n^{\text{CaO}} = 0,2 \text{ моль}$ ,  $m^{\text{CaO}} = 0,2 \cdot 56 = 11,2 \text{ г}$ . Тоді на SiO<sub>2</sub> і невідомі компоненти припадає. Розрахуємо кількості речовини SiO<sub>2</sub>, виходячи з припущення, що вся маса припадає на нього:  $n(\text{SiO}_2) = 84,4/6 = 1,41(\text{моль})$ . Співвідношення кількості речовини компонентів складе  $n^{\text{CaO}} : n^{\text{SiO}_2} = 1:7,115$ . Оскільки очевидно, що мова йде про варіння скла, тоді співвідношення має відповідати цілим числам, наприклад, 1:7, 1:6 тощо. В першому випадку  $m_1^{\text{SiO}_2} = 7 \cdot 0,2 \cdot 60 = 84 \text{ г}$ , у другому –  $m_1^{\text{SiO}_2} = 6 \cdot 0,2 \cdot 60 = 72 \text{ г}$ . Різниця мас складе  $\Delta m_1 = 84,4 - 84 = 0,4 \text{ (г)}$  та  $\Delta m_2 = 84,4 - 72 = 12,4 \text{ г}$ , відповідно.

Знаходимо молярну масу невідомого компонента, виходячи з припущення, що його кількість речовини дорівнює кількості речовини SO<sub>2</sub>:

$$M_1^X = 0,4/0,2 = 2 \text{ г/моль} - \text{дуже мало, не підходить};$$

$$M_2^X = 12,4/0,2 = 62 \text{ г/моль}.$$

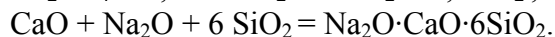
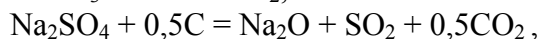
Нехай  $X = E_2O_x$ , тоді при  $x = 1, E = \text{Na}$ . Тоді осад – це натрієва сіль сульфуровмісної кислоти. З усіх компонентів вугілля могло взаємодіяти в даних умовах тільки з осадом. Складемо рівняння реакції:



Отже,  $n = 4$ . Осад з дна Гіркового озера – це *тенардит* Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Коректним є також припущення про те, що осад є деяким сульфатом (саме сульфати є природними стабільними оксигеновмісними солями сульфуру) та розрахунок після цього молярної маси атомів металу.

**1-3. Напишіть** рівняння всіх реакцій, що відбуваються при нагріванні суміші в гутній печі.



**1-4. Поясніть**, чому, коли на чарівну призму впав промінь світла, не з'явилася веселка?

Кісткове борошно Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> сприяє помутнінню скла. Помутніння відбувається внаслідок розподілу по всій масі скла дрібних кристалів фосфату. Ці кристали прозорі, але їхній показник заломлення відрізняється від показника заломлення скла. Таким чином, при проходженні променів світла крізь створену призму ми не побачимо спектру, оскільки вони будуть розсіюватися.

## Задача 2. Визначення

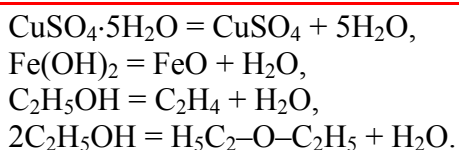
Теплові ефекти багатьох процесів з високою точністю визначаються сучасними калориметричними методами. Процеси можуть бути охарактеризовані як ендо- чи екзотермічні. Приклади процесів, що можуть відбуватися в реальній системі, наведено нижче: *адсорбція, випаровування, десорбція, сублімація, кристалізація, дегідратація, плавлення, десольватація*.

**2-1. Дайте** визначення екзо- та ендотермічних процесів.

**2-2. Дайте** визначення переліченим в умові процесам.

**2-3. Вкажіть**, які з цих процесів зазвичай належать до екзо-, а які – до ендотермічних.

**2-4. Наведіть по два приклади** реакцій дегідратації за участю неорганічних і органічних речовин.



**2-5.** Ключовими поняттями термодинаміки є система, фаза та компонент.

**2-5а.** Дайте визначення понять:

- термодинамічна система,
- відкрита система,
- замкнута система,
- ізольована система,
- фаза,
- компонент.

**2-5б.** Наведіть по одному прикладу таких систем:

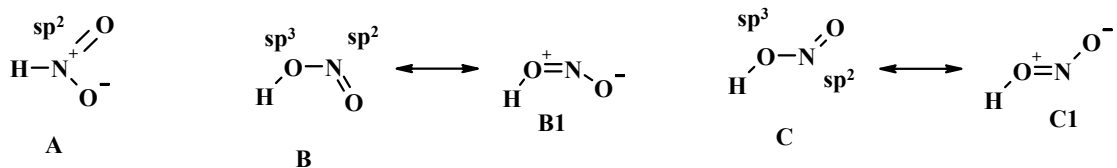
- однофазна однокомпонентна,
- трьохфазна однокомпонентна,
- двофазна двокомпонентна,
- однофазна двокомпонентна.

## Задача 3. Теплота утворення

Нітритна кислота ( $\text{HNO}_2$ ) – нестабільна та надзвичайно отруйна речовина.

**3-1. Наведіть** структурні формули усіх можливих ізомерів речовини  $\text{HNO}_2$ , вкажіть тип гібридизації некінцевих атомів, форму молекул. **Поясніть**, які саме види ізомерії притаманні наведеним вами структурам.





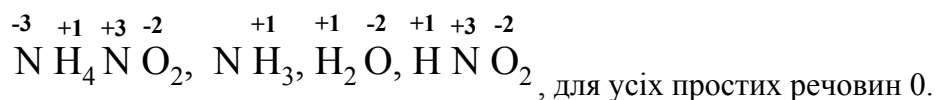
**A** та **B** (або **C**) – ізомери скелету, **B** та **C** – *S-цис*- та *S-транс*-ізомери (уповільнене обертання показано на прикладі резонансних структур **C1** та **B1**).

**3-2. Розрахуйте** стандартну ентальпію  $\Delta H^\circ$  утворення  $\text{HNO}_2$ , ґрунтуючись на таких термохімічних даних («aq» означає розчинення у надлишку води (гідратацію) або гідратовану сполуку):

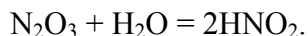
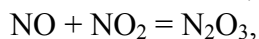
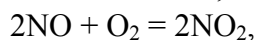
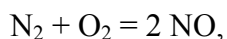
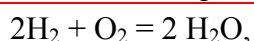


$$\Delta H^\circ(\text{HNO}_2(\text{aq})) = -\Delta H(4) + \Delta H(5) - \Delta H(1) - 0,5 \times \Delta H(3) + \Delta H(2) = 125,44 \text{ кДж/моль.}$$

**3-3. Вкажіть** ступені окиснення атомів у речовинах, зазначених у п. 3-2.



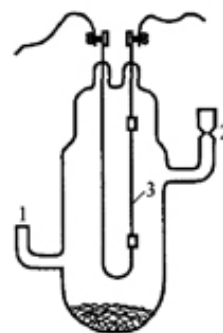
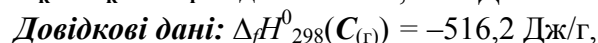
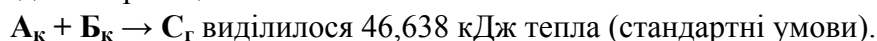
**3-4. Запропонуйте** спосіб отримання розчину нітритної кислоти, виходячи з простих речовин. Запишіть рівняння відповідних реакцій.



#### Задача 4. Транспортні реакції

Використання транспортних реакцій є дуже ефективним методом добування чистих металів. Так 8,50 г перехідного металу **A** (масова частка домішок 5-10%) піддали взаємодії з твердим активним неметалом **B** за методом ван Аркеля-де Бура (див. рис.).

В результаті нагрівання продукт реакції **C** випаровується та розкладається на розжареній спіралі на вихідні речовини. При проходженні реакції



$$\Delta_f H^0_{298}(C_{(к)}) = -386,6 \text{ кДж/моль}, S^0_{298}(C_{(г)}) = 432,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К},$$

$$S^0_{298}(C_{(к)}) = 246 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

При розрахунках використовуйте цілочисельні значення молярних мас атомів (для хлору – 35,5 г/моль, для купруму – 63,5 г/моль).

4-1. Визначте зашифровані речовини.

A – Ti, Б – I<sub>2</sub>, С – TiI<sub>4</sub>.

4-2. Визначте масову частку домішок.

8,2%.

4-3. Знайдіть температуру випаровування речовини С.

533 К (260°C).

### Задача 5. Одиссей

Римський історик Пліній Старший у своїх творах згадував про використання газу А для знищення інфекції та комах. В поемі Гомера «Одіссея» описано, як Одиссей – король Ітаки, один з героїв Троянської війни, окурявав цим газом приміщення, щоб побороти ворогів, які заволоділи його будинком і хотіли одружитися на його дружині Пенелопі, поки він подорожував.

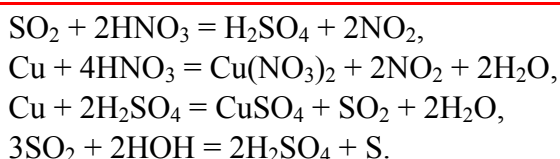
Бінарний газ А при окисненні розчином нітратної кислоти перетворюється на кислоту Б. Реакція проходить з виділенням газу В. При розчиненні деякого неактивного металу М в концентрованій кислоті Б утворюється газ А, а розчинення М в концентрованій нітратній кислоті призводить до утворення газу В. Молекули газів А та В мають однакову геометричну будову, але лише один з них здатний димеризуватися. Обидва гази розчинні в розчині луку. При взаємодії газу А з киплячою водою утворюються кислота Б та жовта тверда речовина Г. Присутність у повітрі газу А викликає кислотні дощі.

5-1. Визначте невідомі речовини А-Г та можливий метал М. Чи може М бути залізом?

Поясніть відповідь.

A – SO<sub>2</sub>, Б – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, В – NO<sub>2</sub>, Г – S, М – неактивний метал, наприклад, Cu. Метал М не може бути залізом, оскільки залізо пасивується концентрованою сульфатною кислотою.

5-2. Напишіть рівняння реакцій.



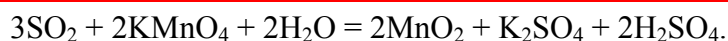
**5-3.** Який з двох газів (А чи В) здатний до димеризації? Поясніть, чому.

До димеризації здатний NO<sub>2</sub>, оскільки його молекула має неспарений електрон.

**5-4.** Поясніть, чому А є причиною кислотних дощів.

Кислотний дощ – це вид опадів із зниженим рН. Сірчистий газ при окисненні утворює SO<sub>3</sub>, що у присутності вологи дає сульфатну кислоту, яка і знижує рН.

**5-5.** Напишіть рівняння окислювально-відновної реакції газу А з KMnO<sub>4</sub> у водному розчині (середовище нейтральне):



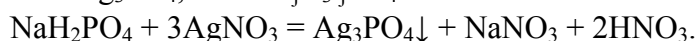
**5-6.** Напишіть рівняння взаємодії дуже розведеного розчину нітратної кислоти з металом М.



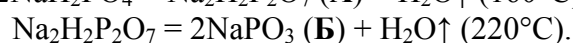
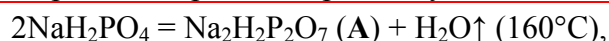
#### Задача 6. Жовтий осад

Наважку кислої солі X масою 9,60 г розчинили у дистильованій воді. При додаванні до отриманого безбарвного розчину надлишку концентрованого розчину нітрату аргентуму випав жовтий осад Y масою 33,49 г. Відомо, що X забарвлює полум'я в жовтий колір й утворює при розкладі за певної температури сіль А, яка з підвищенням температури перетворюється на сіль Б; X та Y – солі однієї кислоти.

**6-1.** Розшифруйте невідомі солі X та Y, запишіть рівняння реакції отримання Y з X.

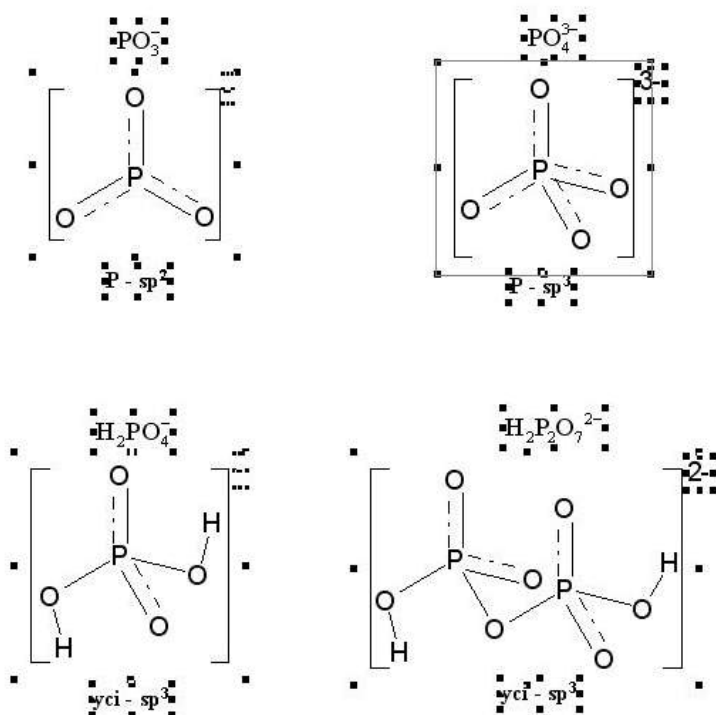


**6-2.** Запишіть рівняння реакцій термічного розкладу солей X та А.



**6-3.** Зобразіть геометрію аніонів солей А, Б, X та Y.

Вкажіть тип гібридизації некінцевих атомів в їхньому складі.



### Задача 7. Метали Ломоносова

М.В.Ломоносов вважав металом світле тіло, яке можна кувати. Таких тіл він виділив шість:

«Металл **(1)** чрез свой изрядной желтой цвет и блещущаяся светлость от прочих металлов отлично. Воздух **(1)** не может учинить никакой перемены или утраты, и высокой его цвет и светлость без всякого повреждения оставляет. В земле находится **(1)** почти всегда чистое кусками, листочками или зернышками. Уже от древних лет химики назвали **(1)** Солнцем, и дали ему тот же знак, которым Астрономы солнце назначают».

«**(2)** от **(1)** разнится больше цветом и тягостию. Цвет его толь бел, что ежели **(2)** совсем чисто и только после плавления вылито, а не полировано, то кажется оно издали бело как мел. **(2)** около десяти раз тяжелее воды, а от **(1)** почти вдвое легче. От воздуха не бывает на **(2)** ничего опричь туску весьма легкого, однако и то от влажного. От химиков называется ...».

«Металл **(3)** от воздуха нарушается и зеленью поводится. Древние люди, у которых с **(5)** скудно было, делали себе из **(3)** сабли и палаши и на войне употребляли. Металл **(3)** имеет природный красный цвет. От химиков **(3)** называется ...».

«Металл **(4)**, когда его изгибают, то слышен в нем некоторой слабой треск. Химики называют его ...».

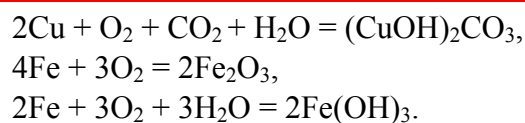
«Металл **(5)** ниже и дешевле из всех почитается: понеже оно в несравненно большем количестве находится, и на огне очень легко сгорает в темной желтоватой пепел, на воздухе скоро ржавеет. Но никоим свойством оно толь не славно, как оною силою, которую магнит камень к себе притягивает. Химики называют его ...».

«Металл **(6)** расплавивши в воду выливают, то раскакивается он с немалым шумом на мелкую дробь. Сей металл нигде больше почти не полезен, как при некоторых металлургических действиях, и в тех случаях, где дешевая, однако тяжелая материя надобна. Химики называют **(6)** ...».

**7-1. Визначте** метали за властивостями, які описує М.В.Ломоносов, якщо (4) – один з найбезпечніших важких металів.

Позначення	Метал
(1)	золото
(2)	срібло
(3)	мідь
(4)	олово
(5)	залізо
(6)	свинець

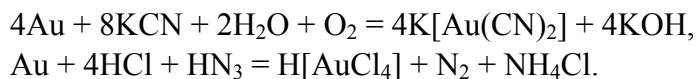
**7-2. Напишіть** рівняння хімічних перетворень, які згадуються в тексті.



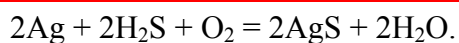
**7-3. Напишіть**, як називали метали (2)-(6) в давні часи (на місці пропусків).

Позначення	Давня назва
(2)	Місяць (Луна)
(3)	Венера
(4)	Юпітер (Юпитер)
(5)	Марс
(6)	Сатурн

**7-4. Наведіть** 2 різні реакції металу (1).



**7-5. Поясніть**, чому при тривалому зберіганні (2) тьмянішає? Наведіть рівняння реакції.



**10 клас**  
**I теоретичний тур**

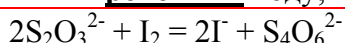
**Задача 1. OXONE**

Концерн DuPont випускає сполуку **X** під торгівельною маркою «OXONE®». Цю сполуку широко використовують як окисник в промисловості та як побутовий дезінфекційний засіб. **X** є потрійною калієвою сіллю, в якій до складу кожного з кислотних залишків входить лише один атом сульфуру. Одним з методів отримання **X** є кристалізація при охолодженні з розчину, що містить калієву сіль кислоти **A** (отримують при взаємодії еквімолярних кількостей хлорсульфонової кислоти та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), сульфат калію та сірчану кислоту в певних пропорціях. Водний розчин **X** має слабокислу реакцію.

Для аналізу зразку «OXONE®» його наважку масою 0,614 г розчинили в суміші 75,00 мл дистильованої води та 10,00 г 20%-го розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отриманий розчин розділили на дві рівні частини.

До однієї частини додали 5,000 г 25%-го розчину KI та відтитрували йод, що виділився, розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з концентрацією 0,10 моль/л, використовуючи як індикатор крохмаль. На титрування було витрачено 20,00 мл титранту.

**1.1 Запишіть** іонне рівняння взаємодії тіосульфат-іона з йодом та **розрахуйте кількість речовини** йоду, що виділилася при взаємодії розчину **X** з KI.



$$n(I_2) = 0,020 \cdot 0,1 \cdot 2 = 0,001 \text{ моль.}$$

**1.2 Розрахуйте** масу „пероксидного” оксигену в наважці **X**.



$$m(O_2^{2-}) = 2 \cdot n(I_2) \cdot M(O_2^{2-}) = 2 \cdot 0,001 \cdot 32 = 0,064 \text{ г.}$$

Додавання до другої частини розчину наважки **X** надлишку розчину Ba(OH)<sub>2</sub> привело до осадження 2,846 г білого осаду сульфату барію.

**1.3 Розрахуйте** кількість речовини сульфуру, що містилася в 0,614 г сполуки **X**.

BaSO<sub>4</sub> утворюється з «сульфуру», що входив до складу **X** та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

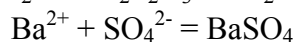
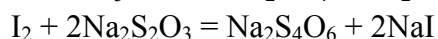
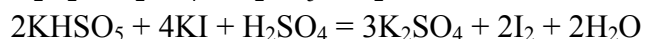
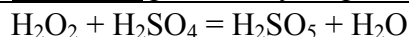
$$m(S^{+6} \text{ в } 0,614 \text{ г } X) = 32,07 \cdot (2,846/233,37 - 10 \cdot 0,2/(2 \cdot 98,09)) \cdot 2 = 0,128 \text{ г}$$

При прожарюванні такої самої наважки **X** при 1000°C на повітрі утворюється 0,435 г сполуки **C**.

**1.4 Визначте** сполуки **X**, **A** та **C**.

**C** – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **X** – K<sub>5</sub>H<sub>3</sub>S<sub>4</sub>O<sub>18</sub> або KHSO<sub>4</sub> × K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> × 2KHSO<sub>5</sub>, **A** – H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>.

**1.5 Наведіть** рівняння усіх реакцій, про які йдеться в умові.



**1.6 Скільки** «перегибів» буде спостерігатися на термогравіметричній кривій при нагріванні зразка сполуки **X** в межах 20 – 1000°C?

Три перегиби.

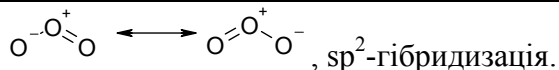
**1.7 Яку** тривіальну назву має кислота **A**?

Кислота Каро

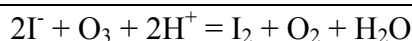
## Задача 2. Озоновий шар

Озоновий шар нашої планети є дуже важливим для існування на ній життя. Концентрація озону в атмосфері залежить від висоти над поверхнею планети і досягає максимального значення на 25-30 км.

**2.1 Зобразіть** будову молекули озону, резонансні структури та **вказіть** гібридизацію центрального атому оксигену в ній.



**2.2 Запишіть** іонне рівняння реакції, що відбувається при пропусканні озону через підкислений водний розчин KI.

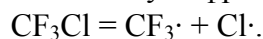


**2.3 Розрахуйте** концентрацію (г/л) озону на висоті 25 км, якщо на титрування розчину, отриманого при пропусканні 1 м<sup>3</sup> повітря з цієї висоти крізь надлишок розчину KI, пішло 35,7 мл 0,01 М розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

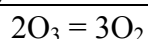
$$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$$
$$n(\text{O}_3) = n(\text{I}_2) = 0,0357 \times 0,01 / 2 = 1,785 \times 10^{-4} \text{ моля. } c(\text{O}_3) = 1,785 \times 10^{-4} \times 48 / 1000 = 8,57 \times 10^{-6} \text{ г/л.}$$

Дехто вважає, що концентрація озону в озоновому шарі завдяки техногенному впливу зменшується, і це може негативно вплинути на стан біосфери. Для того щоб розібратися в процесах, які відбуваються в озоновому шарі, вивчають вплив різноманітних органічних речовин на розклад озону.

Реактор об'ємом 1 л заповнили озоном, додали слідову кількість фреону CF<sub>3</sub>Cl і піддали дії УФ-випромінення. Під його дією молекула фреону дисоціює:

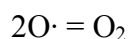
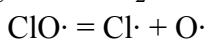
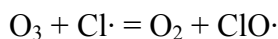


**2.4 Запишіть** рівняння розкладу озону.



**2.5** За умов, указаних в задачі, фреон є каталізатором розкладу озону. **Поясніть**, чому.

Може перебігати низка перетворень:



Радикал O· може також вступати в реакцію синтезу озону (O<sub>2</sub> + O· = O<sub>3</sub>) або "зникати" завдяки взаємодії з поверхнею реактору, а в присутності інших газів – з іншими молекулами. Кінетика розкладу озону, як правило, залежить від умов експерименту, навіть від об'єму реактору.

Вимірювали залежність тиску в реакторі від часу. Отримали такі дані (p – загальний тиск газової суміші; парціальним тиском CF<sub>3</sub>Cl можна знехтувати):

t, хв.	0	10	20	30	50	70
p, атм	1,00	1,14	1,24	1,31	1,40	1,45

**2.6 Визначте** порядок реакції розкладу озону (розрахунковим або графічним методом).

**Розрахуйте** константу швидкості реакції.

Перший порядок.  $k = 0,032 \text{ хв}^{-1}$ .

### Задача 3. Реакції розкладу

Речовина **A**, що є сильним флуоруючим агентом, вперше була отримана розчиненням металу **X** в бінарній рідині **C** (масова частка флуору 41,64%). При нагріванні вище 500 °С **A** розкладається з утворенням **X** та газу (за н.у.) **D**.

Речовину **B** можна отримати термічним розкладом двох солей **M** і **L** (відношення молярних мас становить 1,207), що містять однаковий аніон. При нагріванні **M**, окрім речовини **B**, утворюється еквімолярна суміш газів **D** та **R**. При цьому зменшення маси сухого залишку складає 29,47 %. Сіль **L** здатна розкладатися з утворенням речовини **B** та газів (за н.у.) **D** і **T**.

Сполуки **A** і **B** мають однаковий якісний склад, відношення їх молярних мас складає 0,87, а молекула речовини **B** містить на 18 електронів більше від молекули **A**

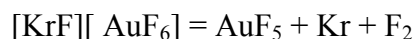
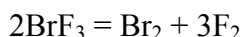
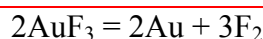
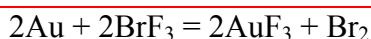
#### 3.1 Розшифруйте речовини, позначені літерами.

Метал **X** – **Au**, **A** – **AuF<sub>3</sub>** **D** – **F<sub>2</sub>**, **B** – **AuF<sub>5</sub>**, **C** – **BrF<sub>3</sub>**.

**R** – **Kr**, **M** – **[KrF][AuF<sub>6</sub>]**

**T** – **O<sub>2</sub>**, **L** – **[O<sub>2</sub>][AuF<sub>6</sub>]**

#### 3.2 Запишіть рівняння всіх згаданих реакцій.



#### 3.3 Наведіть розподіл електронів по молекулярних орбіталях катіону солі **L**. Визначте його магнітні властивості та кратність зв'язку.

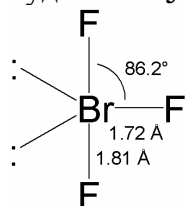
Розподіл електронів по МО  $\text{O}_2^+$ :  $(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2 (\pi^* 2p_y)^1$

кратність  $(8-3)/2 = 2,5$

Парамагнітний іон.

#### 3.4 Визначте тип гібридизації центрального атома та наведіть геометричну форму молекули рідини **C**.

Будова **BrF<sub>3</sub>**: Т-подібна молекула.  $sp^3d$  – гібридизація.



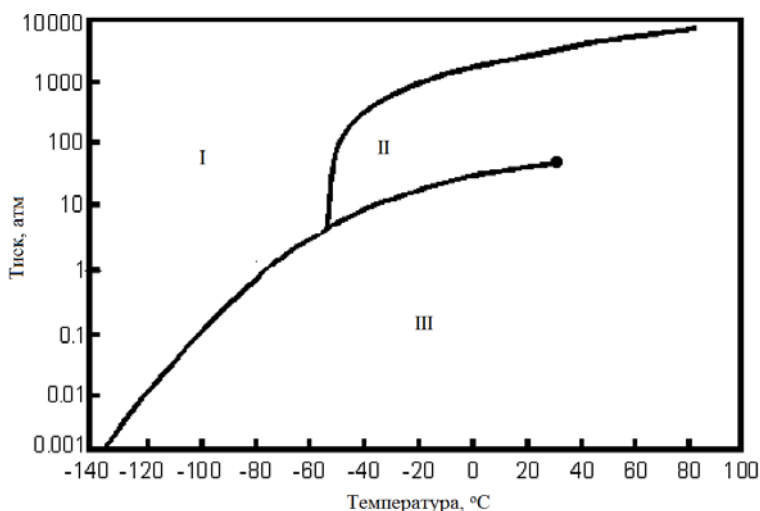
#### 3.5 В яких ще рідинах/сумішах здатний розчинятися метал **X**? Наведіть три рівняння відповідних реакцій.





#### Задача 4. Фазова діаграма

На рисунку зображено класичну фазову діаграму для  $\text{CO}_2$ . Ґрунтуючись на даних, наведених на рисунку, дайте відповіді на такі питання.



**4.1 Зробіть** віднесення між агрегатним станом  $\text{CO}_2$  та зоною діаграми.

I – твердий; II – рідкий; III – газоподібний.

**4.2 В яких** агрегатних станах може існувати  $\text{CO}_2$  при тиску 1 атм?

Твердий та газоподібний

**4.3 Оцініть** мінімальне значення тиску, при якому вуглекислий газ переходить у рідкий стан при  $-40^\circ\text{C}$ .

8 атм.

**4.4 Вкажіть**, в якому фазовому стані знаходиться  $\text{CO}_2$  при тиску 100 атм та  $-20^\circ\text{C}$ ?

Рідкий.

**4.5 Оцініть**, мінімальну температуру, вище якої стає неможливо конденсувати вуглекислий газ у рідкий стан (критичну температуру).

$> 30^\circ\text{C}$

**4.6 Визначте** максимальну температуру існування «сухого льоду» (твердого  $\text{CO}_2$ ) за тиску 1 атм.

$-75^\circ\text{C}$

**4.7 Оцініть**, який мінімальний тиск має витримувати вуглекислотний вогнегасник для безпечного зберігання за температури 293 K?

55 атм

**4.8 Визначте** температуру та тиск потрійної точки  $\text{CO}_2$ .

$T_{\text{потр}} \approx -57^\circ\text{C}$ .

$p_{\text{потр}} \approx 5 \text{ атм}$ .

Тиск насиченої пари етанолу при  $60^\circ\text{C}$  складає 46,7 кПа. Теплоту випаровування етанолу в широкому інтервалі температур є сталою й дорівнює 862 Дж/г.

**4.9 Встановіть** температуру кипіння етанолу при 101,3 кПа.

$T_{\text{к}} = 352 \text{ K}$ .

### Задача 5. pH

Одні з найуживаніших основ в органічній хімії – це гідрид натрію (NaH) та поташ ( $K_2CO_3$ ). Після проведення хімічних реакцій їх надлишок, зазвичай, “гасять” водою або хлоридом амонію. Хлорид амонію додають для того, щоб понизити pH розчину, в якому з продуктом реакції можуть відбуватися побічні процеси.

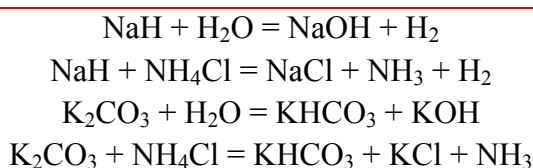
Розчинність хлориду амонію при 20 °C складає 29,4 г на 100 г води. Для аміаку  $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$ .

**5.1 Розрахуйте** молярну концентрацію та pH насиченого при 20 °C водного розчину хлориду амонію.

5,5 моль/л.

pH = 4,26.

**5.2 Запишіть** рівняння реакцій взаємодії поташу та гідриду натрію з водою та з водним розчином хлориду амонію.



**5.3 Розрахуйте** молярну концентрацію та pH розчину, що утвориться при розчиненні в 100 мл води 0,24 г NaH.

pH = 13.

**5.4 Розрахуйте** молярну концентрацію та pH розчину, що утворився при розчиненні в 100 мл води 1,38 г поташу.

Для довідки:

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-) = 4,47 \times 10^{-7},$$

$$K_{a2}(\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}) = 4,79 \times 10^{-11}.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,34 = 11,66.$$

При проведенні реакцій з кислотним каталізом надлишок кислоти після реакції нейтралізують розчинами основ.

**5.5 Розташуйте** 0,1 М розчини NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  у порядку збільшення їх pH.

Відповідь **підтвердить** розрахунком.

$\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3$

### Задача 6. Гомологія

Як правило, у шкільній програмі особливу увагу приділяють лише найпростішим представникам вуглеводнів – алканам, алкенам, алкінам, алкадієнам. Проте існує низка класів органічних сполук, що мають надзвичайно високу промислову цінність.

**6.1 Запишіть** формулу гомологічного ряду (у вигляді  $C_nH_{2n-x}$ ) для таких класів вуглеводнів:

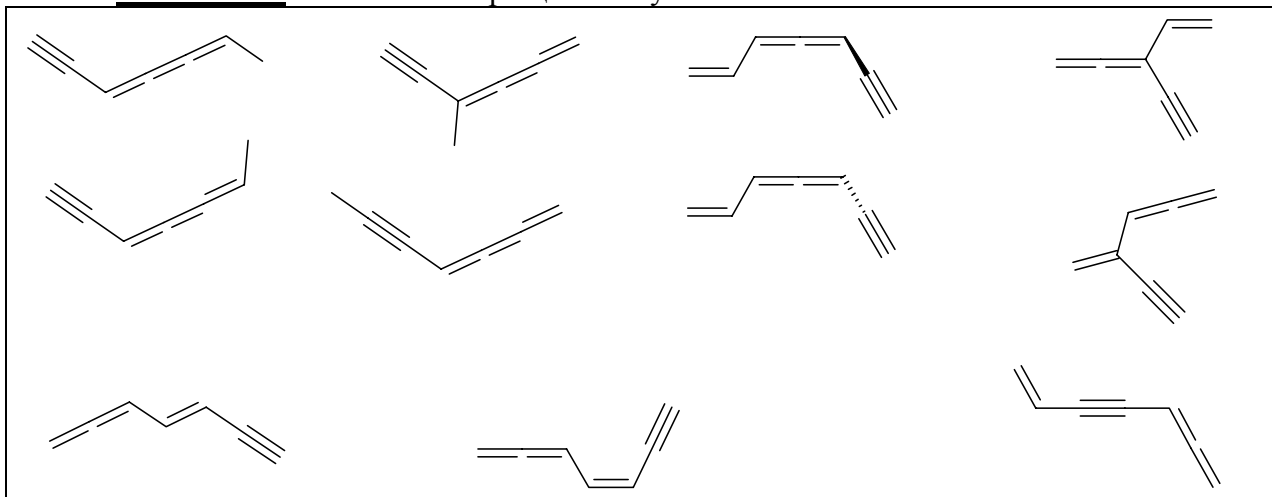
Біцикло-триєни $C_nH_{2n-8}$	Цикло-тетраєн-моноіни $C_nH_{2n-12}$	Трицикло-диіни $C_nH_{2n-12}$	Дієн-тетраіни $C_nH_{2n-18}$
Пентаіни $C_nH_{2n-18}$	Біцикло-моноєн-диіни $C_nH_{2n-12}$	Цикло-моноєн-триіни $C_nH_{2n-14}$	Тетрацикло-моноіни $C_nH_{2n-10}$

**6.2 Які** з перелічених класів сполук є ізомерними?

Ізомерними між собою три класи загальної формули  $C_nH_{2n-12}$  та два класи –  $C_nH_{2n-18}$ .

Вуглеводень  $C_7H_6$  належить до класу триєн-моноінів.

**6.3 Намалуйте** можливі ізомери цієї сполуки:



Вуглеводень  $X$  складу  $C_{31}H_{52}$  має один потріпний зв'язок. При цьому 1 моль  $X$  приєднує 3 моль бром у розчині.

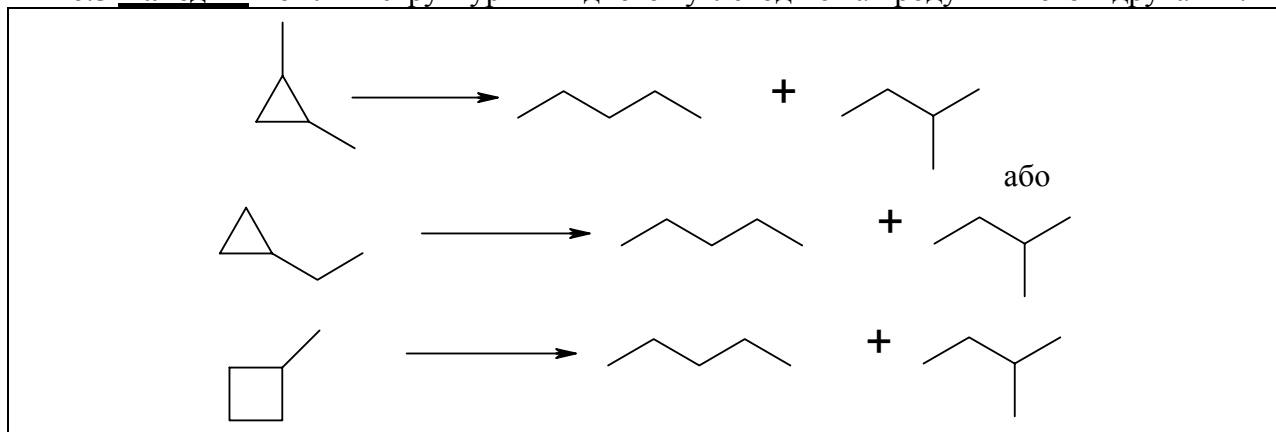
**6.4 Визначте** кількість циклів у молекулі даної речовини. До якого класу сполук вона належить?

За рахунок потріпного зв'язку приєднується 2 моль бром, ще 1 моль бром приєднується по подвійному зв'язку. Вуглеводню  $X$  не вистачає 12 атомів гідрогену до брутто-формули відповідного насиченого вуглеводню. 6 атомів, фактично, втрачаються за рахунок потріпного та подвійного зв'язку. Ще 6 атомів відповідають трьом циклам у структурі молекули.

Даний вуглеводень належить до класу **трицикло-моноєн-моноінів**.

При вичерпному гідруванні вуглеводню складу  $C_5H_{10}$  в присутності каталізатора (Pd) утворилися дві ізомерні сполуки.

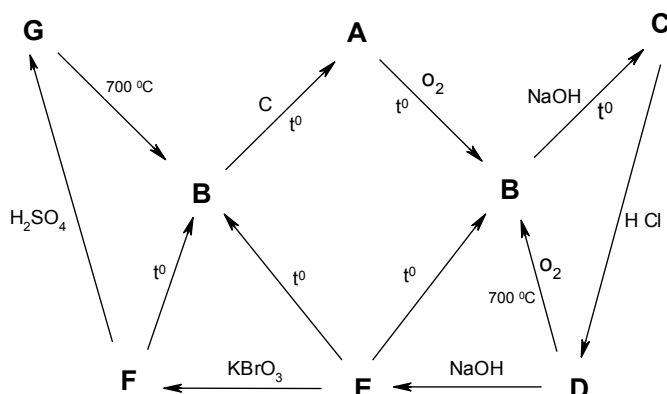
**6.5 Наведіть** можливі структури вихідного вуглеводню та продуктів його гідрування.



**11 клас**  
**I теоретичний тур**

**Задача 1. Мідний диявол**

У XVIII столітті гірники в пошуках міді час від часу знаходили руду, що містила деякий мінерал червоного кольору. Однак спроби добути з неї мідь щоразу закінчувалися розчаруванням. Замість міді вдалося добути лише невідомий тоді метал **A**. За це мінерал прозвали «мідним дияволом». Нижче наведено схему перетворень сполук металу **A**. Відомо, що втрата маси **E** при нагріванні становить 19,44%, а речовини **E** та **F** мають майже однакові молярні маси.



**1-1. Розшифруйте** речовини **A-G** та **напишіть** рівняння відповідних реакцій

<b>A</b> <b>Ni</b>	<b>B</b> <b>NiO</b>	<b>C</b> <b>Na<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub></b>	<b>D</b> <b>NiCl<sub>2</sub></b>	<b>E</b> <b>Ni(OH)<sub>2</sub></b>	<b>F</b> <b>NiO(OH)</b>	<b>G</b> <b>NiSO<sub>4</sub></b>
-----------------------	------------------------	--	-------------------------------------	---------------------------------------	----------------------------	-------------------------------------

Рівняння реакцій:	
A→B	2Ni + O <sub>2</sub> = 2NiO
B→C	NiO + 2NaOH = Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
C→D	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> + 4HCl = 2NaCl + NiCl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
D→B	2NiCl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = 2NiO + 2Cl <sub>2</sub>
D→E	NiCl <sub>2</sub> + 2NaOH = Ni(OH) <sub>2</sub> + 2NaCl
E→B	Ni(OH) <sub>2</sub> = NiO + H <sub>2</sub> O
E→F	6Ni(OH) <sub>2</sub> + KBrO <sub>3</sub> = 6NiO(OH) + KBr + 3H <sub>2</sub> O
F→B	4NiO(OH) = 4NiO + 2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>
F→G	4NiO(OH) + 4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 4NiSO <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O
G→B	2NiSO <sub>4</sub> = 2NiO + 2SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
B→A	NiO + C = Ni + CO

**1-2. Встановіть** формулу «мідного дияволу», якщо відомо, що масова частка металу **A** в ньому складає 43,93%, а формульна одиниця містить лише метал **A** та деякий неметал у мольному відношенні 1:1.

Нехай молярна маса невідомого неметалу в «мідному дияволі» буде  $x$ . Тоді

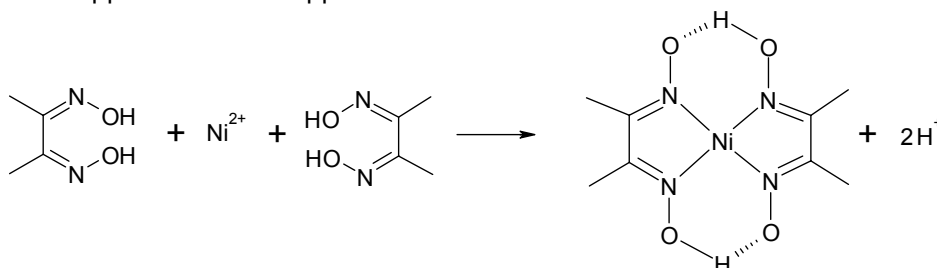
$$\frac{58,69}{58,69 + x} = 0,4393, \text{ звідки } x = 74,91 \text{ (г/моль), неметал – арсен.}$$

Формула мінералу **NiAs**.

**1-3.** Який органічний реагент застосовують в аналітичній хімії для виявлення та гравіметричного визначення катіонів металу А? Напишіть рівняння реакції взаємодії цього реагенту з іонами металу А та графічну формулу забарвленого комплексного продукту цієї реакції.

Реагент – диметилглюксим.

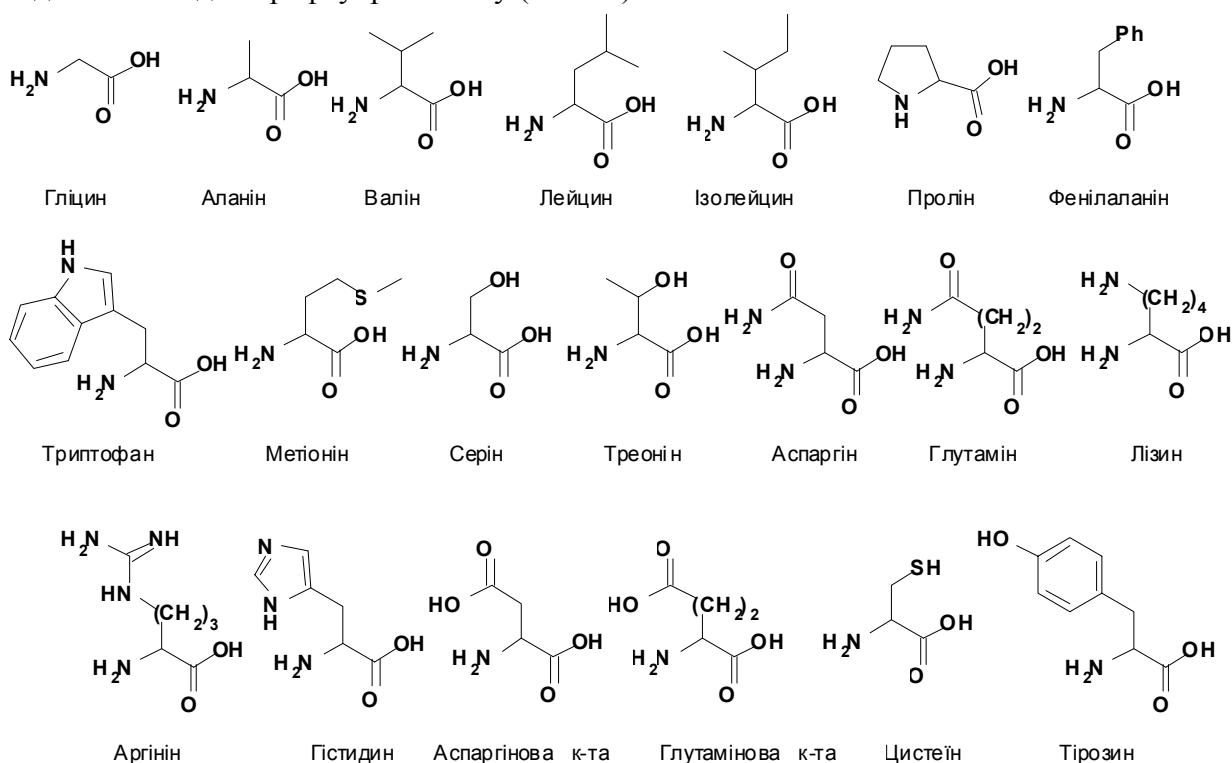
Взаємодія іонів  $\text{Ni}^{2+}$  з диметилглюксимом:



## Задача 2. Амінокислоти

Синтетичний гексапептид **X** – представник класу антимікробних пептидів. Він здатний ефективно руйнувати клітини мікробів і потенційно може стати вирішенням проблеми звикання мікробів до антибіотиків.

Для аналізу пептиду **X** можна застосувати стандартні методи з'ясування послідовності амінокислот в білках. Вони включають в себе повний гідроліз, частковий гідроліз за допомогою трипсину (гідролізує пептидний зв'язок, що утворює карбоксильна група лізину або аргініну) або хімотрипсину (гідролізує пептидний зв'язок, що утворює карбоксильна група ароматичних амінокислот, зокрема, триптофану) та мічення N-кінцевої амінокислоти за допомогою динітрофлуоробензену (DNP-F).



N-кінець (кінець пептиду, що містить «вільну» аміногрупу, тобто таку, що не утворює пептидного зв'язку) записується зліва, а С-кінець (кінець пептиду, що містить «вільну» карбоксильну групу) – справа.

**2-1. Запишіть** всі можливі ізомери трипептидів, що утворюють між собою два залишки L-аланіну (Ala) та L-лізину (Lys). **Залишки амінокислот позначайте трьома літерами, вкажіть кінцеві групи.**

- 1) H-Ala-Ala-Lys-OH
- 2) H-Ala-Lys-Ala-OH
- 3) H-Lys-Ala-Ala-OH

**2-2. Наведіть** список продуктів, що утворяться при реакції трьох пептидів, вказаних у пункті 2-1, з DNP-F та наступному повному гідролізі продукту.

- 1) DNP-Ala + Ala +  $\omega$ -DNP-Lys\*
  - 2) DNP-Ala + Ala +  $\omega$ -DNP-Lys
  - 3)  $\alpha,\omega$ -ди-DNP-Lys + 2 Ala
- \*лізін може утворювати DNP похідну за  $\alpha$ - та/або  $\omega$ - аміногрупою

**2-3. За яким механізмом** взаємодіє DNP-F з амінокислотами?

Взаємодія DNP-F з амінокислотами відбувається за механізмом нуклеофільного ароматичного заміщення –  $S_NAr$ .

Відомо, що при повному гідролізі пептиду **X** утворюються амінокислоти аргінін (Arg), триптофан (Trp) та фенілаланін (Phe) у мольному співвідношенні 3:2:1, а у мас-спектрі пептид **X** дає молекулярний іон з  $m/e = 988,15$ . Якщо **X** обробити перед повним гідролізом DNP-F, то в результаті не утвориться міченої DNP-F амінокислоти.

**2-4. Поясніть** чому?

$M(\text{Arg}) = 174,2$  г/моль;  $M(\text{Trp}) = 204,23$  г/моль;  $M(\text{Phe}) = 165,19$  г/моль.

Сума 3 Arg + 2 Trp + 1 Phe дає значення молярної маси 1096,25 г/моль, різниця з масою молекулярного іону складає 108, що відповідає 6 молекулам води, які відщеплюються при утворенні пептидних зв'язків. Оскільки гексапептид має 6 пептидних зв'язків, то він, очевидно, є **циклічним**. Це підтверджується його інертністю по відношенню до DNP-F, бо він не містить вільної аміногрупи.

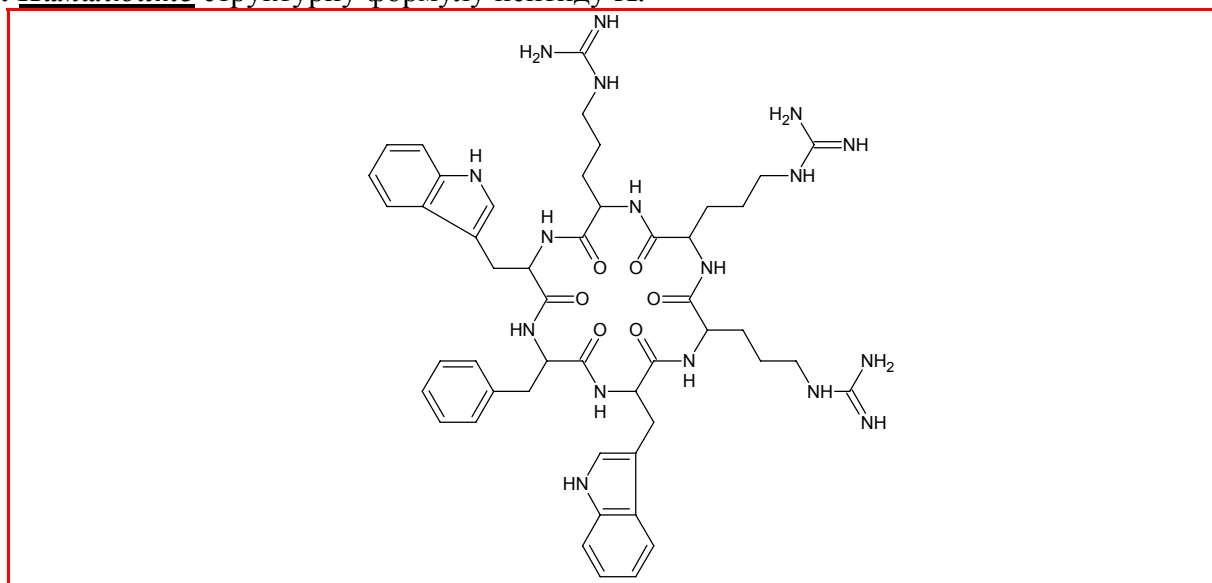
Якщо розщепити **X** трипсином, утворені продукти обробити DNP-F, а потім повністю прогідролізувати, то в результаті буде одержано DNP-Trp, Phe, Trp, DNP-Arg та Arg у мольному співвідношенні 1:1:1:2:1. Якщо ж вчинити аналогічно з хімотрипсином, то утворяться DNP-Arg, Arg, DNP-Phe та Trp у співвідношенні 1:2:1:2.

**2-5. Наведіть** первинну структуру **X** (залишки амінокислот позначайте трьома літерами).

З даних про розщеплення трипсином випливає наявність фрагментів Arg-Trp та двох фрагментів Arg-Arg. Така комбінація можлива лише при наявності в **X** фрагменту Arg-Arg-Arg-Trp. З даних хімотрипсинового розщеплення робимо висновок про наявність в молекулі **X** фрагментів Trp-Arg та Trp-Phe. Оскільки пептид циклічний і

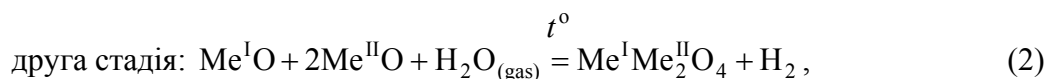
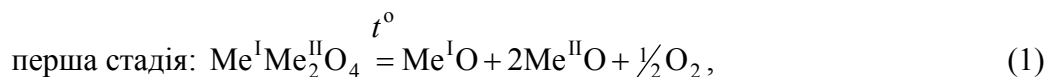
містить всього три залишки Arg, то зрозуміло, що його структура – cyclo-(Trp–Arg–Arg–Arg–Trp–Phe).

2-6. Намалюйте структурну формулу пептиду X.



### Задача 3. Воднева енергетика

Отримання водню в промислових кількостях є однією з центральних проблем водневої енергетики. Найдешевшим промисловим методом його отримання є конверсія метану, яка має ряд суттєвих недоліків, пов'язаних, насамперед, з великими викидами парникових газів в атмосферу. Отримання водню електролізом води можна розглядати як екологічно чистий процес, але він має дуже низький коефіцієнт корисної дії; отримання водню прямим термолізом води є надто енергетично затратним. У 2011 році міністерство енергетики США визнало найперспективнішим метод, розроблений дослідницькою групою під керівництвом проф. Алана Веймера в університеті Колорадо, який ґрунтується на таких реакціях:



де  $\text{Me}^{\text{I}}$  та  $\text{Me}^{\text{II}}$  – це Fe, Co, Ni в різних комбінаціях, причому  $\text{Me}^{\text{I}}$  та  $\text{Me}^{\text{II}}$  можуть бути одним й тим самим металом.

Нагрівання на першій стадії проводять за допомогою системи дзеркал, що концентрує сонячне випромінювання, завдяки чому температура в реакторі може досягати 1500°C (економічно доцільною межею для першої стадії при розрахунках можна вважати 1700 K)

Вам пропонується зробити термодинамічну оцінку процесів отримання водню із застосуванням  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та обрати з них більш оптимальний, використовуючи таблицю термодинамічних даних. Оцінку слід робити в наближенні, що ентальпія та ентропія процесу не залежать від температури і дорівнюють своїм стандартним значенням при 298 K.



Речовина	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(К моль)	Речовина	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/(К моль)
FeO	-264,8	60,7	H <sub>2</sub> O <sub>(gas)</sub>	-241,8	188,7
CoO	-238,9	52,7	H <sub>2</sub>	0	130,5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-887,0	102,9	O <sub>2</sub>	0	205,0
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1087,4	134,7			

**3-1. Виведіть рівняння**, що описують залежність  $\Delta_r G_T^0$  реакції (1) а) для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та б) для CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**3-1-а**  $\text{Co}_3\text{O}_4 = 3 \text{CoO} + 1/2 \text{O}_2$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 ;$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 3\Delta_f H_{298}^0(\text{CoO}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{Co}_3\text{O}_4) = 170,3 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 3S_{298}^0(\text{CoO}) + 1/2 S_{298}^0(\text{O}_2) - S_{298}^0(\text{Co}_3\text{O}_4) = 157,7 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G_T^0 = 170\,300 - 157,7T.$$

**3-1-б**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = \text{CoO} + 2 \text{FeO} + 1/2 \text{O}_2$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{CoO}) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{FeO}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CoFe}_2\text{O}_4) = 318,9 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{CoO}) + 2S_{298}^0(\text{FeO}) + 1/2 S_{298}^0(\text{O}_2) - S_{298}^0(\text{CoFe}_2\text{O}_4) = 141,9 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G_T^0 = 318\,900 - 141,9T.$$

**3.2.** Визначте, за яких температур для першої стадії процесу Веймера  $\Delta_r G_T^0$  дорівнюватиме нулю для а) для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та б) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**3-2-а**

$$\Delta_r G_T^0 = 170\,300 - 157,7T = 0; \quad T \approx 1080 \text{ К.}$$

**3-2-б**

$$\Delta_r G_T^0 = 318\,900 - 141,9T = 0; \quad T \approx 2247 \text{ К.}$$

Температура, за якої починається спонтанний розклад Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, за стандартного тиску значно нижче, ніж для CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**3-3. Оцініть**, під яким тиском слід видаляти кисень з реактора за умови проведення процесу при 1700 К. Поясніть, яку з речовин більш доцільно використовувати для проведення першої стадії з точки зору економічної ефективності.

$$1) \quad \Delta_r G_T^0 = -RT \ln K ; \quad K = \left( \frac{P(\text{O}_2)}{P_{\text{станд}}} \right)^{1/2} ; \quad P(\text{O}_2) = K^2 \cdot P_{\text{станд}} .$$

2) а)  $\text{Co}_3\text{O}_4 : \Delta_r G_{1700}^0 = -97\,790 \text{ Дж} < 0;$

Це означає, що при будь-якому тиску кисню в межах практично можливих  $\text{Co}_3\text{O}_4$  повністю перетворився на  $\text{CoO}$  при 1700 К.

б)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 : \Delta_r G_{1700}^0 = 77\,670 \text{ Дж};$

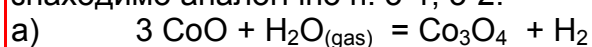
$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -5,50; \quad K = 0,0041; \quad P(\text{O}_2) = K^2 \cdot P_{\text{станд}} = 1,70 \text{ Па}.$$

Щоб  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  повністю розклався при цій температурі, тиск кисню в камері повинен бути нижчим за 1,7 Па.

Висновок: з розгляду першої стадії більш доцільним є використання  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , оскільки він повністю розкладається при температурах, значно нижчих за економічно доцільну, а також значно повніше, ніж  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Як наслідок, на цьому етапі не потрібно створювати високий вакуум усередині реакційної камери.

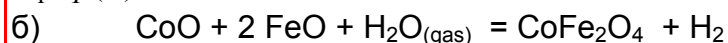
**3-4. Визначте температури**, за яких константи рівноваги  $K$  другої стадії дорівнюють 1 а) для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та б) для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (вміст водню в реакційній суміші при такому значенні константи є достатнім, щоб його отримання було економічно обґрунтованим).

Якщо  $K(\text{II})=1$ , це означає, що  $\Delta_r G_T^0(\text{II}) = -RT \ln K = 0$ . Величини  $\Delta_r G_T^0(\text{II})$  знаходимо аналогічно п. 3-1, 3-2.



$$\Delta_r H_{298}^0 = 71,5 \text{ кДж}; \quad \Delta_r S_{298}^0 = -113,4 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G_T^0(\text{II}) = 71\,500 + 113,4 T > 0 \text{ завжди.}$$



$$\Delta_r H_{298}^0 = -77,1 \text{ кДж}; \quad \Delta_r S_{298}^0 = -97,6 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G_T^0(\text{II}) = -77\,100 + 97,6 T = 0; \quad T \approx 790 \text{ К}.$$

**3-5. Поясніть**, в який бік зміщується стан рівноваги для другої стадії із підвищенням температури а) для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та б) для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ?

Реакція а) ендотермічна, тому рівновага в ній зміщується із підвищенням температури в бік утворення продуктів (у відповідності із принципом Ле-Шательє); реакція б) екзотермічна, тому при підвищенні температури рівновага в ній зміщується в бік утворення реагентів.

**3-6. Чи доцільно** використовувати оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для отримання водню? Відповідь аргументуйте.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  недоцільно використовувати для отримання водню, тому що при температурі близько 800 К (коли водень в достатніх кількостях можна отримати із використанням  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )  $\Delta_r G_{800}^0(\text{II}) = 162,2 \text{ кДж}$ , а відповідна

$$K(\text{II}) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,5 \cdot 10^{-11}, \text{ тобто кількість водню близька до } 0 \text{ за будь-яких}$$

практично можливих тисків водяної пари в реакторі.

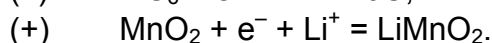
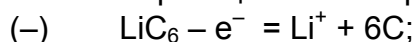
#### Задача 4. Літій-іонний акумулятор

У 1990 році компанії Sony і Moli повідомили про створення комерційно вигідних літій-іонних елементів живлення на основі електродів з нафтового коксу та  $\text{LiCoO}_2$ .

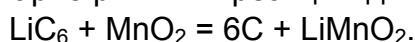
Анод сучасних літій-іонних акумуляторів (ЛІА) в зарядженому стані є сполукою включення графіту з ідеальним складом  $\text{LiC}_6$ , в якій простір між шарами карбону заповнений літієм. В якості робочого матеріалу катода використовують  $\text{MnO}_2$ . Міжелектродний простір ЛІА заповнюють розчином літієвої солі ( $\text{LiPF}_6$  або  $\text{LiClO}_4$ ) в суміші апротонних розчинників, один з яких має високу діелектричну проникність і значний дипольний момент молекул.

**4-1. Наведіть рівняння напівреакцій** для процесів, що відбуваються на електродах під час розрядки ЛІА, та **сумарне рівняння реакції** при розряді, якщо ці процеси є одноелектронними.

Рівняння напівреакцій на електродах під час розрядки ЛІА:

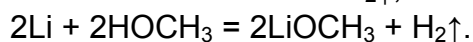
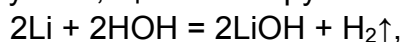


Сумарне рівняння реакції під час розрядки ЛІА:



**4-2. Поясніть**, чому в ЛІА застосовуються лише апротонні розчинники, **наведіть відповідні рівняння реакцій**.

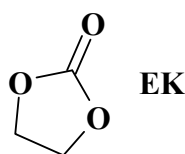
Застосування неводних розчинників пояснюється можливістю взаємодії  $\text{LiC}_6$  зі сполуками, що містять рухливий атом гідрогену:



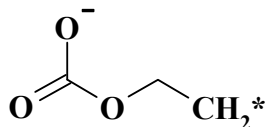
**4-3. Для чого необхідно використовувати** високополярний компонент у суміші розчинників для електроліту?

Необхідність у високополярному компоненті суміші обумовлена його високою сольватуючою спроможністю по відношенню до катіону літію, що забезпечує високу розчинність і малу асоціацію літієвих солей.

Суміші на основі етиленкарбонату (ЕК) належать до найбільш розповсюджених систем розчинників.



Одним зі шляхів псування акумуляторів з часом є електрохімічна деградація електроліту. Відомо, що першою ланкою відновного розкладу ЕК є утворення аніон-радикалу, який зазнає подальших перетворень. Структура аніон-радикалу є такою:



Серед основних продуктів розкладу ЕК в присутності електроліту можна виділити солі **A**, **B** і **C**, в яких масові частки літію становлять 7,305%, 8,570% і 18,780%, відповідно.

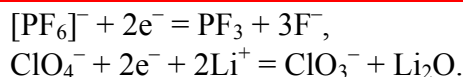
Солі **A** і **B** є продуктами одно-, а **C** – двоелектронного відновлення ЕК, кожна з солей містить два атоми літію у формульній одиниці.

**4-4. Встановіть** склад солей та **наведіть** будову аніонів **A**, **B** і **C**.

Склад солей:	$A = ((CH_2)_2OCO_2)_2Li_2$	$B = (CH_2OCO_2)_2Li_2$	$C = Li_2CO_3$
Структура аніонів:	<p>A =</p>	<p>B =</p>	<p>C =</p>

Під час розрядки ЛІА на катоді також відбуваються побічні процеси, в яких можуть брати участь і аніони розчиненої солі: гексафторофосфат ( $PF_6^-$ ) або перхлорат ( $ClO_4^-$ ).

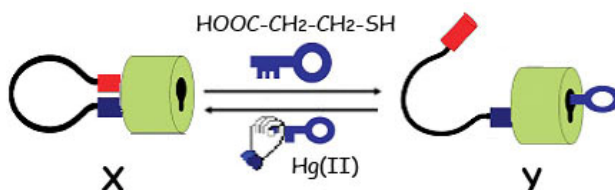
**4-5.** Наведіть по одному рівнянню електрохімічних реакцій, які можуть відбуватися при розкладі на катоді гексафторофосфат- та перхлорат- аніонів.



### Задача 5. Замок

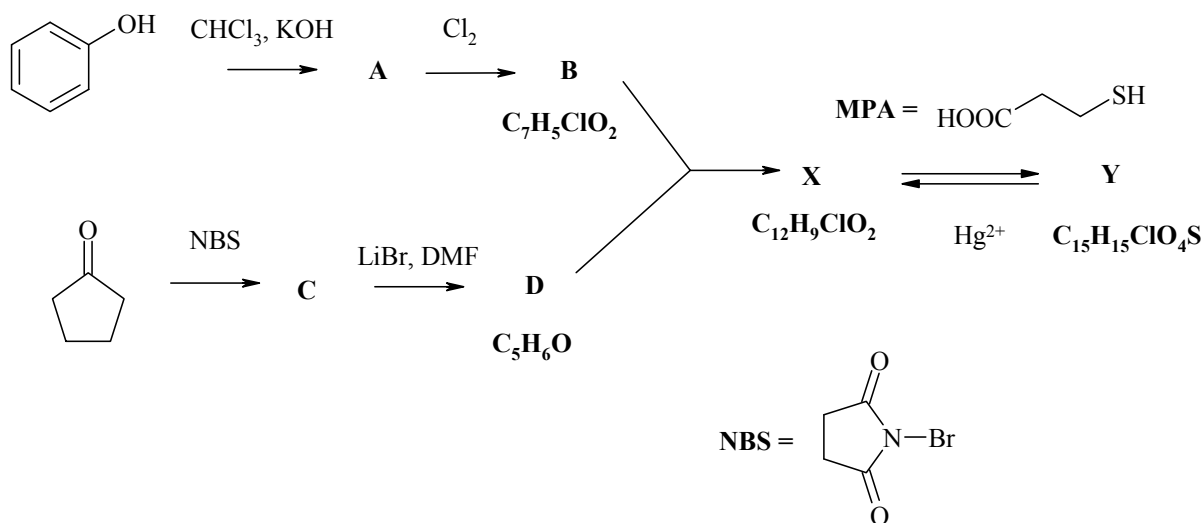
Останнім часом зростає інтерес до синтезу пристроїв молекулярного рівня, що мають властивості сенсорів. Особливо важливими є сенсори для детектування сульфуровмісних амінокислот та пептидів, які відіграють важливу роль у фізіологічних процесах.

У 2010 році група китайських хіміків розробила молекулу-пристрій **X** “ON-OFF-ON”. Для молекули **X** меркаптопропіонова кислота (**МРА**) виступає ключем, що розмикає один з циклів



(утворюється **Y**). А іон  $\text{Hg}^{2+}$  забирає цей ключ, що приводить до замикання циклу й утворення **X** (див. малюнок).

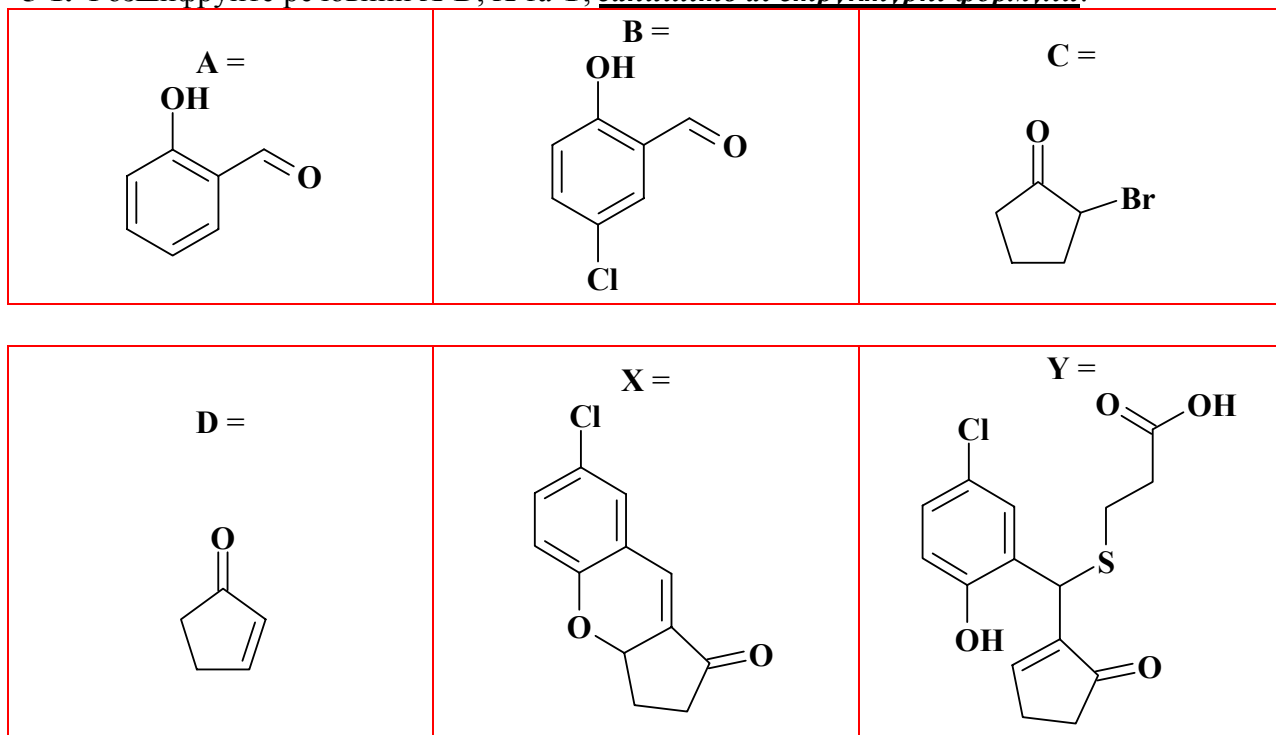
Нижче наведена схема синтезу **X**:



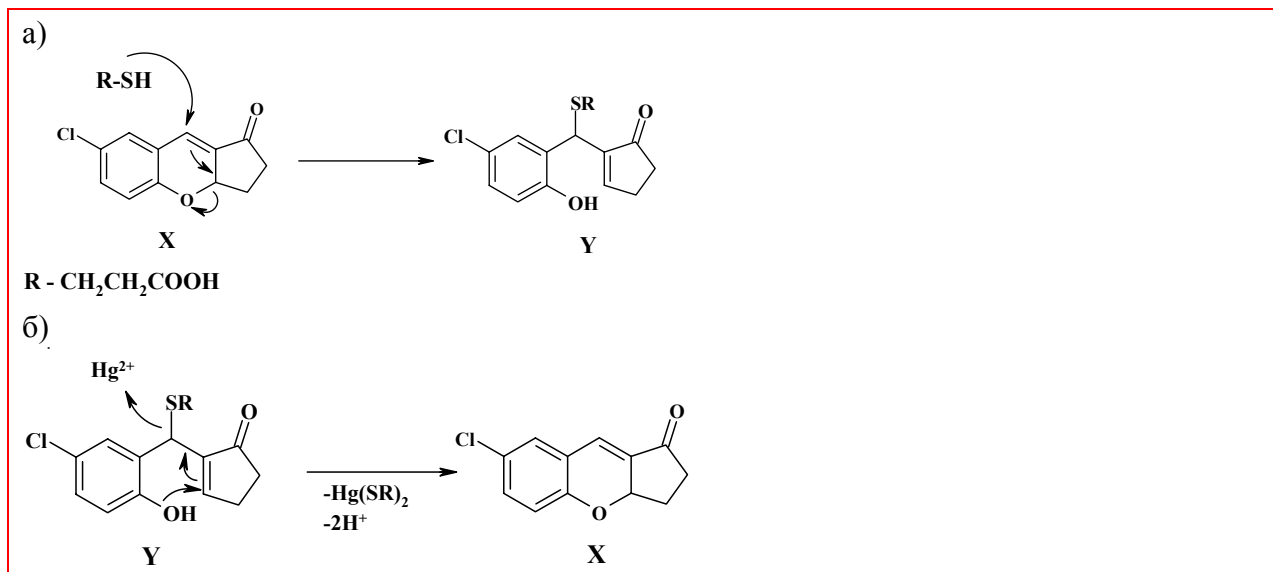
Відомо, що:

- сполука **A** має 6 сигналів у ПМР спектрі,
- сполука **B** має одне вільне *орто*-положення по відношенню до гідроксильної групи,
- сполука **X** має трициклічну лінійну будову.
- реакція **B+D** являє собою послідовну реакцію Міхаеля та кротонову конденсацію.

**5-1.** Розшифруйте речовини **A-D**, **X** та **Y**, запишіть їх структурні формули.



5-2. Напишіть механізми перетворення а)  $X \rightarrow Y$  і б)  $Y \rightarrow X$ .



При вивченні кінетики взаємодії  $X$  ( $c_0 = 30 \mu M$ ) з  $MPA$  ( $c_0 = 850 \mu M$ ) спостерігали зміну світлопоглинання розчину ( $I$ ) при 377 нм з часом. Отримали такі дані:

$t, c$	0	5	15	25	50
$I$	0,525	0,333	0,174	0,080	0,015

5-3. Визначте псевдопорядок реакції та константу швидкості. Відповідь підтвердіть розрахунками або графічно.

Реакція має перший псевдопорядок.  
Константа швидкості  $k = 0,071 c^{-1}$ .

5-4. Поясніть, чому даний порядок реакції називається псевдопорядком?

Другий компонент взятий у великому надлишку, його концентрація практично не змінюється.

5-5. Розрахуйте час напівперетворення  $X \rightarrow Y$ .

9,76 с.

#### Задача 6. ПМР токсинів

На розкопках однієї давньої, але дуже розвиненої цивілізації знайшли чотири посудини з незвичними надписами. Досить швидко археологи зрозуміли, що надписи на посудинах є своєрідним записом структурних формул певних отруйних речовин природного походження. Зокрема, символи  $\mathfrak{1}$ ,  $\mathfrak{z}$  та  $\mathfrak{x}$  позначають певні хімічні елементи; у рядок записано

основний ланцюг молекули (при цьому знак  $\odot$  означає подвійні зв'язки); індекси ' та '' вказують на атоми циклів, між якими є зв'язок, а у дужках наведено замісники.

Вміст посудин на диво добре зберігся, і його було вивчено за допомогою спектроскопії ПМР та інших методів. Дослідникам пощастило встановити, що у посудині №4 містився буфотенін – токсин, вперше виділений з деяких отруйних жаб.

Хімічні зсуви та інтенсивності сигналів у спектрах ПМР (PPM – м.ч.):

**Посудина №1:** 8.68 (2H), 7.82 (1H), 6.58 (1H), 4.54 (2H).

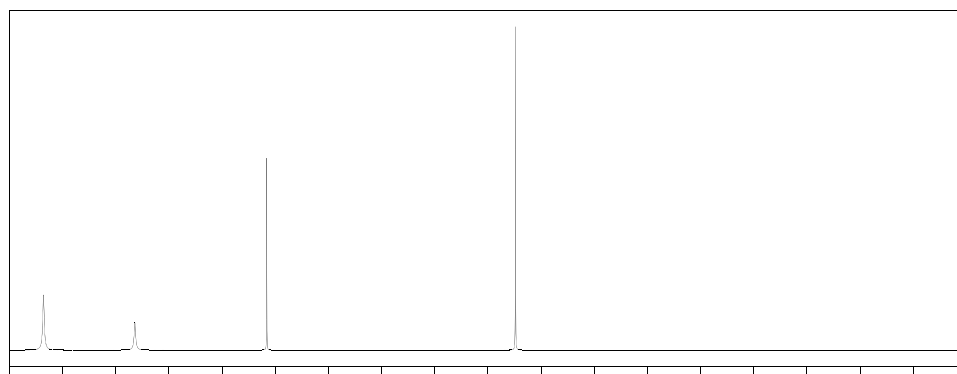
**Посудина №2:** 8.59 (1H), 8.45 (1H), 7.86 (1H), 7.38 (1H), 3.53 (1H), 2.26 (3H), 2.11–2.43 (2H), 2.00 (1H), 1.45–1.78 (3H).

**Посудина №3:** 5.11 (4H), 2.65 (4H), 1.52 (4H), 1.29 (2H).

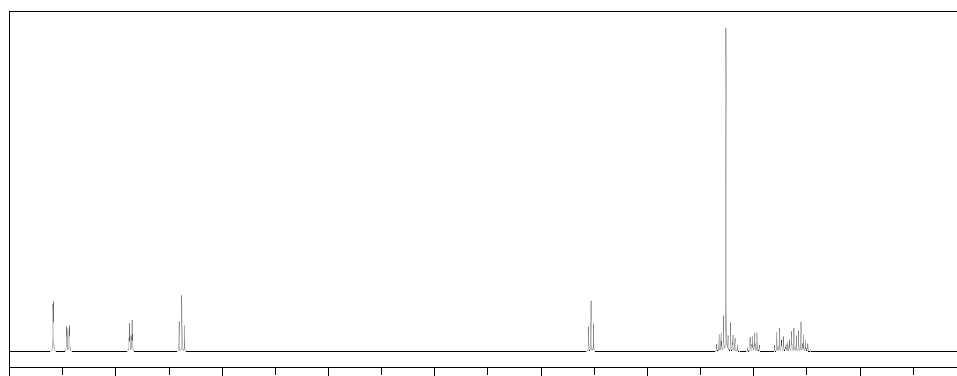
**Посудина №4:** 10.10 (1H), 7.47 (1H), 7.15 (1H), 7.05 (1H), 6.76 (1H), 5.35 (1H), 2.63 (2H), 2.55 (2H), 2.26 (6H).

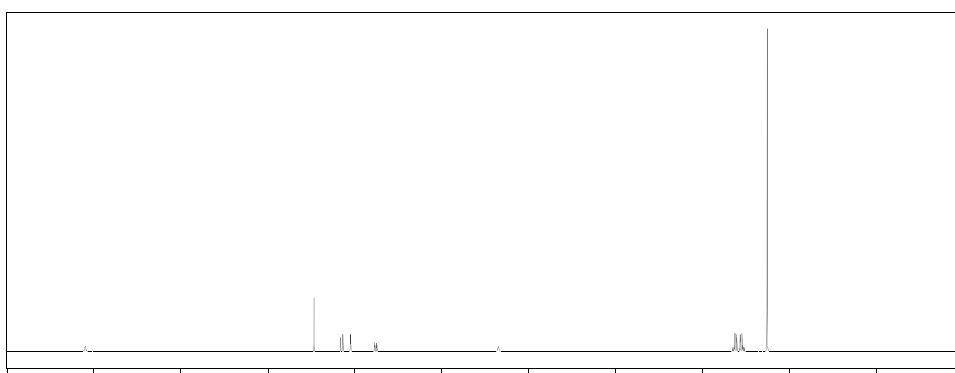
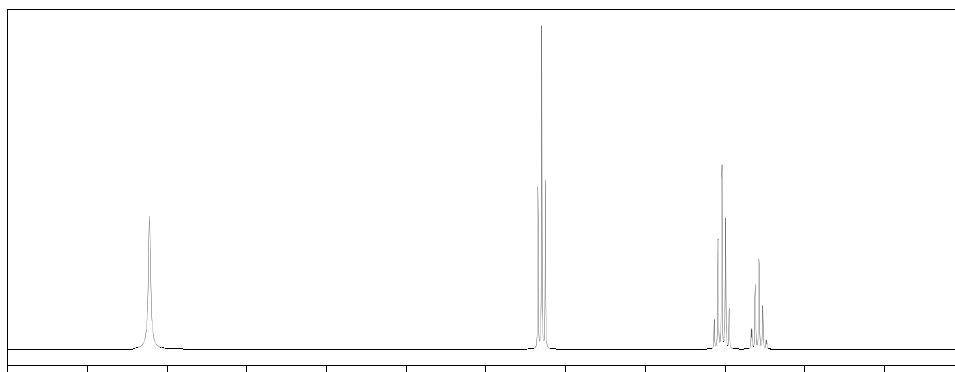
Спектри ПМР, а також зображення та надписи, що були на посудинах, наведено нижче.

**Посудина № 1:**  $\text{H}_2\text{C}^{\odot}-\text{CH}^{\odot}(\text{CH}_2)-\text{CH}^{\odot}-\text{CH}_2^{\odot}$



**Посудина № 2:**  $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}^{\odot}-\text{CH}^{\odot}(\text{CH}_2)-\text{CH}^{\odot}-\text{CH}_2^{\odot}$

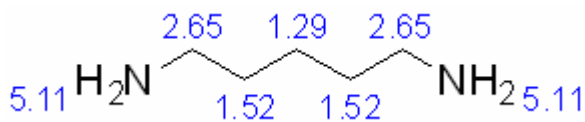
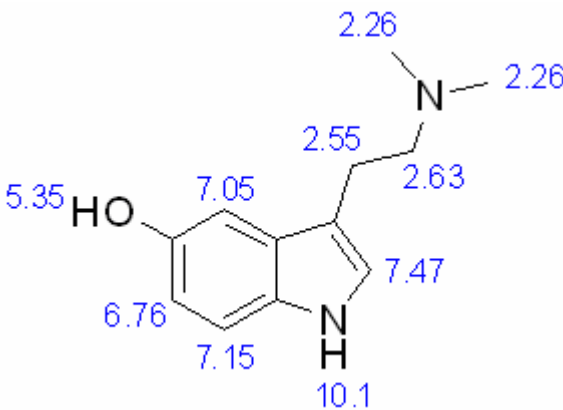




- 6-1.** Занушити структурні формули сполук, що містилися у посудинах №1-3.
- 6-2.** Якогомога повніше співвіднести сигнали у спектрах ПМР вмісту посудин №1-4. Відповідь подайте шляхом наведення значень хімічних зсувів сигналів поруч з тими фрагментами структурних формул сполук, що їм відповідають.

<p>Посудина № 1</p> <p>Мусцимол</p>	<p>Посудина № 2</p> <p>Нікотин</p>
-------------------------------------	------------------------------------



Посудина № 3	Посудина № 4
 <p>Кадаверин</p>	 <p>Буфотенін</p>

### Задача 7. Одноосновна кислота

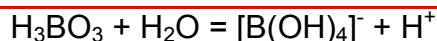
Слабка неорганічна кислота **A** використовується у медицині як дезінфікуючий засіб та в хімічній практиці для приготування буферних розчинів. Її солі є важливими компонентами термостійкого скла.

При розчиненні наважки кислоти **A** масою 0,124 г у 100 мл води утворюється розчин цієї кислоти з концентрацією 0,02 моль/л. Відомо, що у розведених розчинах (з концентрацією менше ~0,025 моль/л) кислота **A** є одноосновною, а з підвищенням концентрації утворенням кислот з більшою основністю знехтувати не можна.

7-1. Визначте кислоту **A**.



7-2. Запишіть рівняння реакції, яке пояснює поведінку **A** як одноосновної кислоти у розведених розчинах. Наведіть два приклади кислот, що утворюються у концентрованих розчинах **A**.



При збільшенні концентрації утворюються полікислоти, наприклад  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$  та інші.

7-3. Розрахуйте pH розчину, отриманого при розчиненні наважки кислоти **A**. Константа рівноваги реакції взаємодії **A** з водою  $K_a = 10^{-9}$  моль/л.

$$K = [\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-] / [\text{H}_3\text{BO}_3] = [\text{H}^+]^2 / 0,02 = 10^{-9}, \text{ звідки } [\text{H}^+] = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = 5,35.$$

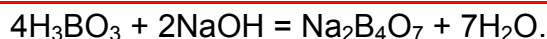
7-4. **Розрахуйте** pH буферного розчину, що утворився при змішуванні 100 мл розчину кислоти **A** з концентрацією 0,02 моль/л та 40 мл розчину NaOH з концентрацією 0,04 моль/л. Вважайте, що утворюються аніони лише одного типу.

pH = 9,59.

При додаванні до водного розчину **A** надлишку NaOH відбувається реакція, в якій утворюється сіль **Б**.

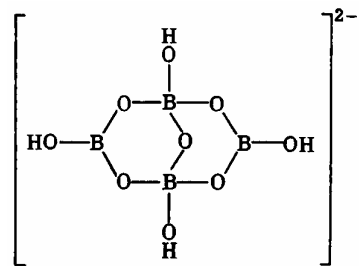
7-5. **Напишіть** рівняння цієї реакції, якщо відомо, що кількість речовини солі **Б** в 4 рази менше, ніж кількість речовини вихідної кислоти **A**, а при випаровуванні розчину можна добути кристалогідрат складу **Б·10H<sub>2</sub>O**. Яку тривіальну назву має цей кристалогідрат?

**Намалюйте** структурну формулу аніона, що входить до складу кристалогідрату **Б·10H<sub>2</sub>O**.



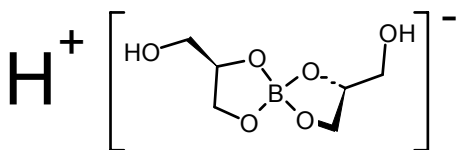
Кристалогідрат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  має назву бури.

Кристали бури містять аніони  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ .



Оскільки кислота **A** є дуже слабкою, повністю відтитрувати її розчин розчином лугу не вдається. На практиці до розчину **A** спочатку додають гліцерин, внаслідок чого утворюється сильна кислота з комплексним аніоном, розчин який вже легко відтитрувати розчином лугу.

7-6. **Запишіть** структурну формулу цього комплексного аніона.



**8 клас**  
**II теоретичний тур**

**Задача 1. Бінарні сполуки**

Елемент **X** утворює низку бінарних сполук з флуором. Вміст флуору в цих сполуках наведено в таблиці:

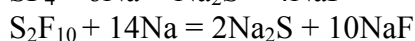
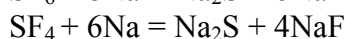
Сполука	<b>A</b>	<b>Б</b>	<b>B</b>
Масова частка F, %	78,04	70,31	74,75

Відомо, що молярні маси сполук **A** та **Б** співвідносяться як  $M_B:M_A = 1,74$ , а найпростіші формули **A** та **Б** відповідають їх молекулярним формулам.

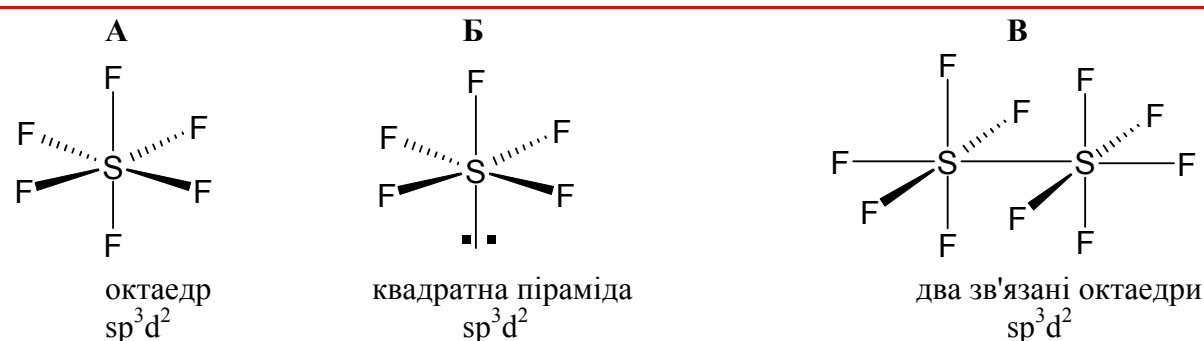
1-1. Виконайте необхідні розрахунки і встановіть елемент **X** та формули сполук **A – B**.

**X** – сульфур. **A** – SF<sub>6</sub> **Б** – SF<sub>4</sub> **B** – S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>.

1-2. Запишіть рівняння взаємодії сполук **A**, **Б** і **B** з металічним натрієм.



1-3. Намалюйте структурні формули молекул речовин **A – B**. Вкажіть, яку **просторову будову** вони мають. Вкажіть **стан гібридизації** орбіталей елемента **X**.



**Задача 2. Досліди Уолтера Сілса**

Перед Вами фрагмент одного з фантастичних оповідань Айзека Азімова:

«...Йди сюди, я покажу тобі цікавий дослід.

Тейлор підійшов слідом за Сілсом до столика, на якому стояла підставка з пробірками. В одній із пробірок відсвічувала металевим блиском якась речовина.

– Це сплав металів **A** і **B**, або, як її називають, **СА**. А зараз я спробую добути **СХ**. При дії хлориду **X** на **СА** радикал **X** ібуде реагувати як метал і утворить з **B** сполуку **СХ**. – пояснив Сілс.

Він узяв склянку з написом "Концентрований розчин **ХСІ**" і налив трохи у пробірку. **СА** стала розсипатися в пухку губчасту масу. Невдовзі в повітрі з'явився неприємний гострий запах.

Сілс прокоментував появу запаху:

– На жаль, **СХ** – дуже нестійка сполука. Скільки б разів я не пробував її добути, вона розпадається... Відчуваєш запах **H**? А ще виділяється газ **G**».

Масова частка хлору в солі **X** (не містить металів) складає 66,26%. Метал **A** взаємодіє з водою за кімнатної температури, при цьому 1,000 г **A** дає 0,4872 л (н.у.) водню.

Відомий людству з доісторичних часів метал **B** важчий за воду більше ніж у 13 разів..

Одержати сплав **A** з **B** можна прямою взаємодією **A** з **B** або електролізом водного розчину гідроксиду **A**, якщо катод виготовлений з металу **B**.

Газ **H** добре розчиняється у воді, газ **G** – проста речовина.

2-1. **Розшифруйте** всі літерні позначення (кожною літерою позначено одно слово). Наведіть необхідні розрахунки і пояснення.

Позначимо хлорид **X** як  $\text{XCl}_n$ . Знайдемо молярну масу катіона  $M(\text{X})$ .

$$w(\text{Cl}) = n \cdot M(\text{Cl}) / (M(\text{X}) + n \cdot M(\text{Cl})),$$

$$0,6626 = n \cdot 35,45 / (M(\text{X}) + n \cdot 35,45),$$

$$M(\text{X}) = n \cdot 18,05.$$

При  $n = 1$   $M(\text{X}) = 18,05$  г/моль. Враховуючи, що металів у складі **X** немає, робимо висновок: **X** – амоній.

Метал **A** є лужним або лужноземельним металом.

Якщо **A** лужний метал, його взаємодію з водою описує рівняння



$$\text{Молярна маса } M(\text{A}) = 1,000 \cdot 0,5 \cdot 22,4 / 0,4872 = 22,99 \text{ (г/моль)}.$$

Лужноземельних металів, що відповідає умові, немає.

Отже, метал **A** – Na.

Виходячи з того, що метал **B** відомий зі стародавності, має густину понад 13 г/см<sup>3</sup> і утворює сплави з натрієм, визначаємо: **B** – Hg.

Сплав натрію (**A**) з ртуттю (**B**) – амальгама натрію (**CA**).

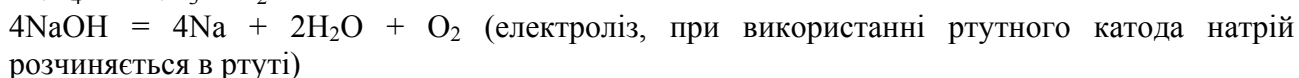
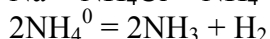
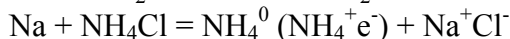
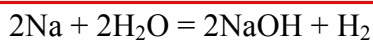
Тоді **CX** – амальгама амонію.

**H** – NH<sub>3</sub>, **G** – H<sub>2</sub>.

2-2. Яку просторову будову має катіон **X**? Яким є стан гібридизації центрального атома?

Тетраедр,  $sp^3$ .

2-3. **Напишіть рівняння** всіх процесів, згаданих у задачі.



2-4. Які хімічні помилки ви знайшли в цитаті з оповідання Айзека Азімова?

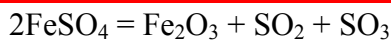
Амальгами – це рідкі чи тверді розчини або інтерметаліди (сполуки). Але «амальгама **X**» (амальгама амонію) сполукою не є.

«Радикал **X**» (радикал амонію) не є радикалом (немає неспарених електронів). Нейтральна частинка  $\text{NH}_4^0$  дійсно поводить себе як атом металу, її можна розглядати як іонну пару  $\text{NH}_4^+$  та електрона.

### Задача 3. Розклад солі

Під час розкладу ферум(II) сульфату за певної температури добуто оксид темно-бурого кольору і суміш газів.

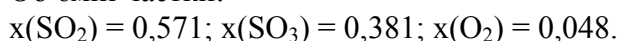
3-1. **Напишіть рівняння реакції** термічного розкладу ферум(II) сульфату (з коефіцієнтами).



Відносна густина за повітрям утвореної газової суміші становить 2,364.

3-2. **Визначте** об'ємні частки газів у суміші.

Об'ємні частки:



### Задача 4. Будова атома

Речовини **АБ**, **ВГ** і **ДЄ** є представниками найважливіших класів неорганічних сполук. Усі частинки **А – Є** містять по 10 електронів.

4-1. **Запишіть** хімічні формули частинок **А – Є** і сполук **АБ**, **ВГ** і **ДЄ**.

Частинки, що містять 10 електронів – атом Ne, іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ .

Сполук неону не добуто.

А: Na Б: F В: Mg Г: O Д: Al Є: N

4-2. **Запишіть** електронні формули частинок **А – Є**.

Електронні формули іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  та  $\text{N}^{3-}$  однакові –  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

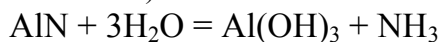
4-3. Чи однакові радіуси частинок? Якщо ні, то яка частинка має найбільший радіус, а яка – найменший?

Радіуси частинок з однаковою електронною будовою зі зростанням заряду ядер зменшуються. Найбільший радіус має йон  $\text{N}^{3-}$ , найменший –  $\text{Al}^{3+}$ .

4-4. **Що відбувається** при дії на речовини **АБ**, **ВГ** і **ДЄ** води? **Напишіть** необхідні рівняння реакцій, наведіть умови їх перебігу.

$\text{NaF}$  у воді розчиняється, але з нею не реагує.

$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$  (при кімнатній температурі дуже повільно, швидко йде при кип'ятінні)



### Задача 5. Теплоти реакцій

Поясніть, чому при нейтралізації будь-яких сильних кислот (наприклад,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) сильними лугами ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ) у розведених водних розчинах теплові ефекти реакцій практично однакові (у перерахунку на 1 моль луку дорівнюють  $55 \pm 1$  кДж/моль).

5-1. **Розрахуйте** температуру розчину, що утворився при повній нейтралізації розчину з масовою часткою  $\text{NaOH}$  8% розчином з масовою часткою  $\text{HNO}_3$  8,4%, якщо вихідні розчини

мали температуру 20 °С. Густини усіх розчинів дорівнюють 1 г/см<sup>3</sup>, а теплоємності такі ж, як теплоємність води: 4,2 Дж/(г·°С). Зміною об'єму розчинів внаслідок хімічної реакції знехтуйте.

У розведених водних розчинах сильні кислоти і луги дисоціюють практично повністю. Внаслідок нейтралізації утворюються вода та розчинні солі, які в розведених розчинах практично повністю дисоційовані.

Отже, тепловий ефект нейтралізації сильної кислоти сильним лугом зумовлено реакцією  $H^+ + OH^- = H_2O$ .

Тепловий ефект цієї реакції і дорівнює 55 кДж/моль.

Розрахунок підвищення температури:

$C(NaOH) = 2$  моль/л,  $C(HNO_3) = 4/3$  моль/л,

Нехай взято 1 л розчину NaOH. На його нейтралізацію потрібно 1,5 л розчину  $HNO_3$ , загальний об'єм розчину склав 2,5 л = 2500 см<sup>3</sup>, маса – 2500 г.

Кількість тепла, що виділилася при нейтралізації,

$$q = 2 \text{ моль} \cdot 55 \text{ кДж/моль} = 110 \text{ кДж}.$$

Підвищення температури

$$\Delta t = q / (c \cdot m) = 110000 \text{ Дж} / (4,2 \text{ Дж} / (\text{г} \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 2500 \text{ г}) = 10,5 ^\circ\text{C}$$

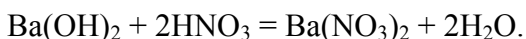
Отже, температура становила 20 + 10,5 = 30,5 °С.

5-2. **Оцініть** теплові ефекти реакцій 1 моль  $Ba(OH)_2$  (сильна, розчинна у воді основа) з а) 2 моль  $HNO_3$ , б) 1 моль  $H_2SO_4$  та в) 1 моль  $H_2S$ . **Обґрунтуйте** відповіді.

а)  $1Ba(OH)_2 + 2HNO_3$

*Обґрунтування:*

*Підкресліть правильне твердження*



Сильна двоосновна основа + сильна кислота, сіль розчинна, отже

$$Q > 110 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = 110 \text{ кДж/моль}$$

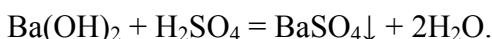
$$Q < 110 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = 2 \cdot Q(H^+ + OH^-) = 110 \text{ кДж/моль}$$

б)  $Ba(OH)_2 + H_2SO_4$

*Обґрунтування:*

*Підкресліть правильне твердження*



Сильна двоосновна основа + сильна кислота, сіль нерозчинна, отже

$$Q > 110 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = 110 \text{ кДж/моль}$$

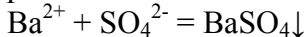
$$Q < 110 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = 2 \cdot Q(H^+ + OH^-) + Q(Ba^{2+} + SO_4^{2-}) > 110 \text{ кДж/моль},$$

оскільки  $Q(Ba^{2+} + SO_4^{2-}) > 0$ .

Причини того, що  $Q(Ba^{2+} + SO_4^{2-}) > 0$  розглядаємо з позицій термодинаміки.

Оскільки  $BaSO_4$  – практично нерозчинна сіль, то для реакції



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$$

Оскільки утворення кристалів  $BaSO_4$  призводить до суттєвого зменшення безпорядку у системі,  $\Delta S^\circ < 0$ , тобто  $\Delta H^\circ < 0$ , а отже  $Q(Ba^{2+} + SO_4^{2-}) = -\Delta H^\circ > 0$ .

Насправді оцінка знаків теплових ефектів реакцій  $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$  та  $H_2S = 2H^+ + S^{2-}$  не настільки тривіальна, оскільки при вище зроблених оцінках не враховуємо

молекули води, що гідратують іони у водному розчині. Така сольватація, власне, і є причиною розчинення або дисоціації, і суттєво впливає на значення  $\Delta S^\circ$  для цих процесів. Але в цілому, як для розчинення, так і для дисоціації  $\Delta S^\circ > 0$ , а для зворотних процесів  $\Delta S^\circ < 0$ .

Обґрунтування:



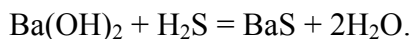
Підкресліть  
твердження

$Q > 110 \text{ кДж/моль}$

$Q = 110 \text{ кДж/моль}$

$Q < 110 \text{ кДж/моль}$

правильне



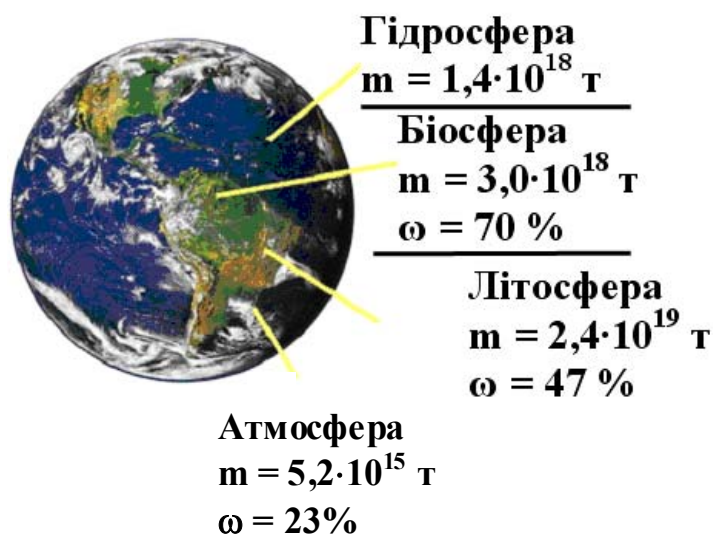
Сильна двоосновна основа + слабка кислота, яка практично не дисоціює у водному розчині, сіль розчинна, отже

$Q = 2 \cdot Q(\text{H}^+ + \text{OH}^-) + Q(\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}) < 110 \text{ кДж/моль}$ ,  
оскільки  $Q(\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}) < 0$ .

Причини того, що  $Q(\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}) < 0$  – аналогічні до вищерозглянутого випадку з  $\text{BaSO}_4$ .

## Задача 6. Нукліди

Маса чотирьох основних оболонок нашої планети, а також масові частки кисню наведені на рисунку.



Для довідки:  $m(^{16}\text{O}) = 15,995 \text{ а.о.м.}$ ,  $m(^{17}\text{O}) = 16,999 \text{ а.о.м.}$ ,  $m(^{18}\text{O}) = 17,999 \text{ а.о.м.}$ ,  
 $m_{\text{протона}} = 1,0078 \text{ а.о.м.}$ ,  $m_{\text{нейтрона}} = 1,0087 \text{ а.о.м.}$

Мольні частки  $^1\text{H}$  и  $^{16}\text{O}$  в природному гідрогені та кисні дорівнюють 99,985% та 99,759%, відповідно.

При розв'язанні задачі знехтуйте присутністю нукліда  $^3\text{H}$ .

6-1. Розрахуйте кількості речовини (в молях) та кількості атомів кисню а) в атмосфері, б) в гідросфері.

а)  $m(\text{O}) = 5,2 \cdot 10^{21} \text{ г} \cdot 0,23 = 1,20 \cdot 10^{21} \text{ г}$ .  
 $n(\text{O}) = 1,20 \cdot 10^{21} / 16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 7,5 \cdot 10^{19} \text{ моль}$ ,  
 $N(\text{O}) = 7,5 \cdot 10^{19} \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 4,52 \cdot 10^{43} \text{ атомів}$ .  
 б)  $m(\text{O}) = 1,4 \cdot 10^{24} \text{ г} \cdot (16/18) = 1,24 \cdot 10^{24} \text{ г}$ .

$$n(\text{O}) = 1,24 \cdot 10^{24} / 16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 7,75 \cdot 10^{22} \text{ моль},$$

$$N(\text{O}) = 7,75 \cdot 10^{22} \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 4,67 \cdot 10^{46} \text{ атомів}.$$

6-2. **Визначте** співвідношення кількостей речовини нуклідів  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  і  $^{18}\text{O}$  в природному оксигені.

Нехай мольна частка  $^{18}\text{O}$  дорівнює  $x$ , тоді

$$15,9994 = 17,999 \cdot x + 16,999 \cdot (0,00241 - x) + 15,995 \cdot 0,99759 + 15,995 \cdot 0,99759,$$

$$x = 0,00198.$$

Мольна частка нукліда  $^{17}\text{O}$  складає  $4,3 \cdot 10^{-4}$ .

Співвідношення  $n(^{16}\text{O}) : n(^{17}\text{O}) : n(^{18}\text{O}) = 99,759 : 0,043 : 0,198 = 2320 : 1 : 4,6$ .

Дефект маси полягає в тому, що маса атома менше, ніж сума мас вільних елементарних частинок, з яких складається атом.

6-3. **Розрахуйте** дефекти маси ядер нуклідів кисню.

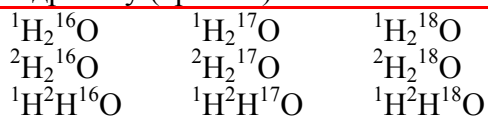
Дефект маси ядра дорівнює:  $\Delta m(^1\text{O}) = 8 \cdot m_p + (i-8) \cdot m_n - m(^1\text{O})$ .

$$\Delta m(^{16}\text{O}) = 0,137 \text{ а.о.м.},$$

$$\Delta m(^{17}\text{O}) = 0,142 \text{ а.о.м.},$$

$$\Delta m(^{18}\text{O}) = 0,150 \text{ а.о.м.}$$

6-4. **Запишіть формули** молекул води, що складаються з різних нуклідів оксигену і гідрогену (крім  $^3\text{H}$ ).



6-5. **Яким є** мольне співвідношення молекул  $^1\text{H}_2\text{ }^{17}\text{O}$  і  $^1\text{H}_2\text{ }^{16}\text{O}$  в природній воді?

$$1 : 2320.$$



**9 клас**  
**II теоретичний тур**

**Задача 1. Перетворення зі фтором**

Безбарвний газ **A** міститься в атмосфері, його об'ємна частка менше  $10^{-4}\%$ . За  $P = 1$  Бар,  $T = 298,15$  К  $247,3$  см<sup>3</sup> газу **A** важать  $1,3098$  г. При взаємодії за температури  $400^\circ\text{C}$   $0,6565$  г речовини **A** зі стехіометричною кількістю фтору утворюється лише тверда за кімнатної температури кристалічна речовина **B** білого кольору масою  $1,0365$  г. Під час реакції всієї добутої речовини **B** з дифлуоридіоксидом (температура  $-78^\circ\text{C}$ ) виділяється  $79,45$  см<sup>3</sup> кисню (виміряно за температури реакції та тиску  $1$  атм) й утворюється  $1,2265$  г речовини **C**.

**1-1. Визначте** зашифровані речовини **A**, **B**, **C**. **Наведіть рівняння** реакцій та розрахунки.

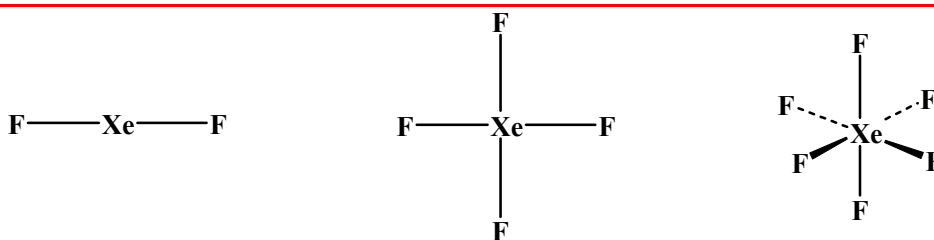
**A** – Xe, **B** – XeF<sub>4</sub>, **C** – XeF<sub>6</sub>.

Речовина **D** має такий же якісний склад, що і речовина **B**. 1 моль речовини **D** реагує з воднем за  $400^\circ\text{C}$ , утворюючи **A** та продукт, який повністю розчиняється у воді, причому для нейтралізації утвореного розчину потрібно 2 моль гідроксиду натрію.

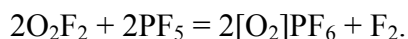
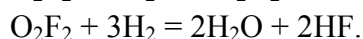
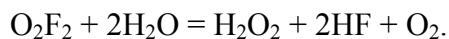
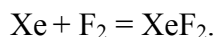
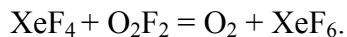
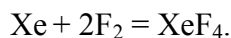
**1-2. Розшифруйте речовину D.**

**D** – XeF<sub>2</sub>.

**1-3. Зобразіть геометричну будову** молекул речовин **B**, **C**, **D**.

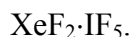


**1-4. Наведіть** рівняння всіх реакцій, згаданих у тексті, а також реакцій дифтордіоксиду з водою, надлишком водню, пентафторидом фосфору.



Для **D** як основи Льюїса отримано сполуки як іонного типу, так і молекулярні.

**1-5. Наведіть по одному прикладу** таких сполук.



## Задача 2. Незвичайне заміщення

Відомо, що більш активні метали здатні витіснити менш активні з розчину їх солей. Але трапляються випадки, коли заміщення відбувається навпаки. Так, академік АН УРСР Ю.К. Делімарський вперше спробував пов'язати переміщення металів у ряді напруг з комплексоутворенням.

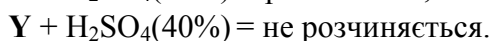
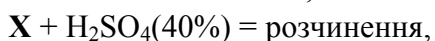
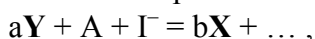
Він дослідив сіль **A** (складається з катіонів металу **B** та комплексних йодовмісних аніонів складу  $[XI_6]$ ). Ю.К. Делімарський він з'ясував, що, якщо до 33,55 г 20,0 %-го розчину **A** в присутності надлишку йодид-іонів додати шматочок менш активного металу **Y**, відбувається реакція. Після закінчення реакції помітно почорнілий шматочок витягли та зважили. Маса його стала на 0,7074 г менше початкової. Далі його помістили у 40%-ий розчин сульфатної кислоти до розчинення почорніння, промили і знову зважили, тепер маса була вже на 1,9962 г меншою за початкову.

Відомо, що сума молярних мас еквівалентів металів **X** та **Y** дорівнює 177,7 г/моль.

**Використовуйте цілочисельні значення молярних мас атомів.**

### 2-1. Знайдіть **A**, **B**, **X** та **Y**. Наведіть розрахунки.

Запишемо приблизний вигляд рівнянь:



З останнього зважування знаходимо, що

$$m(Y) = 1,9962 \text{ г}, \text{ тоді } m(X) = 1,9962 \text{ г} - 0,7074 \text{ г} = 1,2888 \text{ г}.$$

Використовуючи закон еквівалентів, легко скласти систему рівнянь:

$$1,9962/M_E(Y) = 1,2888/M_E(X),$$

$$M_E(Y) + M_E(X) = 177,7,$$

звідки **X** – Bi, **Y** – Ag.

Йодид-іони використовували для переводу аргентуму в стійкий йодидний комплекс.

Молярна маса солі **A**:  $\frac{33,55 \text{ г} \times 0,2}{1,2888 \text{ г}} \cdot n \cdot 209 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 1088,14 n \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ , де  $n$  – кількість атомів вісмуту у формульній одиниці **A**.

Аніон солі **A** –  $[BiI_6]^{3-}$ , то  $M(B) = (1088 - 209 - 127 \cdot 6) / 3 = 39$  (г/моль).

**B** – K, **A** –  $K_3[BiI_6]$ .

n	$M_E(Y)$ , г/моль	<b>Y</b>
1	69,7	Ga(??)
2	139,4	La(??)
3	209	<b>Bi(I)</b>

### 2-2. Напишіть рівняння хімічних реакцій.

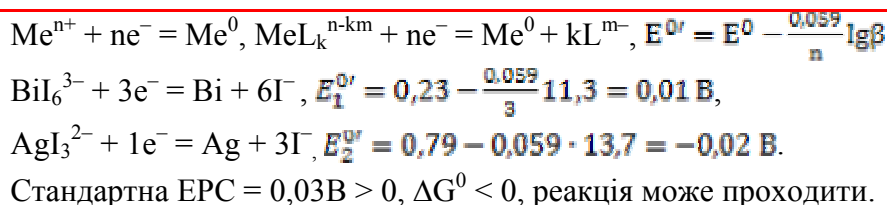


В таблиці наведено стандартні електродні потенціали металів **X** та **Y** і константи стійкості йодидних комплексів цих металів.

Метал	$E^0(Me^{n+}/Me^0)$	$\lg \beta$
<b>X</b>	0,23 В	$\lg \beta (X + 6 I^- = [XI_6]) = 11,3^*$
<b>Y</b>	0,79 В	$\lg \beta (Y + 3 I^- = [YI_3]) = 13,7^*$

\* Заряди катіонів та комплексних аніонів не вказано.

**2-3. Знайдіть** стандартні електродні потенціали напівреакцій для комплексів металів **X** та **Y**. Поясніть, виходячи з одержаних вами даних, чому проходить описана Ю.К. Делімарським взаємодія.

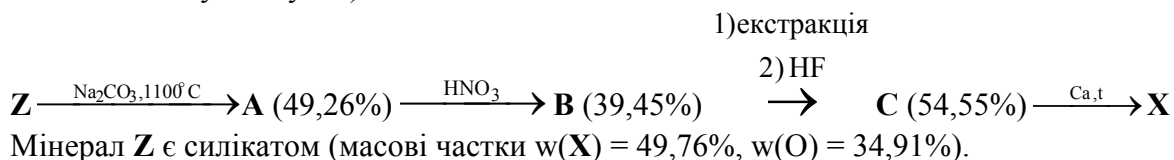


**2-4.** Які ще, крім комплексоутворення, фактори впливають на хімічну активність металів у розчині?

На активність металів також впливає природа розчинника, оскільки на величину стандартного потенціалу помітно впливає енергія сольватації іону, яка в різних розчинниках неоднакова. Крім того, ряд напруг металів навіть в одному й тому ж розчиннику і без введення додаткових лігандів може змінюватися залежно від температури та тиску. Ще М.М.Бекетов довів, що під великим тиском водень може витіснити метали, які у звичайних умовах легко розчиняються у кислотах-неокисниках.

### Задача 3. Метал

Метал **X** є найважливішим конструкційним матеріалом атомної енергетики. Нижче подано коротку технологічну схему його добування на Україні (у дужках наведено масові частки елемента **X** у сполуках):



Елемент **Y** не утворює власних мінералів, але завжди супроводжує **X**. **Y** є небажаною домішкою в **X**. У металі **X** ядерної чистоти вміст **Y** має бути на рівні 0,01%.

Відомо, що елемент **Y** було відкрито Костером і Хевеши у 1923 р., його назва походить від римської назви Копенгагена, а **X** та **Y** – сусіди по групі.

**3-1. Визначте** зашифровані речовини, наведіть розрахунки.

Очевидно, **C** – фторид, тоді **X** – цирконій, **C** – тетрафторид цирконію  $\text{ZrF}_4$ .

Формула мінералу **Z** –  $\text{ZrSiO}_4$  (циркон).

**Y** – гафній (титан не підходить, оскільки утворює самостійні мінерали).

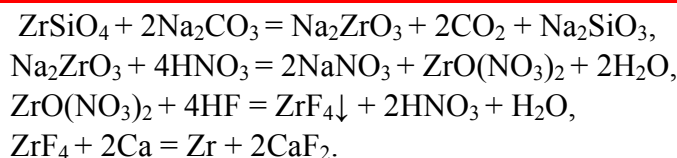
За умови, що в складі **A–C** один атом цирконію:

$M(\text{A}) = 91,22 / 0,4926 = 185$  (г/моль) (містить цирконій, кисень та, можливо, натрій);

$M(\text{B}) = 91,22 / 0,3945 = 231$  (г/моль) (містить нітрат-іон).

Тому **A** – цирконат натрію  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , **B** – оксинітрат цирконію  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ .

**3-2. Наведіть** рівняння всіх реакцій.



**3-3. Назвіть** основні сфери застосування матеріалів, що містять **X** і **Y**. **Вкажіть** найбільш цінні властивості цих матеріалів.

Цирконій, очищений від домішки гафнію, має низький перетин захвату теплових нейтронів, характеризується тугоплавкістю, корозійною стійкістю і хорошими механічними властивостями. Використовується як конструкційний матеріал для виготовлення захисних оболонок уранових тепловиділяючих елементів, труб, в яких циркулює теплоносіє, та інших конструктивних елементів ядерних реакторів.

В електроніці використовують здатність цирконію поглинати гази для підтримки високого вакууму в електронному приладі.

У хімічному машинобудуванні цирконій використовується як кислотостійкий матеріал, в загальному машинобудуванні – при виготовленні поршнів, шатунів тощо, у турбінобудуванні – при виготовленні лопатей турбін тощо.

Мінерал циркон  $ZrSiO_4$  та  $ZrO_2$  застосовуються у виробництві вогнетривів, фарфору, емалей і скла. Окрім того,  $ZrO_2$  – абразивний матеріал для оптичного скла, твердий електроліт у високотемпературних паливних елементах ( $1000^\circ\text{C}$  і вище).

Внаслідок високого перетину захвату теплових нейтронів гафній і його сполуки ( $HfO_2$ ,  $HfB_2$ ) використовують в регулюючих і захисних пристроях ядерних реакторів. Друга перспективна область – виробництво тугоплавких і жароміцних матеріалів.

**3-4. Поясніть**, навіщо при отриманні **C** необхідна стадія екстракції?

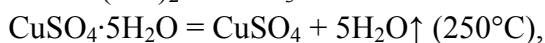
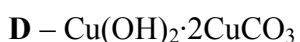
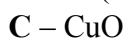
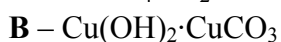
На стадії екстракції відбувається очищення цирконію від домішок і його відділення від гафнію.

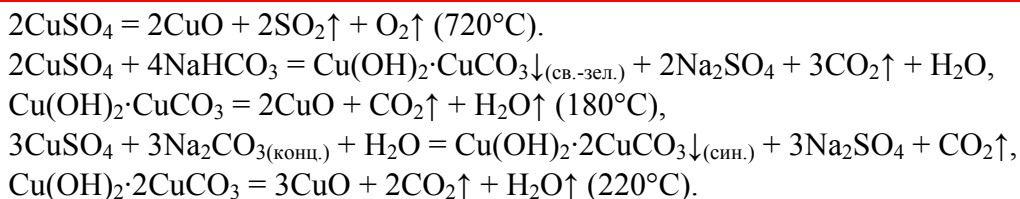
#### Задача 4. Прості перетворення

При зливанні блакитного розчину солі **A** і розчину питної соди при нагріванні випадає осад **B** ясно-зеленого кольору. Прожарювання **B** масою 66,34 г при  $180^\circ\text{C}$  приводить до утворення чорної речовини **C** і суміші газів об'ємом 22,3 л. При зливанні розчину речовини **A** та насиченого розчину кальцинованої соди при нагріванні випадає осад **D** синього кольору. Прожарювання **D** масою 103,4 г при  $220^\circ\text{C}$  також приводить до утворення речовини **C** і газової суміші об'ємом 36,4 л. Відомо, що після нагрівання 24,97 г речовини **A** до  $250^\circ\text{C}$  втрата маси складає 9,01 г, а при подальшому прожарюванні вище  $720^\circ\text{C}$  утворюється речовина **C** масою 7,96 г.

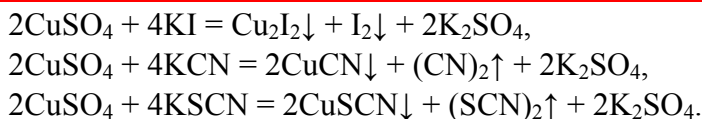
Об'єми сумішей виміряно за температури протікання реакцій та тиску 1 атм.

**4-1. Розшифруйте** речовини **A–D**. **Зapiшіть** рівняння хімічних реакцій для всіх описаних перетворень.





**4-2. Наведіть** рівняння хімічних реакцій, що відбуваються при додаванні до розчину солі **A** розчинів йодиду, ціаниду і роданіду калія.



**4-3. Поясніть**, чим пояснюється забарвлення речовини **A** та її розчину?

**Зобразіть** геометричну будову іонів, на які **A** розпадається в розчині.

**Наведіть** ступені гібридизації некінцевих атомів.

Забарвлення як кристалічного  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , так і його розчину визначається наявністю гідратованих катіонів купруму (II). При надлишку води в першій координаційній сфері знаходяться 6 молекул води, катіон  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  має будову викривленого октаедра, гібридизація  $sp^3d^2$ . Будова сульфат-іона тетраедрична, сульфур знаходиться в стані  $sp^3$ -гібридизації.

### Задача 5. Три рідини

У трьох склянках знаходяться бінарні сполуки **A**, **Б**, **В**, які за кімнатної температури є рідинами. До кожної з них додали металічний натрій, при цьому виділилися гази 1, 2 та 3 (газ 1 при взаємодії натрію з **A**, 2 – з **Б**, 3 – з **В**).

Якщо до рідин **A**, **Б**, **В** додати алюміній карбід  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , також виділяються гази 4, 5 та 6, відповідно. При спалюванні всіх цих газів у кисні утворюється вуглекислий газ. Також з газу 4 утворюється речовина **A**, з газу 5 – речовина **Б**, з газу 6 – речовина **В**.

Молярні маси сполук **A**, **Б**, **В** менше 30 г/моль.

**5-1. Запропонуйте** можливі рідини **A**, **Б**, **В**. **Напишіть** рівняння усіх реакцій.

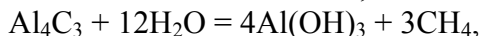
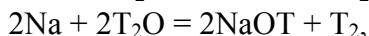
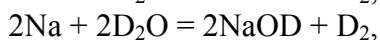
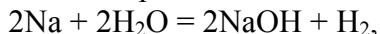
*Можливий розв'язок.*

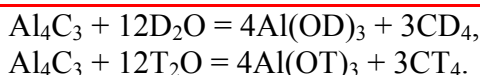
Оскільки один з продуктів згоряння газів 4, 5, 6 – вуглекислий газ, то до складу цих газів обов'язково входить карбон.

Продуктами згоряння є рідини **A**, **Б**, **В**. Відомо, що вони є бінарними сполуками. Отже, гази 4, 5, 6 містять, крім карбону, ще один хімічний елемент. Гідроген та його сполуки задовольняють умові задачі.

**A** – вода, **Б** – важка вода, **В** – надважка вода (оксид тритію), газ 1 –  $\text{H}_2$ , газ 2 –  $\text{D}_2$ , газ 3 –  $\text{T}_2$ , газ 4 –  $\text{CH}_4$ , газ 5 –  $\text{CD}_4$ , газ 6 –  $\text{CT}_4$ .

Рівняння реакцій:

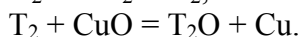
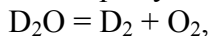




**5-2. Напишіть рівняння реакцій**, за якими в промисловості добувають сполуки **Б** і **В**.

$\text{D}_2\text{O}$  отримують при тривалому електролізі природної води (важка вода накопичується в залишку електроліту).

$\text{T}_2\text{O}$  отримують, пропускаючи  $\text{T}_2$  над розжареним  $\text{CuO}$ :

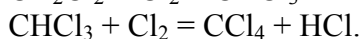
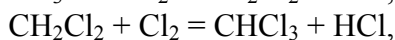
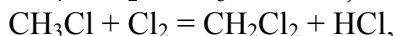
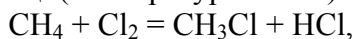


### Задача 6. Хлорування

Досить поширений бінарний газ **А** за певних умов взаємодіє з хлором, утворюючи декілька продуктів. Продукти реакції спрямували на ректифікаційну колону, де одержали чисті рідини (в порядку зменшення температури кипіння) в такій кількості: 5 кг **Б**, 15 кг **В**, 25 кг **Г**. Газову суміш, що залишилася, пропустили через 500 л води, потім направили на ловушку з сухим льодом, де конденсувалася певна рідина **Д**, а маса ловушки зросла на 10 кг. В кінці залишився вихідний газ в кількості 10% від початкової.

**6-1. Визначте** зашифровані речовини. **Наведіть** рівняння реакцій.

Газ **А** – метан. Метан взаємодіє з хлором при опроміненні з утворенням ряду сполук заміщення гідрогену на хлор за вільнорадикальним ланцюговим механізмом. Відповідно, **Б**, **В**, **Г**, **Д** – це тетрахлорметан, хлороформ, дихлорметан, хлорметан. У ловушці (температура  $-78^\circ\text{C}$ ) конденсується хлористий метил (т. кип.  $-24^\circ\text{C}$ ).



**6-2. Розрахуйте** початковий об'єм газу **А** (н.у.).

За рівняннями реакцій маємо:

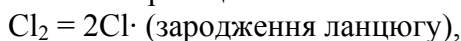
$n(\text{CH}_4) = (10/50,5 + 25/85 + 15/119,5 + 5/154)$  кмоль = 0,65 кмоль, що становить 90% від початкової кількості метану. Отже, об'єм метану  $(22,4 \times 0,65/0,9)\text{м}^3 = 16,2 \text{ м}^3$ .

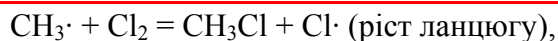
При ретельному дослідженні у суміші можна виявити **сліди** речовини, що утворюється при взаємодії **А** з хлором, але хлору не містить.

**6-3. Назвіть** цю речовину, наведіть механізм її утворення. **Поясніть**, чому її кількість дуже мала.

Етан.

Механізм реакції:





Концентрація радикальних частинок дуже мала, ймовірність зустрічі двох  $\text{CH}_3\cdot$ -радикалів ще менша, тому на процес хлорування та на склад продуктів наявність етану не впливає.

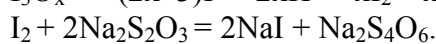
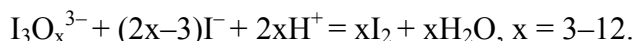
### Задача 7. Титрування

До аналітичної лабораторії для аналізу надійшла безбарвна розчинна у воді речовина стехіометричного складу  $\text{ZK}_2\text{I}_3\text{O}_x$ . Дослідник відібрав наважку даної речовини масою 6,520 г, розчинив її в дистильованій воді (об'єм розчину 100.0 мл), відібрав аліквоту 10.0 мл та додав надлишок підкисленого розчину йодиду калію. Йод, що виділився, відтитрували 48,0 мл розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  з концентрацією 0,500 моль/л.

Відомо, що **Z** – однозарядний катіон, що не вступає в окисно-відновні взаємодії, а всі атому йоду в складі  $\text{ZK}_2\text{I}_3\text{O}_x$  знаходяться в однаковому позитивному ступені окиснення

#### 7-1. Встановіть коефіцієнт x та **Z**.

У даній сполуці йод знаходиться у позитивному ступені окиснення, тому додавання йодиду калію веде до утворення вільного йоду, який потім титрується розчином тіосульфату натрію.



Кількість речовини йоду, що виділився,

$$n(\text{I}_2) = 0,048 \times 0,500 \times 100,0 / (2 \times 10,0) = 0,12 \text{ (моль).}$$

$$\text{Молярна маса солі } M(\text{ZK}_2\text{I}_3\text{O}_x) = m(\text{ZK}_2\text{I}_3\text{O}_x) \times n(\text{I}_2) / x.$$

$$M(\text{Z}) = M(\text{ZK}_2\text{I}_3\text{O}_x) - 2 \cdot M(\text{K}) - 3 \cdot M(\text{I}) - x \cdot M(\text{O}).$$

x	$M(\text{ZK}_2\text{I}_3\text{O}_x)$ , г/моль	$M(\text{Z})$ , г/моль	<b>Z</b>
1	54,333	-420,577	—
2	108,667	-382,243	—
3	163,000	-343,91	—
4	217,333	-305,577	—
5	271,667	-267,244	—
6	326,000	-228,91	—
7	380,333	-190,577	—
8	434,666	-152,244	—
9	489,000	-113,91	—
10	543,333	-75,577	—
11	597,666	-37,2437	—
12	652,000	<b>1,0896</b>	<b>H</b>

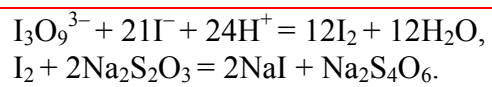
Таким чином,  $x = 12$ , **Z** = H.

#### 7-2. Визначте ступінь окиснення та тип гібридизації орбіталей атома йоду в даній сполуці.

Запропонуйте структуру аніона, що входить до складу цієї речовини

+7,  $sp^3$ -гібридизація. Аніон  $IO_4^-$  має структуру тетраедра.

**7-3. Напишіть** рівняння реакцій, використаних в ході аналізу.





**10 клас**  
**II теоретичний тур**

**Задача 1. Атоміум**

Атоміум є визначною пам'яткою та символом Брюсселю. Атоміум був спроектований на честь відкриття міжнародної виставки в 1958 році (Exposition Universelle et Internationale de Bruxelles) архітектором Андре Ватеркейном як символ атомного сторіччя та використання атомної енергії.



Атоміум моделює об'ємноцентровану кубічну гратку металу *A*, збільшену лінійно в 165 мільярдів разів. Висота атоміуму складає 102 м (нижня куля знаходиться на висоті 2 м над землею). Його загальна маса 2400 т. Діаметр кожної кулі дорівнює 18 м. Сфери з'єднані трубами, вага яких складає 250 кг/м.

**1.1 Скільки атомів міститься в елементарній комірці металу *A*?**

$$N = 1 + 8/8 = 2.$$

**1.2 Розрахуйте атомний радіус та параметр комірки металу *A*.**

Спочатку визначимо діагональ збільшеної комірки. З урахуванням висоти розташування над землею нижньої сфери і того, що два радіуси сфери виходять за межі комірки, для елементарної комірки отримуємо:  $x = 102 - 9 - 9 - 2 = 82,0$  м.

Враховуючи, що атоміум в  $165 \cdot 10^9$  разів більший за елементарну комірку, діагональ комірки буде:

$$d = 4 \cdot r = \frac{82,0}{165 \cdot 10^9} = 4,97 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

тоді параметр комірки дорівнює:

$$a = \frac{4,97 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{3}} = 2,87 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

$$\text{Для об'ємноцентрованої комірки } r = \frac{4,97 \cdot 10^{-10}}{4} = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

(діагональ – це 4 атомні радіуси металу)

**1.3 Визначте метал *A*, якщо його густина  $7874 \text{ кг/м}^3$ .**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot A_r}{N_a \cdot a^3}$$

$$A_r = \frac{\rho \cdot N_a \cdot a^3}{N} = \frac{7874 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (2,87 \cdot 10^{-10})^3}{2} = 56,0 \text{ г/моль}.$$

Отже, метал  $A$  – Fe

З центральної кулі на ескалаторі можна дійхати за 18 с до іншої.

#### 1.4 Яка швидкість ліфту в Атоміумі?

Довжина труби, яка з'єднує центральну кулю з боковою:

$$L_1 = \frac{82 - 18 \cdot 2}{2} = 23 \text{ м}$$

$$v = \frac{23 \text{ м}}{18 \text{ с}} = 1,28 \text{ м/с} = 4,6 \text{ км/год}.$$

#### 1.5 У скільки разів кожна сфера Атоміуму важча за атом металу $A$ ?

Визначимо спочатку масу, яку має сфера Атоміуму. Атоміум складається з 9 сфер та труб. Отже, треба визначити загальну масу труб, для чого треба визначити їх загальну довжину. Параметр «комірки Атоміуму» складає:

$$A = \frac{82}{\sqrt{3}} = 47,34 \text{ м}$$

Атоміум має 20 труб: 12 труб, які з'єднують вершини куба, та 8, які з'єднують вершини кубу з центром. Загальна довжина труб:

$$L = 12 \cdot (47,34 - 18) + 8 \cdot 23 = 536,08 \text{ м}$$

Їх загальна маса

$$m_1 = 536,08 \cdot 250 = 134020 \text{ кг}$$

Тоді маса сфери складає:

$$m_2 = \frac{2400000 - 134020}{9} = 251775,6 \text{ кг} = 2,518 \cdot 10^8 \text{ г}$$

Маса одного атому феруму:  $m_{Fe} = \frac{55,85}{6,02 \cdot 10^{23}} = 9,277 \cdot 10^{-23} \text{ г}$

Таким чином, сфера важча за атом феруму в

$$n = \frac{2,518 \cdot 10^8 \text{ г}}{9,277 \cdot 10^{-23} \text{ г}} = 2,714 \cdot 10^{30} \text{ разів}$$

Метал  $A$  при температурі, вищій за 1185 К, переходить у  $\gamma$ -форму, яка має гранецентровану елементарну комірку.

#### 1.6 Розрахуйте густину металу $A$ в $\gamma$ -формі.

До складу гранецентрованої комірки входять  $8/8 + 6/2 = 4$  атоми. В цій комірці діагональ грані утворена чотирма радіусами металу, тоді параметр комірки:

$$a = \frac{4 \cdot 1,24 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2}} = 3,51 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \text{ звідки:}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot A_r}{N_a \cdot a^3} = \frac{4 \cdot 55,85}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (3,51 \cdot 10^{-8})^3} = 8,58 \text{ г/см}^3.$$

**1.7 Розрахуйте** щільність упаковки гранецентрованої комірки (відношення об'єму комірки, зайнятого атомами, до її загального об'єму).

$$\mu = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (1,24 \cdot 10^{-8})^3}{(3,51 \cdot 10^{-8})^3} = 0,74$$

## Задача 2. Дивний хлорид

Чарівник подарував своєму улюбленому учню деякий дивний хлорид **X**, повідомивши, що цей хлорид містить за масою 47,098 % хлору. Учень виявився дуже талановитим хіміком, найкращим учнем чарівника. Одного дня учню захотілося перевірити склад хлориду, встановивши при цьому і його формулу. Для цього до розчину даного хлориду ( $m_p=100$  г,  $w_x=10,55\%$ ) він додав невеликий надлишок (з розрахованого) розчину аргентум нітрату. Як і очікував учень, утворився білий осад, але його маса була всього 2,87 г. Хімік розраховував отримати іншу кількість хлориду (виходи у чарівників складають 100%), але зовсім не здивувався, бо одразу зрозумів, про який хлорид йде мова. Щоб підтвердити своє припущення, він вирішив синтезувати **X**. Для цього він обробив деякий метал **Y** надлишком газуватого хлору (маса утвореного хлориду **Z** була у 2,909 рази більше за масу металу). При взаємодії **Z** з розрахованою кількістю **Y** при 450 °С він виділив сполуку **W** (містить за масою 50,433 % хлору), яка при витримуванні в ампулі з металу **Y** перетворилася на необхідну йому речовину **X**, повністю ідентичну до подарунку чарівника.

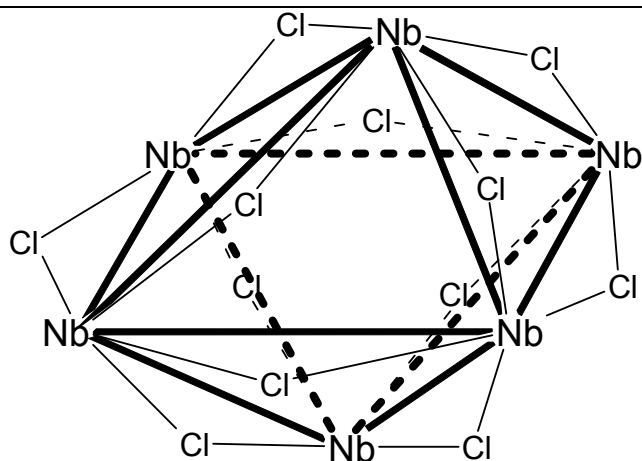
**2.1 Про які речовини W, X, Y, Z йде мова у задачі?**

<b>X</b> – Nb <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	<b>Y</b> – Nb	<b>Z</b> – NbCl <sub>5</sub>	<b>W</b> – Nb <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>
--	---------------	------------------------------	--

**2.2 Визначте** справжню формулу сполуки **X**, якщо її катіон є кластером з атомів елемента **Y**, який має октаедричну симетрію  $O_h$ , а всі атоми хлору, що входять до внутрішньої координаційної сфери кластеру, є еквівалентними?

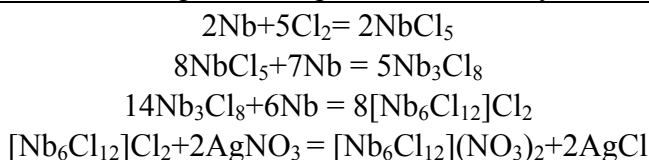
<b>X</b> – Nb <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> , або [Nb <sub>6</sub> Cl <sub>12</sub> ]Cl <sub>2</sub> .
--

**2.3 Намалюйте** будову катіону сполуки **X**.



Атоми Nb утворюють центральний октаедр (жирні риси), а атоми Cl розташовані над центрами ребер Nb–Nb.

**2.4 Запишіть** рівняння хімічних реакцій, про які йдеться в умові.



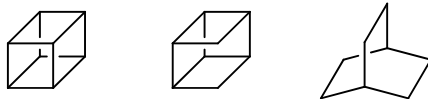
**2.5 Обчисліть**, яку масу осаду розраховував отримати учень?

Отримати учень планував приблизно 20,1 г осаду AgCl.

### Задача 3. Вуглеводні та симетрія Всесвіту

Вуглеводень **A** має брутто-формулу  $\text{C}_8\text{H}_8$ . Молекула **A** не має кратних зв'язків та містить лише третинні атоми карбону, причому всі вони еквівалентні. Незважаючи на це, хімічні властивості речовини **A** не є характерними для насичених вуглеводнів. Так, **A** реагує з воднем у присутності каталізатора (паладій на активованому вугіллі) вже за звичайного тиску та кімнатної температури, за 2 години перетворюючись на **B** ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ), а при більш тривалому проходженні реакції – на **B** ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ). Молекула **B** містить два типи атомів гідрогену, кількості яких співвідносяться як 6 : 1, а також два типи атомів карбону.

**3.1 Намалуйте** структурні формули речовин **A** – **B**.

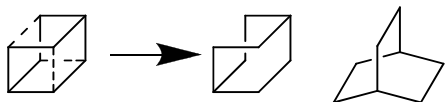


**3.2 Яку тривіальну назву** має речовина **A**?

Кубан.

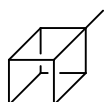
**3.3 Вкажіть** (пунктирними рисками), які саме зв'язки у молекулі **A** розриваються при утворенні **B**.

Зв'язки, що рвуться, вказані пунктиром:



Галогенування **A** молекулярним бромом при освітленні також проходить нетипово для насичених вуглеводнів, даючи продукти формального приєднання галогену. Тим не менш, монобромпохідну **A** – речовину **Г** ( $C_8H_7Br$ ) – все ж можна одержати, якщо проводити галогенування дією тетрабромометану та 50%-го розчину гідроксиду натрію у присутності каталізатора (тетрабутиламоній бромід).

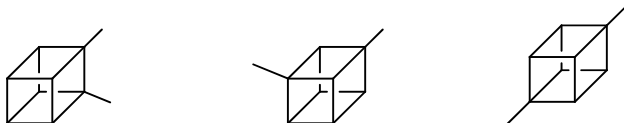
**3.4 Зобразіть** структурну формулу речовини **Г**.



=

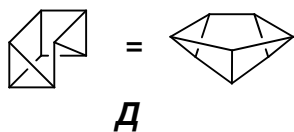
**3.5 Скільки** дибромпохідних речовини **A** можна одержати дією на **Г** тетрабромометану та 50%-го розчину гідроксиду натрію у присутності каталізатора? **Зобразіть** структурні формули цих продуктів.

Три дибромпохідні:



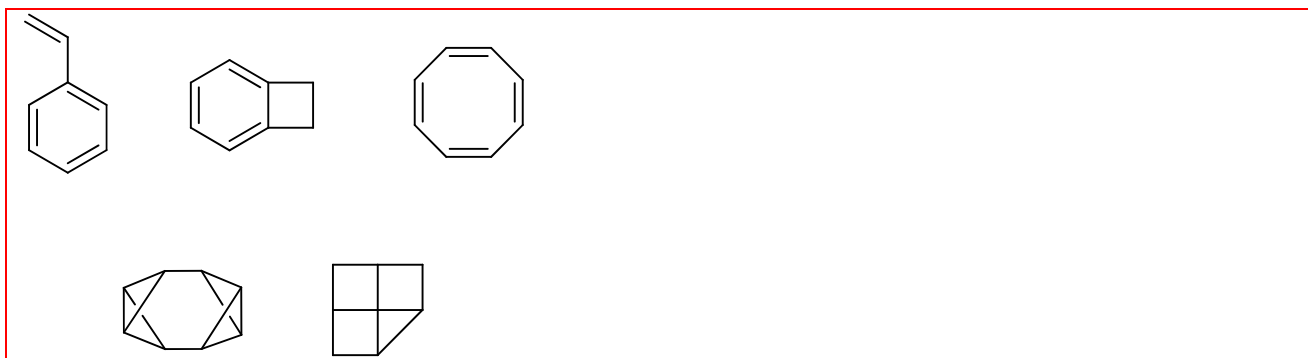
Нарешті, при дії аргентум(I) перхлорату **A** ізомеризується з утворенням вуглеводню **D**, молекула якого не має кратних зв'язків та містить лише третинні атоми карбону трьох типів. Сполука **D** має тривіальну назву куненан.

**3.6 Зобразіть** структурну формулу **D**.



**3.7 Наведіть** структурні формули ще 5 вуглеводнів складу  $C_8H_8$ . Відомо, що два з них не містять тричленних циклів та є похідними бензену, третій може бути одержаний з ацетилену дією ціаніду нікелю, а решта не містять кратних зв'язків.

Перших три вуглеводні є однозначними, решта – варіантів багато.



#### Задача 4. Отрута

Метал  $X$  та його сполуки з давніх часів активно використовувалися людиною в різноманітних галузях господарства. Так, починаючи з середньовіччя сіль  $A$  (нітрат металу  $X$ ), використовували для пом'якшення вовни при виготовленні фетрових капелюхів. Отруєння цією сполукою призводило до важких психічних порушень, які отримали назву «хвороба божевільного капелюшника». Саме тому Льюїс Керол взяв ім'я «Божевільний Капелюшник» для героя своїх казок про пригоди Аліси.

Метал  $X$  можна отримати електролізом розчину солі  $A$ , причому з 6,49 г сполуки  $A$  одержується 4,01 г металу  $X$  (вихід за током – 100 %).

##### 4.1 Визначте речовини $A$ та $X$ . Як одержують метал $X$ в промисловості?

$X$  – Hg,  $A$  –  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

В промисловості ртуть одержують випалюванням кіноварі:  $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$

##### 4.2 Розрахуйте, скільки часу (с) треба на повне електролітичне перетворення згаданої кількості сполуки $A$ з використанням струму силою 1,5 А?

2572 с.

Для елемента  $X$  у ступені окиснення +1 характерним є утворення стабільних іонів  $\text{X}_2^{2+}$ . Відомі такі стандартні електродні потенціали:  $E^\circ(\text{X}_2^{2+}/\text{X}^0) = +0,789 \text{ В}$ ;  
 $E^\circ(\text{X}^{2+}/\text{X}_2^{2+}) = +0,920 \text{ В}$ .

##### 4.3 Розрахуйте стандартний електродний потенціал $E^\circ(\text{X}^{2+}/\text{X}^0)$ .

$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0) = 0,855 \text{ В}$ .

В розчині йони  $\text{X}_2^{2+}$  частково диспропорціонують за рівнянням:  $\text{X}_2^{2+} = \text{X}^{2+} + \text{X}^0$ .

##### 4.4 Розрахуйте константу рівноваги та $\Delta G^0$ цієї реакції за 298К.

$K = 6,10 \times 10^{-3}$ .

4.5 Розрахуйте потенціали  $E(\text{X}_2^{2+}/\text{X}^0)$  та  $E(\text{X}^{2+}/\text{X}_2^{2+})$  при 298К за таких концентрацій: а)  $C(\text{X}^{2+}) = 0,1$  моль/л;  $C(\text{X}_2^{2+}) = 10^{-4}$  моль/л; б)  $C(\text{X}^{2+}) = 10^{-4}$  моль/л;  $C(\text{X}_2^{2+}) = 0,1$  моль/л. В який бік перебігатиме реакція  $\text{X}_2^{2+} = \text{X}^{2+} + \text{X}^0$  за умов наданих вище початкових концентрацій? Відповідь обґрунтуйте розрахунками.

Відповідно до рівняння Нернста,  $E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}\right)$

$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}^0$  (1),  $E^\circ = +0,789 \text{ В}$

$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$  (2),  $E^\circ = +0,920 \text{ В}$

$E = 0,789 + \frac{8,314 \times 298,15}{2 \times 96485} \ln C_{\text{Hg}_2^{2+}}$	$E = 0,920 + \frac{8,314 \times 298,15}{2 \times 96485} \ln \left( \frac{C_{\text{Hg}_2^{2+}}^2}{C_{\text{Hg}_2^{2+}}} \right)$
<p>а) для напівреакції (1) <math>E_1 = 0,671</math> В; для напівреакції (2) <math>E_2 = 0,979</math> В.</p> <p>б) для напівреакції (1) <math>E_1 = 0,759</math> В; для напівреакції (2) <math>E_2 = 0,713</math> В.</p> <p>Рівняння <math>\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0</math> (4) може бути одержано як напіврізниця реакцій (1) та (2). Відповідно:</p> $\Delta E = E_1 - E_2$ <p>Для випадку а) потенціал реакції <math>\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0</math> дорівнює:  <math>E = E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0) - E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,671 - 0,979 = -0,308</math> В,  отже, <math>E &lt; 0</math>, реакція піде справа наліво.</p> <p>Для випадку б) потенціал реакції <math>\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0</math> дорівнює:  <math>E = E(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0) - E(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,759 - 0,713 = 0,046</math> В,  при <math>E &gt; 0</math> реакція піде зліва направо.</p>	

**4.6 В який бік** зсуватиметься рівновага реакції  $\text{X}_2^{2+} = \text{X}^{2+} + \text{X}^0$  при додаванні галогенід-іонів? Відповідь поясніть.

а) утворення продуктів	<i>Підкресліть обрану вами відповідь</i>
б) утворення вихідних речовин	
<p><math>\text{Hg}^{2+}</math> дає з галогенідами стійкі комплекси, що, за принципом Ле-Шатель'є, призведе до зсуву рівноваги реакції <math>\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0</math> у бік утворення продуктів.</p>	

**4.7 Наведіть приклад** використання сполук металу  $\text{X}$  в органічному синтезі.

Солі $\text{Hg}^{2+}$ каталізують реакцію алкінів з водою (реакція Кучерова), що використовується в синтезі альдегідів та кетонів.
--

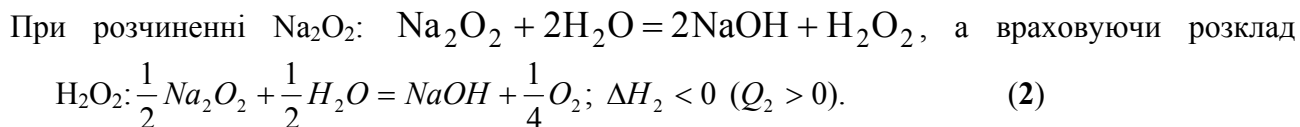
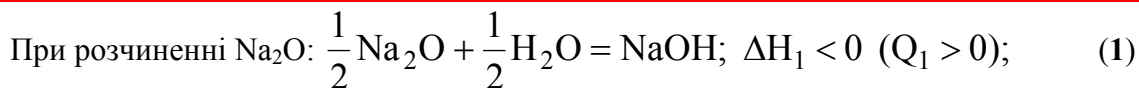
## Задача 5. Термохімія

Зразок **A** натрій пероксиду містить 3,75 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  та 92,77 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , тоді як зразок **B** натрій оксиду – 94,19 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  та 3,96 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . В обох випадках решта припадає на нерозчинні домішки. Кожний зразок був розчинений в калориметрі у великому надлишку води, до якого було додано манган(IV) оксид. У випадку зразка **A** виділилося  $1877,4 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$  теплоти, а у випадку зразка **B** –  $3637,5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ . Всі дані наведено для тиску 1 атм та температури  $20^\circ\text{C}$ .

**5.1 Яка роль** доданого манган(IV) оксиду?

$\text{MnO}_2$ є гетерогенним каталізатором розкладу пероксиду водню: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$
--

**5.2 Запишіть** термохімічні рівняння реакцій про які йдеться у задачі.



**5.3 Розрахуйте** теплові ефекти реакцій взаємодії з водою  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (в присутності  $\text{MnO}_2$ ).

Якщо  $\Delta_f H$  – молярна ентальпія реакції ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ),  $Q$  – молярна теплота реакції ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ),  $q$  – питома теплота реакції ( $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ),

$$\Delta_r H = -Q, \text{ тому } \Delta_r H = -q \cdot M(\text{NaOH}).$$

Нехай маси зразків  $m(\text{A}) = m(\text{B}) = 1 \text{ г}$ ,  $q_A$  і  $q_B$  – теплові ефекти розчинення у воді відповідних зразків,  $q_1$  і  $q_2$  – теплові ефекти реакцій взаємодії з водою  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , відповідно, то:

$$\begin{cases} q_A = m(\text{A}) \cdot \omega_A(\text{Na}_2\text{O}) \cdot q_1 + m(\text{A}) \cdot \omega_A(\text{Na}_2\text{O}_2) \cdot q_2 \\ q_B = m(\text{B}) \cdot \omega_B(\text{Na}_2\text{O}) \cdot q_1 + m(\text{B}) \cdot \omega_B(\text{Na}_2\text{O}_2) \cdot q_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 1877,4 = 1 \cdot 0,0375 \cdot q_1 + 1 \cdot 0,9277 \cdot q_2 \\ 3637,5 = 1 \cdot 0,9419 \cdot q_1 + 1 \cdot 0,0396 \cdot q_2 \end{cases}$$

Звідси ( $M(\text{Na}_2\text{O}) = 62,0 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $M(\text{Na}_2\text{O}_2) = 78,0 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ):

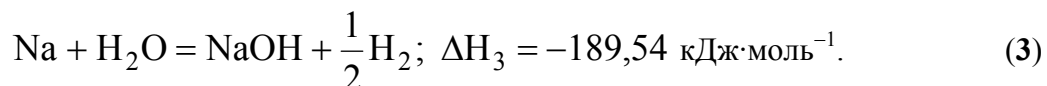
$$q_1 = 3783,22 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1} \text{ або } \Delta_r H_1 = -3783,22 \cdot 31,0 = -117279,8 \text{ Дж/моль } (-117,28 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

$$q_2 = 1870,79 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1} \text{ або } \Delta_r H_2 = -1870,79 \cdot 39,00 = -72960,8 \text{ Дж/моль } (-72,96 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

Відомо, що при розчиненні чистого металічного натрію у великій кількості води виділяється  $189,54 \text{ кДж}$  теплоти на кожен моль утвореного  $\text{NaOH}$ .

**5.4 Розрахуйте** ентальпію утворення  $\text{NaOH}$ , якщо ентальпія утворення рідкої води становить  $-286,17 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

З рівняння:



Відповідно до першого наслідку закону Гесса ( $\Delta_f H$  – молярна ентальпія утворення відповідної речовини),

$$\Delta_r H_3 = \Delta_f H(\text{NaOH}) + \frac{1}{2}\Delta_f H(\text{H}_2) - (\Delta_f H(\text{Na}) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}))$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{NaOH}) &= \Delta_r H_3 - \frac{1}{2}\Delta_f H(\text{H}_2) + (\Delta_f H(\text{Na}) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{O})) = \\ &= -189,54 - \frac{1}{2}0 + (0 - 286,17) = -475,71 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

**5.5 Розрахуйте** ентальпії утворення  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (якщо ви не відповіли на попередні запитання, то вважайте, що ентальпії взаємодії з водою  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (в присутності  $\text{MnO}_2$ ) складають  $-140$  та  $-70 \text{ кДж}$  на моль  $\text{NaOH}$  відповідно, а стандартна ентальпія утворення  $\text{NaOH}$  дорівнює  $-483,1 \text{ кДж/моль}$ ).



$$\text{З рівняння (1): } \Delta_f H_1 = \Delta_f H(\text{NaOH}) - \frac{1}{2} \Delta_f H(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{1}{2} \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}),$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{Na}_2\text{O}) &= 2(\Delta_f H(\text{NaOH}) - \frac{1}{2} \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_1) = \\ &= 2(-475,71 - \frac{1}{2}(-286,17) - (-117,28)) = -430,69 \text{ (400,04) кДж / моль} \end{aligned}$$

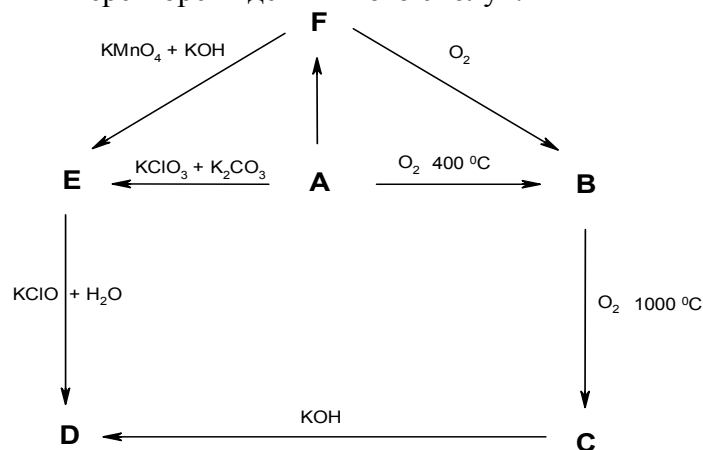
З рівняння (2):

$$\Delta_f H_2 = \Delta_f H(\text{NaOH}) + \frac{1}{4} \Delta_f H(\text{O}_2) - \frac{1}{2} \Delta_f H(\text{Na}_2\text{O}_2) - \frac{1}{2} \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}),$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{Na}_2\text{O}_2) &= 2(\Delta_f H(\text{NaOH}) + \frac{1}{4} \Delta_f H(\text{O}_2) - \frac{1}{2} \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_2) = \\ &= 2(-475,71 + \frac{1}{4} \cdot 0 - \frac{1}{2}(-286,17) - (-72,96)) = -519,33 \text{ (540,03) кДж / моль} \end{aligned}$$

### Задача 6. Каталізатор

Метал **A** знайшов застосування як каталізатор багатьох органічних реакцій. Нижче наведено схему взаємних перетворень деяких його сполук:



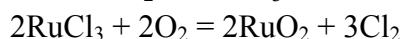
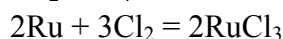
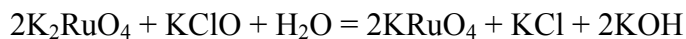
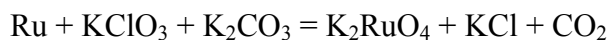
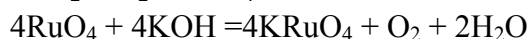
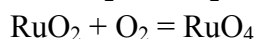
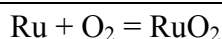
Всі речовини **A – F** містять метал **A** в різних ступенях окиснення, причому в **F** і **B** вони вдвічі менший, ніж в **E** і **C**, відповідно. В речовині **C** ступінь окиснення **A** максимальний. Речовини **E** і **D** мають однаковий якісний склад, відношення їх молярних мас складає 1,1915, а ступінь окиснення металу **A** відрізняється на одиницю. Формульні одиниці речовин **C**, **D** і **E** містять по одному атому металу **A** та однакову кількість атомів кисню.

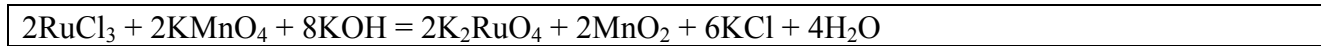
**6.1 Розшифруйте** речовини **A – F**. Відповідь обґрунтуйте розрахунками.

**A – Ru,**

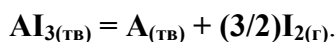
**B – RuO<sub>2</sub>, C – RuO<sub>4</sub>, D – KRuO<sub>4</sub>, E – K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, F – RuCl<sub>3</sub>.**

**6.2 Напишіть** рівняння всіх реакцій, згаданих в умові.





Для вивчення термодинамічних властивостей йодиду  $\text{AlI}_3$  С.О. Щукарев (учень Фаворського та Чугаєва) у 1961 році дослідив залежність тиску пари йоду від температури для оборотної реакції



У стані рівноваги при 590 К  $p(\text{I}_2) = 0,116$  Бар, а при 660 К  $p(\text{I}_2) = 0,822$  Бар.

**6.3 Визначте** константи рівноваги ( $K_p$ ) реакції при 590 К та при 660 К.

$$K(590) = 0,0395 \text{ Бар}; \quad K(590) = 0,7453 \text{ Бар}.$$

**6.4 Розрахуйте** зміну енергії Гіббса цієї реакції при 660 К.

$$\Delta G_r(660) = 1613 \text{ Дж}$$

**6.5 Розрахуйте** ентальпію реакції, вважаючи, що вона не залежить від температури.

З інтегральної форми рівняння ізобари хімічної реакції  $\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$  випливає, що

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ (Дж)}.$$

$$\Delta H^0 = -R \left( \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} \right) / \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -8,314 \frac{\ln \left( \frac{0,0395}{0,7453} \right)}{\left( \frac{1}{590} - \frac{1}{660} \right)} = 135857 \text{ (Дж)}.$$

**6.6 Розрахуйте** зміну ентропії реакції при 660 К.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{135857 - 1613}{660} = 203,4 \text{ (Дж} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}.$$

**11 клас**  
**II теоретичний тур**

**Задача 1. Електрофільне заміщення**

Для ароматичних сполук характерні реакції електрофільного заміщення. Найефективнішими реагентами для даного типу реакцій є речовини, що містять частинку  $X^+$ . Вперше гіпотезу про існування частинки  $X^+$  висунув у 1903 році Ойлер, а реальні експериментальні докази отримав у 1946 році Ганч. Одним з важливих доказів існування частинки  $X^+$  стали криоскопічні дослідження розчину нітратної кислоти у безводній сульфатній. Було встановлено, що зниження температури замерзання 1% розчину складає  $3,96^\circ\text{C}$ .

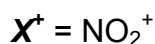
Для довідки: зниження температури замерзання розчинника  $\Delta T = i \cdot k_{кр} \cdot m$ , де моляльність  $m = \frac{n}{m_{\text{розчинник}}}$ ;  $n$  – кількість розчиненої речовини, моль;  $k_{кр}$  – криоскопічна константа;  $i$  – ізотонічний коефіцієнт; маса розчинника  $m_{\text{розчинник}}$  виражена у кілограмах. Криоскопічна константа сульфатної кислоти  $6,17 \frac{\text{K} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$ .

**1-1. Розрахуйте** ізотонічний коефіцієнт розчину нітратної кислоти у безводній сульфатній. **Наведіть** рівняння хімічної реакції, яке пояснює таке значення ізотонічного коефіцієнту.

Ізотонічний коефіцієнт:  $i \approx 4$

Рівняння хімічної реакції:  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$ .

**1-2. Запишіть** формулу частинки  $X^+$ . **Вкажіть** геометричну форму даної частинки (підкресліть правильну відповідь).



1. Т-подібна
2. Лінійна
3. Кутова
4. Тетраедрична

**1-3. Запропонуйте** альтернативні методи доказу існування  $X^+$ .

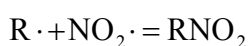
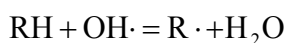
Спектроскопічне вивчення розчинів нітратної кислоти у безводних сульфатній, хлорній кислотах. Рентгеноскопічне дослідження солей нітронію.

**1-4. Наведіть** приклади трьох сполук, здатних генерувати  $X^+$ .



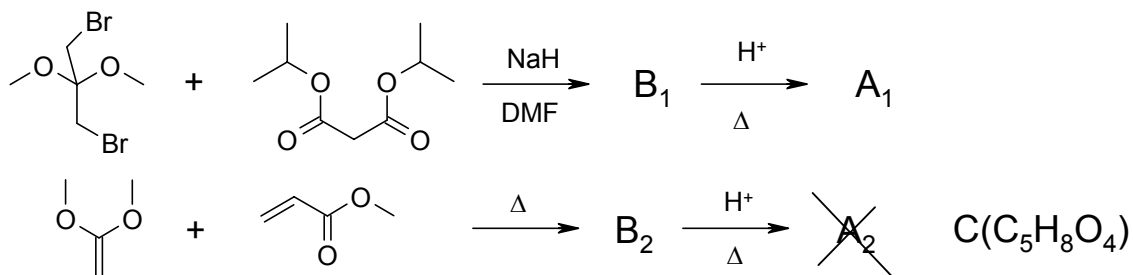
**1-5.** Введення угруповання  $X$  у молекулу вуглеводню не завжди відбувається за механізмом реакцій електрофільного заміщення. **Наведіть приклад** альтернативного механізму.

Наприклад, парофазне нітрування алканів (радикальний механізм):



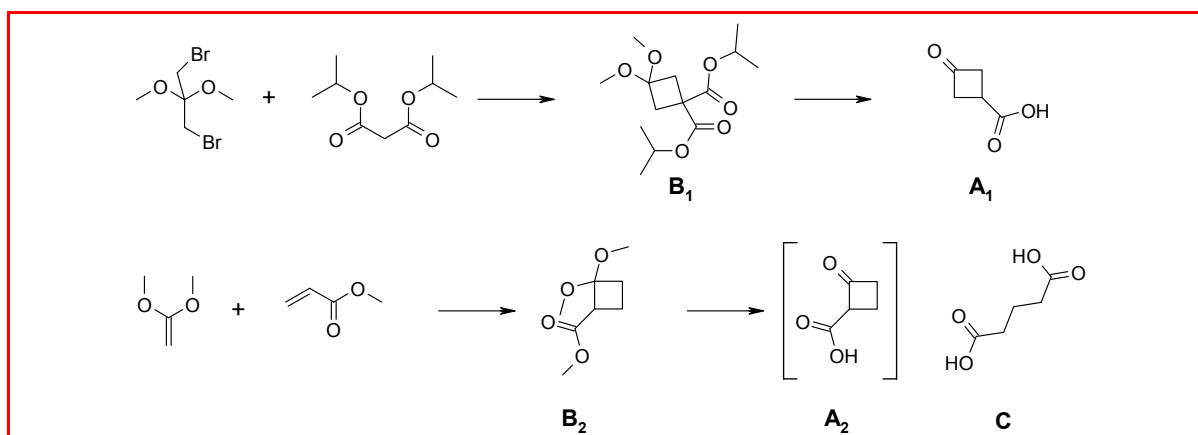
## Задача 2. Циклізація та циклоприсєднання

Нижче наведено схеми, запропоновані для синтезу ізомерних аліциклічних сполук **A**<sub>1</sub> та **A**<sub>2</sub>.



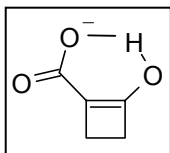
Відомо, що **A**<sub>1</sub> і **A**<sub>2</sub> є кислотами, причому **A**<sub>2</sub> сильніша за **A**<sub>1</sub>. Цікаво, що спроба отримати **A**<sub>2</sub> з **B**<sub>2</sub> приводить лише до дикарбонової кислоти **C** (брутто-формула C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>).

2-1. Зобразіть структурні формули сполук **A**<sub>1</sub>, **A**<sub>2</sub>, **B**<sub>1</sub>, **B**<sub>2</sub>, **C**.



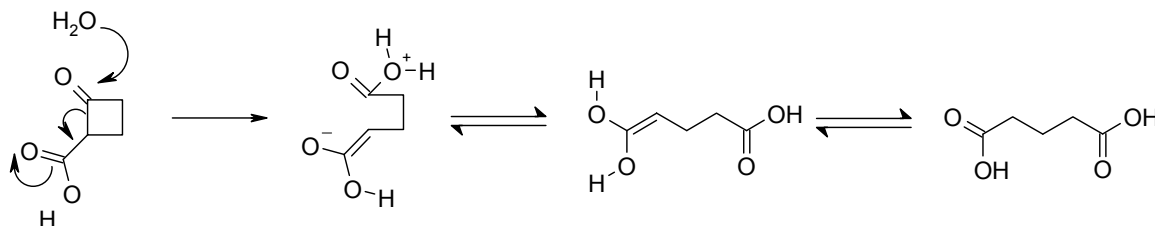
2-2. Поясніть, чому кислота **A**<sub>2</sub> є сильнішою за **A**<sub>1</sub>.

Більша сила **A**<sub>2</sub> обумовлена більшою стабільністю аніона **A**<sub>2</sub> завдяки значному внеску такої резонансної структури:

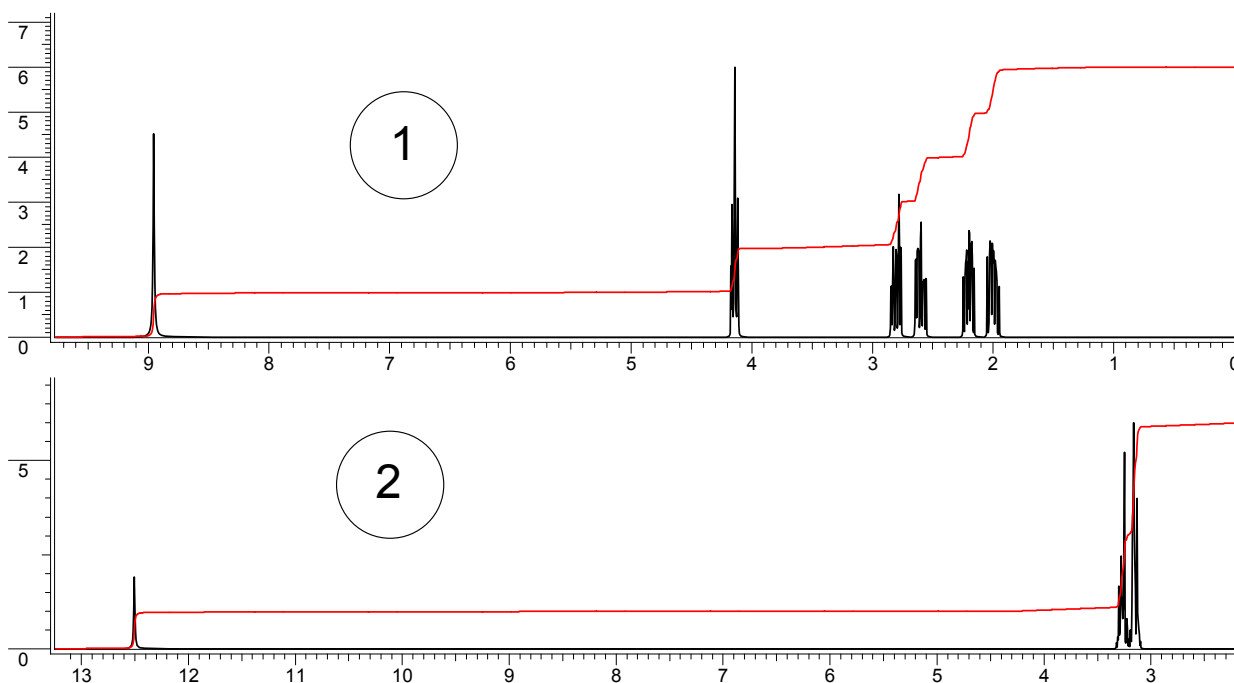


2-3. Запропонуйте механізм утворення **C**.

**С** утворюється внаслідок нуклеофільної атаки молекули води по карбонільній групі та подальшого розкриття циклобутанового кільця:



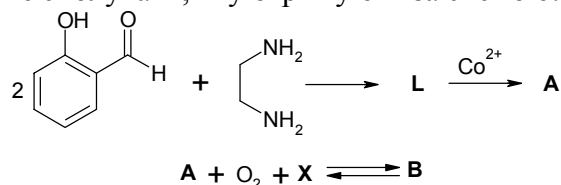
**2-4.** Нижче наведено ПМР-спектри сполук **A<sub>1</sub>** та **A<sub>2</sub>**. **Вкажіть**, який зі спектрів відповідає якій сполуці. Відповідь **обґрунтуйте**.



Спектр 1 – **A<sub>2</sub>**, спектр 2 – **A<sub>1</sub>**. В **A<sub>1</sub>** всі хімічні зсуви повинні бути приблизно однаковими через наявність лише одного акцептора, а в **A<sub>2</sub>** хімічний зсув  $\alpha$ -протону внаслідок сусідства одразу двох акцепторних груп сильно зміщений в слабе поле по відношенню до всіх інших протонів.

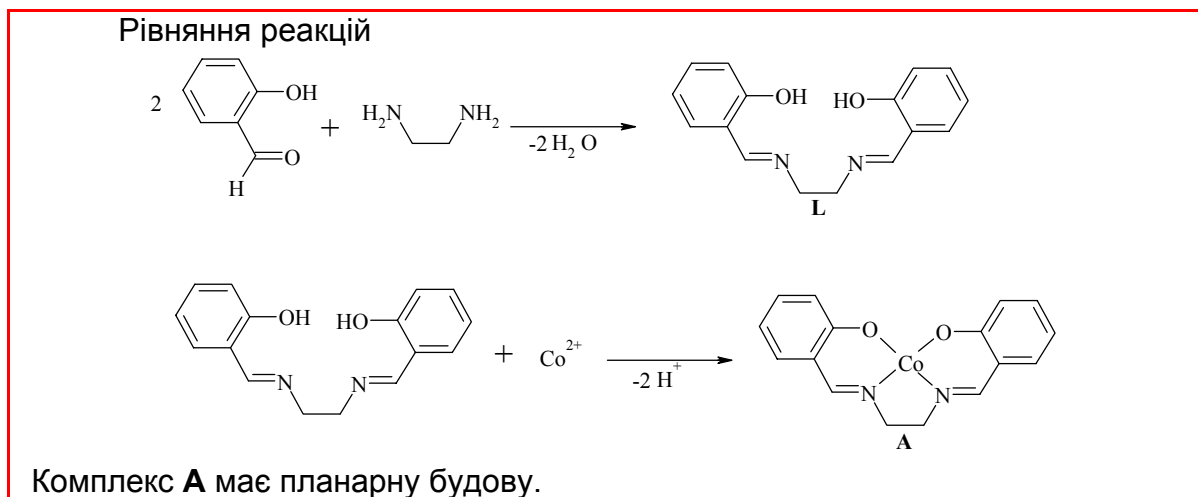
### Задача 3. Молекули-клешні

Хелатними (chele – клешня) сполуками називають клас координаційних сполук, в яких центральний атом входить до складу циклу з одним або кількома полідентатними лігандами. Зокрема, активний центр гемоглобіну містить іон феруму, який координує макроциклічний порфіриновий ліганд. Відомі і значно простіші комплексні сполуки, молекули яких також здатні ефективно переносити кисень і знову регенеруватися. Прикладом такої речовини є сполука **A**, яку отримують за схемою:



де **X** – донорний розчинник.

**3-1. Зобразіть** будову речовин **L** і **A** і напишіть рівняння реакцій, що відповідають схемі синтезу **A**.

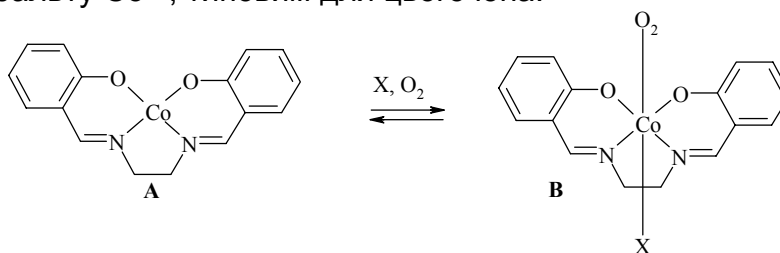


**3-2. Поясніть**, чому комплекс **A** здатен обернено зв'язувати кисень?

**Напишіть** рівняння реакції переносу кисню.

**Зобразіть** будову комплексу **B**, вкажіть, геометрію оточення центрального іона в ньому.

При перенесенні кисню молекула  $\text{O}_2$  окиснює йон  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{3+}$ , до якого координується утворений йон  $\text{O}_2^-$ . При цьому відбувається додаткова координація молекули розчинника для завершення побудови октаедричного оточення кобальту  $\text{Co}^{3+}$ , типовим для цього іона.



**3-3. Поясніть**, чому барботування азоту через розчин сполуки **В** приводить до утворення комплексу **А**, хоча координація азоту до іона кобальту не відбувається?

Хоча азот безпосередньо не приймає участі в реакції, проте при барботуванні зменшується парціальний тиск кисню і рівновага зміщується в сторону утворення **А**.

Встановлено, що комплекси з хелатними лігандами стійкіші за відповідні комплекси з монодентатними лігандами, що містять ті ж донорні атоми. Це явище дістало назву «хелатного ефекту». В таблиці наведено деякі термодинамічні дані (для 298К) для реакцій утворення комплексних іонів  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  та  $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ , де en – етилендіамін.

Комплекс	$\lg \beta$	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,44	-53,14		
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	10,62	-56,48		

Загальна константа стійкості ( $\beta$ ) комплексної частки  $\text{ML}_n$  – це константа рівноваги реакції  $\text{M} + n\text{L} = \text{ML}_n$ .

**3-4. Заповніть** пропуски в таблиці, наведіть розрахунки.

Комплекс	$\lg \beta$	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,44	-53,14	-42,40	-36,04
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	10,62	-56,48	-60,52	13,55

**3-5. Обчисліть**  $\Delta G^0$  реакції  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{en} = [\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+} + 4\text{NH}_3$ .

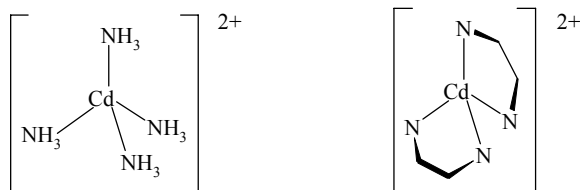
$\Delta G^0 = -18,12$  кДж/моль

**3-6.** На основі результатів, одержаних в п. 3-4 і 3-5, **поясніть причину** хелатного ефекту.

Найбільший внесок у хелатний ефект дає ентропійна складова. При заміщенні монодентатних лігандів хелатними ентропія системи суттєво зростає за рахунок збільшення кількості частинок у системі.

**3-7. Визначте** тип гібридизації орбіталей іона кадмію в катіонах  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  та  $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$  і **зобразіть будову** цих іонів.

$sp^3$ -Гібридизація. Іон  $\text{Cd}^{2+}$  знаходиться в тетраедричному оточенні:



3-8. Оцініть магнітний момент іона  $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ .

0

#### Задача 4. Метод Мора

Для визначення вмісту хлорид-іонів у розчині широко використовують метод Мора. Його суть полягає в прямому титруванні розчину, що містить хлорид-іони, розчином аргентум нітрату. В якості індикатора застосовують калій хромат (іони  $\text{CrO}_4^{2-}$  утворюють з іонами  $\text{Ag}^+$  забарвлений у цегляно-червоний колір осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ). Цей осад починає утворюватися лише після того, як практично всі хлорид-іони осаджуються у виді білого осаду  $\text{AgCl}$ .

Для проведення титрування взяли наважку  $\text{NaCl}$  масою 5,00 г. Її розчинили у  $100,0 \text{ см}^3$  дистильованої води та відібрали аліквоту  $10,0 \text{ см}^3$ . Останню відтитрували розчином аргентум нітрату з концентрацією  $0,120 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

Для довідки: добутки розчинності:  $K_{\text{SO}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль}^3 \cdot \text{дм}^{-9}$ ,  
 $K_{\text{SO}}(\text{AgCl}) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{дм}^{-6}$ .

4-1. Поясніть, чому спочатку осаджується  $\text{AgCl}$ , а вже після нього –  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ?

Визначте концентрації  $[\text{Ag}^+]$  та  $[\text{Cl}^-]$  у розчині, що містив хлорид-іони і до якого було додано стехіометричну кількість іонів  $\text{Ag}^+$  (у відтитрованому розчині).

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

4-2. Розрахуйте молярну концентрацію калій хромату, необхідну для того, щоб кінцева точка титрування хлорид-іонів збігалася з точкою стехіометричності.

У точці стехіометричності концентрація іонів  $\text{Ag}^+$  в розчині становить  $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-12}}{10^{-10}} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

4-3. Поясніть, як вплине на результати титрування відхилення концентрації калій хромату в більший чи менший бік від визначеного в п. 4-2 значення.

Якщо концентрація  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  набагато перевищує  $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  починає осаджуватися до точки стехіометричності, тобто розчин, що містить хлорид-іони, буде недотитрованим. Якщо концентрація  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  менше  $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ , осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  утворюватиметься лише при надлишку іонів аргентуму, розчин буде перетитровано.



4-4. **Поясніть**, чи можна використовувати метод Мора для визначення вмісту хлорид-іонів при а) кислому і б) лужному середовищі розчину.

а) З кислих розчинів осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  не випадає.

б) При додаванні розчину солі аргентуму до лужного розчину утворюється бурий осад  $\text{Ag}_2\text{O}$ , через що аналіз стає неможливим.

4-5. **Наведіть** приклади катіонів та аніонів, присутність яких у розчині, що титрують, заважає визначенню хлорид-іонів за методом Мора. Відповідь поясніть.

Визначенню хлорид-іонів за методом Мора заважають усі іони, які в нейтральному середовищі утворюють з  $\text{Ag}^+$  малорозчинні сполуки ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  тощо), а також деякі катіони, які в нейтральних розчинах гідролізуються ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), або утворюють забарвлені осад з  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ).

### Задача 5. Мебіфон

Сіль **X** (масові частки елементів такі: карбон – 5,46%, фосфор – 28,18%, натрій – 20,90%) є високоефективним протипухлинним вітчизняним лікарським засобом. Схема отримання цієї сполуки (схема 1) наведена нижче:

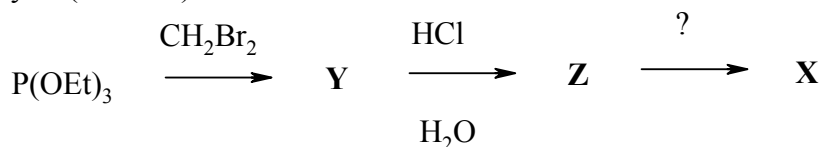


Схема 1.

Але при впровадженні цієї схеми у виробництво з'ясувалося, що вона є витратною. Зараз на впровадженні знаходиться нова схема отримання **X** (*i*-Pr – ізопропіл) (схема 2):

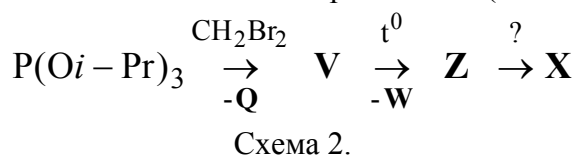
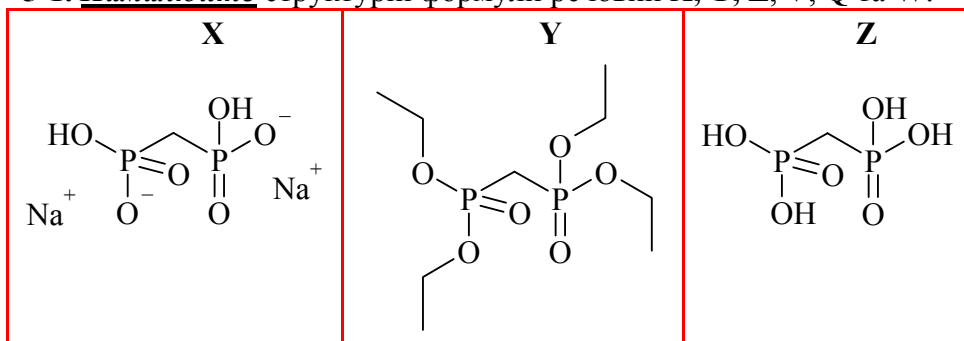


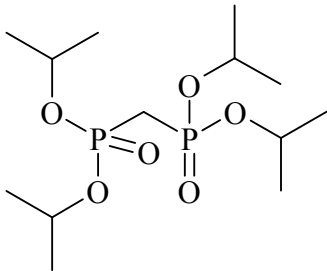
Схема 2.

Відомо, що

- сполуки **X** та **Z** дають по одному сигналу у спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  та  $^{31}\text{P}$ ;
- **Z** – чотирьохосновна кислота,
- в сполуці **Q** масова частка бромів становить 64,97%;
- речовина **W** – за звичайних умов газ з густиною за повітрям 1,448.

5-1. **Намалюйте** структурні формули речовин **X**, **Y**, **Z**, **V**, **Q** та **W**.



<b>V</b> 	<b>Q</b> <i>i</i> -пропілбромид	<b>W</b> пропілен
---	------------------------------------	----------------------

**5-2. Вкажіть** мультиплетність сигналів у спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (з повною розв'язкою від протонів) та  $^{31}\text{P}$  у речовині **Z** (спін-спінова взаємодія обмінних протонів знехтуйте).

$^{13}\text{C}$  – триплет

$^{31}\text{P}$  – триплет

**5-3. Підкресліть** вірну причину комерційної переваги схеми 2 над схемою 1.

- вихідні сполуки, використані у схемі 1, дорожчі за відповідні у схемі 2
- схема 1 потребує більших витрат енергетичних ресурсів
- у схемі 1 трудомістким є виділення сполуки **Z** внаслідок її водорозчинності
- у схемі 1 використовуються більш токсичні вихідні речовини

За модифікованою промисловою схемою 2 сполуку **X** добувають без виділення й очистки проміжної сполуки **V**.

**5-4. Запропонуйте спосіб контролю** закінчення реакцій утворення **V** та **X** без виділення **V**.

За спектрами ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакційних сумішей або за кількостями речовини *i*-PrBr та пропілену, що виділяються в реакціях утворення сполук **V** та **Z**, відповідно.

Відомі такі експериментальні дані (в дужках наведено тиск):

$T_{\text{кип}}(\text{CH}_2\text{Br}_2) = 98\text{ }^\circ\text{C}$  (1 Бар)       $T_{\text{кип}}(\text{V}) = 98\text{ }^\circ\text{C}$  (0,001 Бар)       $T_{\text{розкладу}}(\text{X}) = 230\text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{кип}}(\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3) = 98\text{ }^\circ\text{C}$  (1 Бар)       $T_{\text{розкладу}}(\text{V}) = 219\text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{кип}}(\text{Q}) = 60\text{ }^\circ\text{C}$  (1 Бар)       $T_{\text{пл}}(\text{X}) = 198\text{ }^\circ\text{C}$

**5-5. Запропонуйте** оптимальний температурний режим (допускається інтервал температур) проведення двостадійного синтезу **X** (схема 2) в одному реакторі при атмосферному тиску.

Спочатку реакцію поводять при  $98\text{ }^\circ\text{C}$  до повної конверсії  $\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_3 \rightarrow \text{V}$ , а потім у інтервалі від  $220\text{ }^\circ\text{C}$  до  $229\text{ }^\circ\text{C}$  до повної конверсії  $\text{V} \rightarrow \text{X}$ .

Для сполуки **Z**, фосфорної та оцтової кислот показники ступінчастих констант дисоціації становлять:

**Z**:  $pK_{a1} = 2,20$ ;  $pK_{a2} = 2,87$ ;  $pK_{a3} = 7,45$ ;  $pK_{a4} = 10,69$ ;

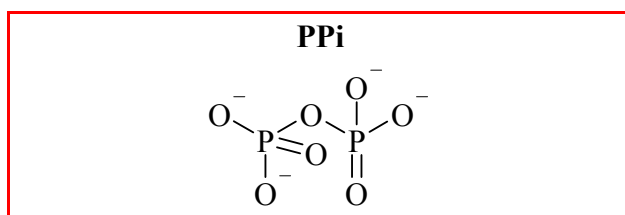
$\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $pK_{a1} = 2,12$ ;  $pK_{a2} = 7,20$ ;  $pK_{a3} = 11,9$ ;

$\text{HOAc}$ :  $pK_{a1} = 4,75$

**5-6. Підкресліть** вірні умови переведення **Z** у **X**,

- обробка **Z** надлишком водного розчину NaOH з наступним випаровуванням води і перекристалізацію з етанолу
- обробка **Z** надлишком NaOAc в етанолі з наступною перекристалізацією з етанолу
- обробка **Z** 1,5 еквівалентами K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (у водному розчині), потім висадження етанолом і перекристалізація з етанолу

**5-7.** Антиметаболітом якої природної частинки (її називають **PPi**) є чотирьохзарядний аніон кислоти **Z**?



#### Задача 6. Ізотопний ефект

Кінетичний ізотопний ефект (KIE) хімічної реакції полягає у зміні константи швидкості хімічної реакції при заміні одного нукліда на інший нуклід того ж самого елемента (наприклад, протію <sup>1</sup>H на дейтерій D≡<sup>2</sup>H). Якщо ізотопне заміщення відбувається безпосередньо в реакційному центрі, то кажуть про первинний ізотопний ефект. Вважають, що найбільший внесок у KIE дає зміна при ізотопному заміщенні енергії нульових коливань зв'язку. Енергія коливань *E* визначається за формулою

$$E = \frac{h\nu}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

де  $\nu$  – частота коливань,  $k$  – силова стала хімічного зв'язку,  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  – зведена маса

(коефіцієнти 1 і 2 відповідають атомам, що утворюють хімічний зв'язок).

**6-1.** Вважаючи, що силова стала при ізотопному заміщенні не змінюється, розрахуйте відношення енергій нульових коливань ( $E_0$ ) зв'язків C–H та C–D.

Відомо, що енергію активації хімічної реакції в першому наближенні можна розглядати як різницю між енергіями нульових коливань перехідного стану ( $\nu_0^\#$ ) та вихідної сполуки ( $\nu_0$ ):

$$E_A = \frac{h}{2} (\nu_0^\# - \nu_0)$$

Енергію активації зв'язку C–H позначимо  $E_A(\text{H})$ .

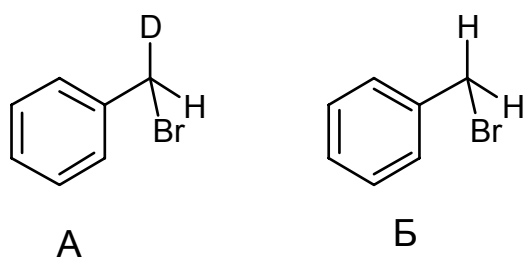
6-2. **Виразіть** енергію активації зв'язку C–D ( $E_A(D)$ ) через  $E_A(H)$ .

6-3. **Розрахуйте** теоретичне значення співвідношення констант швидкостей реакції розриву зв'язку карбон-гідроген при ізотопному заміщенні H на D. Вважайте, що передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса не залежить від ізотопного складу сполук.

При вільнорадикальному монобромованні монодейтерометилбензену (МДБ) в розчині  $CCl_4$  в присутності N-бромсукциніміду (НБС) утворюються продукти **А** і **Б**. Дослідження кінетики реакції дало такі результати ( $c_{MDT}^0 = 0,1$  моль/л,  $c_{HBC}^0 = 2$  моль/л):

Час, с	2	5	10	20	30	60
$C(A) \cdot 10^3$ , моль/л	12,0	26,8	44,7	64,8	73,8	80,5
$C(B) \cdot 10^3$ , моль/л	2,8	6,2	10,4	15,1	17,1	18,7

6-4. **Наведіть** структуру сполук **А** та **Б**, які є продуктами вільнорадикального бромовання МДБ, якщо **А** має хіральний атом карбону.



6-5. **Визначте** порядок реакції за МДБ (розрахунковим шляхом або графічно) та **розрахуйте** константу швидкості реакції бромовання МДБ.

Час, с	2	5	10	20	30	60
$C(A) \cdot 10^{-3}$ , моль/л	12	26,8	44,7	64,8	73,8	80,5
$C(B) \cdot 10^{-3}$ , моль/л	2,8	6,2	10,4	15,1	17,1	18,7
$\ln(C(MDB))$	-2,46	-2,7	-3,1	-3,91	-4,7	-7,1

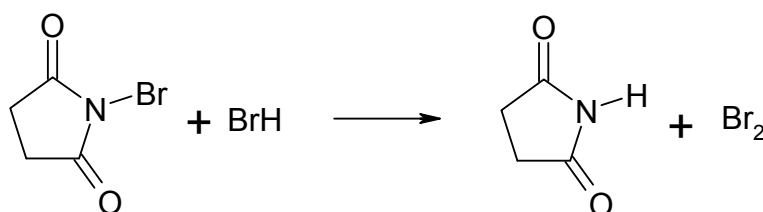
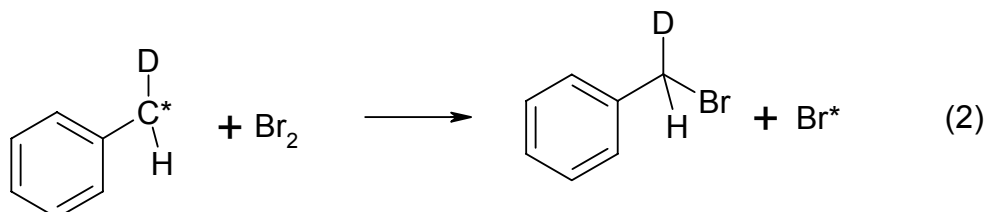
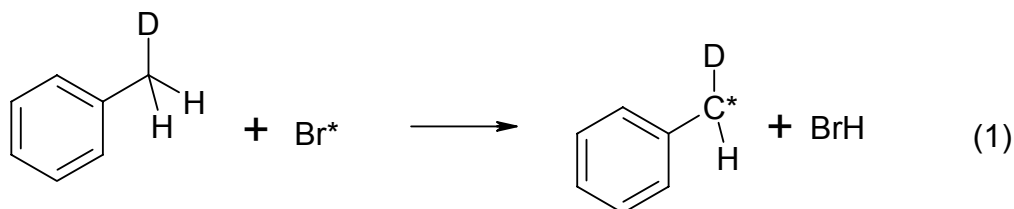
Залежність  $\ln(c)$  від часу є лінійною, реакція має перший порядок.

$$k = 0,080 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

6-6. **Розрахуйте** співвідношення констант швидкості утворення сполук **А** та **Б**, якщо для них є справедливим співвідношення  $k_1/k_2 = c_1/c_2$ , де  $c_1$  та  $c_2$  – відповідні кількості речовини вихідної сполуки, з яких утворилися продукти (1) та (2), відповідно.

$$k_1/k_2 = 4,3.$$

За результатами кінетичних досліджень цієї реакції було запропоновано такий механізм:



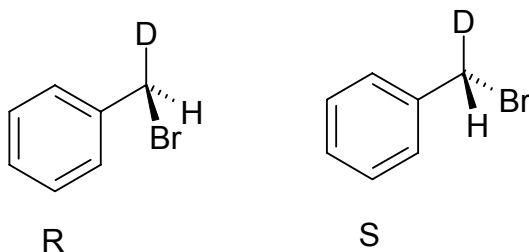
6-7. Ґрунтуючись на отриманій вами величині КІЕ, вказіть, яка зі стадій цього механізму – (1) чи (2) – є швидкістю лімітуючою.

Лімітуючою швидкістю є стадія (1).

6-8. Для чого при проведенні цієї реакції на початку завжди додають невелику кількість джерела вільних радикалів (добензоїлпероксиду або азоізобутиронітрилу)?

Для ініціювання ланцюгового процесу.

6-9. Намалюйте енантіомери продукту монобромовування МДБ та вказіть абсолютну конфігурацію хірального атому.

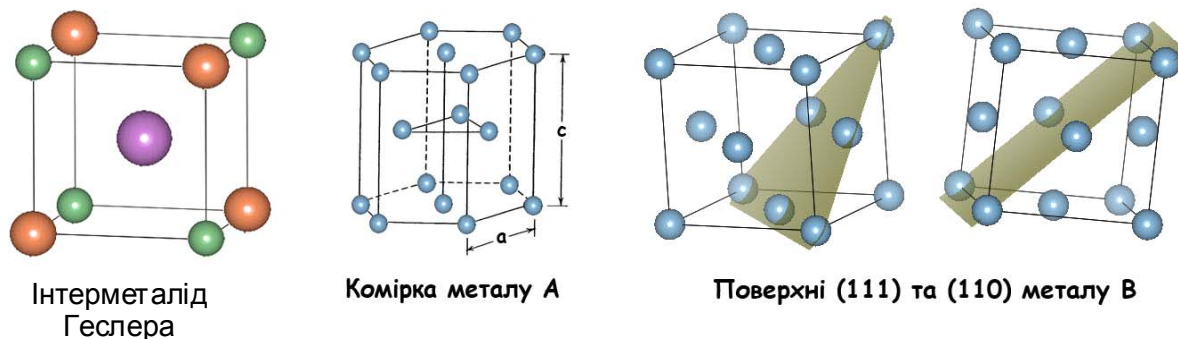


### Задача 7. Інтерметалід Геслера

В 1903 році інженер Геслер відкрив сполуку трьох металів (інтерметалід), який складався з об'ємноцентрованих комірок і проявляв феромагнітні властивості, в той час як

жоден з металів не є феромагнітним. Цілий ряд інтерметалідів з такою будовою та властивостями було названо інтерметалідами Геслера.

Ці сполуки широко використовують для виготовлення різних функціональних матеріалів, оскільки вони володіють властивістю пам'яті форми, якою можна керувати за допомогою магнітного поля.



**Рис. 1.**

Деякий інтерметалід Геслера складається з металів А, В та мангану. Його стехіометричний склад та структуру відображає об'ємноцентрована комірка (див. рис. 1).

Метал А має компакту гексагональну комірку ( $a = 2,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,09 \text{ \AA}$ ). Густина металу  $\rho = 8,84 \text{ г/см}^3$ .

Метал В ( $\rho = 2,70 \text{ г/см}^3$ ) широко використовується в аерокосмічній техніці.

Для довідки: площа правильного трикутника зі стороною  $a$   $S = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2$

*При розрахунках можете використовувати молярні маси атомів, округлені до цілих чисел.*

**7-1. Поясніть**, чи можна вважати комірку інтерметаліду Геслера, наведену на рис.1, елементарною?

Комірка не є елементарною.

**7-2. Визначте** кількості атомів різних металів, що входять до комірки інтерметаліду Геслера, наведеної на рис. 1. Який висновок про стехіометрію сполуки можна зробити?

Стехіометричний склад інтерметаліду –  $XY_{0.5}Z_{0.5}$  (якому з металів – А, В чи мангану – відповідають позначення X, Y, Z – невідомо).

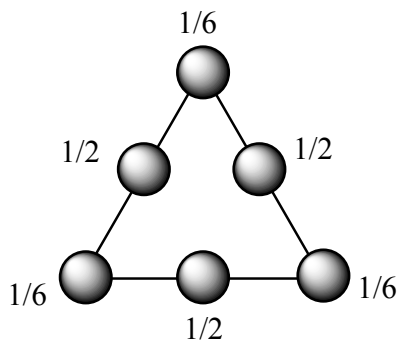
**7-3.** На якій з поверхонь металу В – (111) чи (110) – атоми металу займають менше місця є (поверхня є більш компактною)? Відповідь обґрунтуйте розрахунками.

Розглянемо поверхню металу (111), обмежену елементарною коміркою. Це правильний трикутник зі стороною  $\sqrt{2}a$ . В цьому трикутнику три атоми на вершинах належать одночасно шести трикутникам. Отже, загалом маємо 1/2 атома. Три атоми, які знаходяться по центру сторін, одночасно належать двом трикутникам. Отже,

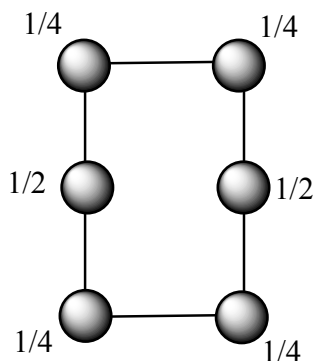
виходить 1,5 атома. Загалом маємо 2 атоми. Площа трикутника:

$$S = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (\sqrt{2} \cdot a_0)^2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_0^2$$

Один атом займає площу  $S = \frac{\sqrt{3}a_0^2/2}{2} = 0,433a_0^2$



Поверхня (111)  $N = 3 \cdot (1/6) + 3 \cdot (1/2) = 2$



Поверхня (110)  $N = 4 \cdot (1/4) + 2 \cdot (1/2) = 2$

Перейдемо тепер до поверхні 110, яка обмежена елементарною коміркою.

Це прямокутник зі сторонами  $a_0$  та  $\sqrt{2}a_0$ , його площа буде  $\sqrt{2}a_0^2$ .

В цьому прямокутнику 4 атоми на вершинах належать одночасно чотирьом таким прямокутникам, тобто на один прямокутник припадає 1 атом з вершин. А 2 атоми, які знаходяться в центрі довгих сторін, належать одночасно двом таким прямокутникам, отже на кожен прямокутник приходить 1 такий атом, а загалом маємо 2 атоми. Отже, кожен атом займає площу  $S = \frac{\sqrt{2}a_0^2}{2} = 0,707a_0^2$

Таким чином, атом з поверхні 111 займає менше місця, ніж атом з поверхні 110, **поверхня 111 є більш компактною.**

7-4. Як називається тип комірки, яку має метал В?

**Гранецентрована комірка.**

Наведена на рис. 1 комірка металу А, що має вид гексагонального паралелепіпеду, не є елементарною. Далі використовуйте як елементарну комірку, наведену нижче на рис. 2 (1/3 комірки з рис. 1):

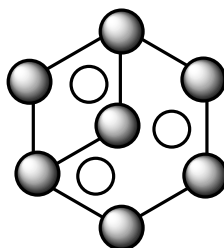


Рис. 2.

7-5. Визначте метал А.

Підказка: скористуйтеся даними про густину металу А.

Комірка з рис. 2 складається з 6 атомів:  $N = \frac{1}{6} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 2 + 1 \cdot 3 = 6$

Об'єм даної комірки дорівнює добутку площі шестикутника на його висоту  $c$ . Шестикутник складається з шести правильних трикутників зі сторонами  $a$ :

$$V = S_{\text{hexa}} \cdot c = 6 \cdot S_{\Delta} \cdot c = 6 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 \cdot c = 6 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 2,5^2 \cdot 4,09 = 66,41 \text{ Å}^3 = 66,41 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot A_r}{N_a \cdot a^3}$$

$$A_r = \frac{\rho \cdot N_a \cdot a^3}{N} = \frac{8,84 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 66,41 \cdot 10^{-24}}{6} = 58,90 \text{ г / моль}$$

Отже, метал **A** – кобальт.

Енергія поверхні (111) металу **B**, оцінена експериментально, становить  $2,70 \text{ Дж/м}^2$ . Енергія тієї ж поверхні, розрахована квантово-хімічною програмою *Quantum ESPRESSO*, має величину  $1,08 \text{ еВ/атом}$  (на  $10,0\%$  менше експериментального значення).

**7-6.** Визначте метал **B**.

*Підказка: розгляньте поверхневу енергію, знайдіть площу, яку займає на поверхні один атом металу **B** і скористуйтеся даними про густину металу **B**.*

Поверхнева енергія металу **B** складає  $2,70 \text{ Дж/м}^2$ . Значення, менше на  $10\%$ , становить  $2,43 \text{ Дж/м}^2$ . Отже,  $2,43 \text{ Дж/м}^2 = 1,08 \text{ еВ/атом}$ ,

$$1 \text{ еВ/атом} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/атом} = 2,25 \text{ Дж/м}^2.$$

На один атом припадає площа

$$s = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{2,25} = 0,711 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 = 0,433 a_0^2$$

$$\text{Звідси } a_0 = \sqrt{\frac{0,711 \cdot 10^{-19}}{0,433}} = 4,05 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Густина

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot A_r}{N_a \cdot a^3}$$

Молярна маса атомів металу **B**

$$A_r = \frac{\rho \cdot N_a \cdot a^3}{N} = \frac{2,70 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (4,05 \cdot 10^{-8})^3}{4} = 27,00 \text{ (г/моль)}.$$

Метал **B** – алюміній.



Густина інтерметаліду Геслера  $\rho = 6,81 \text{ г/см}^3$ , параметр комірки  $a = 2,90 \text{ Å}$ .  
7-7. Визначте стехіометричний склад інтерметаліду Геслера.

Молярна маса інтерметаліду

$$M = \rho \cdot N_a \cdot a^3 = 6,81 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (2,90 \cdot 10^{-8})^3 = 100,00 \text{ г / моль}$$

Це значення, виходячи з комірки інтерметаліду (рис. 1), відповідає складу  $XY_{0.5}Z_{0.5}$ . Залишається з'ясувати, два атоми якого з металів входять до формульної одиниці.

Розглянемо три варіанти: це кобальт, алюміній або манган:

Al:  $27 + 0,5 \cdot (59 + 55) \neq 100$ ,

Co:  **$59 + 0,5 \cdot (27 + 55) = 100$** ,

Mn:  $55 + 0,5 \cdot (27 + 59) \neq 100$ .

**Інтерметалід Геслера –  $\text{Co}_2\text{MnAl}$ .**