



Завдання і розв'язки
теоретичних турів IV етапу

50-ї Всеукраїнської олімпіади з хімії

50-та Всеукраїнська олімпіада з хімії
Рівне 2013

50-та Всеукраїнська олімпіада з хімії
Рівне 2013

Рівне 2013

Голова журі
Заступник голови журі

Ю. В. Холін
К.С. Гавриленко

Куратори класів

О. Ю. Усенко
М.О. Колосов
С.В. Колотілов
К.С. Гавриленко

Експерт олімпіади
Координатор олімпіади, заступник
голови оргкомітету

І.В. Комаров
Г. І. Мальченко

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

Сергія **Алексєєва**
Світлани **Вест**
Михайла **Виборного**
Дмитра **Волочнюка**
Костянтина **Гавриленка**
Олександра **Григоренка**
Ігоря **Довганя**
Вікторії **Дорофєєвої**
Тетяни **Друженко**
Олега **Жикола**
Євгена **Калініченка**
Дмитра **Кандаскалова**
Максима **Колосова**

Сергія **Колотілова**
Олександра **Корсуна**
Олександра **Ляпунова**
Євгена **Остапчука**
Павла **Попеля**
Сергія **Пуніна**
Дмитра **Радченка**
Руслана **Полуніна**
Антоня **Ткаченка**
Наталії **Усенко**
Олександра **Усенка**
Юрія **Холіна**

© 2013 Предметно-методична комісія 50-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.

**Теоретичні тури
50-ї Всеукраїнської
олімпіади з хімії**

Завдання і розв'язки

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:	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E_{\text{комірки}}^0$ □ $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$	
Швидкість світла у вакуумі:	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	Кількість електрики:	$Q = I \cdot t$
Ноль за шкалою Цельсія:	273,15 К	Рівняння Арреніуса:	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ при 25 °С
1 Н = 1 кг·м·с ⁻² 1 еВ = 1,602·10 ⁻¹⁹ Дж		Кількість електрики:	$Q = I \cdot t$
Заряд електрона:	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$	Рівняння Нернста	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\Pi(\text{Ox}_i)^{v_i}}{\Pi(\text{Red}_i)^{v_i}}$
Нормальні умови (н.у.):	температура 0°С, тиск 1 атм.	Закон Бера–Бугера– Ламберта	$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Стандартний тиск:	1 Бар = 10 ⁵ Па	Інтегральна форма рівняння Клапейрона-Клаузіуса	$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$
1 атм = 760 Торр = 1,01325·10 ⁵ Па		Ізобара хімічної реакції	$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
Об'єм сфери:	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$	Інтегральна форма ізобари реакції	$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$
Середня молярна маса повітря	29 г/моль		

Таблиця періодичної системи елементів

1																	18																												
1 H 1.008												13	14	15	16	17	2 He 4.003																												
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																												
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																												
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																												
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																												
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																												
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																																									
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.05</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np 237.05</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (254)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (256)</td> <td>102 No (254)</td> <td>103 Lr (257)</td> </tr> </table>																		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97																																
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)																																

8 клас

I теоретичний тур

Задача 1. Стародавня мова

Пограємо в таку гру: в наведеній латинській фразі змішуємо літери, а потім складаємо з них позначення хімічних елементів таким чином, щоб всі літери були задіяні. Велику та малу літери розрізняти не будемо. Приміром: "Veni, vidi, vici"; розсіпані літери збираємо в такі символи елементів: Ne, Cd, V (3 шт), I (5 шт). Отже, є два таких вислови: а) "Errare humanum est" б) "Per aspera ad astrum".

1. Для кожного з них окремо **складіть із літер символи** якомога більшої кількості різних хімічних елементів (всі літери мають бути задіяні).

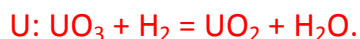
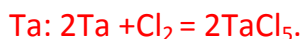
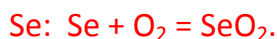
<i>"Errare humanum est"</i>	<i>"Per aspera ad astrum"</i>
Mn, Sm, Ta, Ru, Ra, Eu, He, Er	Ta, Ra, Ar, Re, Se, As, Pd, Pm, U

2. **Оберіть** з вашого переліку елементів найбільш електронегативний і найменш електронегативний (інертні гази не враховуйте), та запишіть їх електронні формули.

	Елемент	Електронна формула
Найменш електронегативний:	Ra	[Rn]7s ²
Найбільш електронегативний:	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴

3. Для кожного елемента з п.1 **визначте**, чи є він металом, і **запишіть одне рівняння реакції** за участі будь-яких речовин, що містять цей елемент. Якщо хімічні властивості саме цього елемента вам невідомі, візьміть для реакції його аналог, обґрунтувавши заміну.

<p>Метали:</p> <p style="text-align: center; color: red;">Mn, Sm, Ta, Ru, Ra, Eu, Er, Re, Pd, Pm, U</p> <p>Рівняння:</p> <p style="color: red;">Ar, He – не вступають у хімічні взаємодії.</p> <p style="color: red;">As: $2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$.</p> <p style="color: red;">Eu, Er, Pm, Sm:</p> <p style="color: red;">$4X + 3O_2 = 2X_2O_3$; $2X + 3Cl_2 = 2XCl_3$; $2X + 6HCl = 2XCl_3 + 3H_2$;</p> <p style="color: red;">$X(OH)_3 + 3HCl = XCl_3 + 3H_2O$.</p> <p style="color: red;">Mn: $KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$.</p> <p style="color: red;">Pd: $PdCl_2 + CO + 2H_2O = Pd + 2HCl + CO_2$</p> <p style="color: red;">Ra: $Ra + 2H_2O = 2Ra(OH)_2 + H_2$.</p> <p style="color: red;">Re: $2Re + 7O_2 = Re_2O_7$.</p>
--



4. Що вам відомо про латинську мову? Спробуйте навести переклад всіх трьох згаданих в умові афоризмів, якщо всі вони певною мірою стосуються наших змагань.

"Veni, vidi, vici" – "Прийшов, побачив, переміг"

"Errare humanum est" – "Людині притаманно помилятися"

"Per aspera ad astrum" – "Крізь терени до зірок"

Задача 2. Небезпечна сіль

У серпні 2009 року співробітників однієї з лабораторій Гарвардського університету було госпіталізовано у місцевій клініці. Проведені дослідження показали, що причиною цього стало отруєння бінарною речовиною **A**. Вам пропонується встановити формулу солі **A**, користуючись описаними нижче хімічними перетвореннями.

До речовини **A** додали стехіометричну кількість концентрованої хлоридної кислоти за наявності каталізатора. В результаті реакції утворилося чотири продукти в еквімолярному співвідношенні: дві солі (**B** та **B**) та два гази (**G** та **D**), що є простими речовинами. Молекула газу **G** містить більше електронів, ніж молекула **D**. Суміш газів **G** та **D** масою 10 г зібрали у посудину об'ємом 2 л. За температури 27 °С тиск в посудині склав 251939 Па. Реакційну суміш, випарували при 150 °С і в сухому залишку отримали білий кристалічний порошок. Якщо цей порошок нагріти до 350 °С то в залишку можна виявити лише сіль **B** ($w(\text{Cl}) = 60,66\%$). При цьому втрата маси складає 47,79 %.

1. **Визначте формули** зашифрованих речовин. **Запишіть рівняння** взаємодії солі **A** з хлоридною кислотою.

Очевидно сіль Б – хлорид $KtCl_n$. Обчислимо молярну масу катіону Kt :

$$\frac{M(Kt)}{M(Kt) + 35.45n} = 0.3934$$

$$M(Kt) = 23n$$

При $n = 1$ Б – NaCl при $n = 4$ Б – $ZrCl_4$

Сіль В за температури $350^\circ C$ повністю розкладається без твердого залишку. Отже не містить металічного елемента у своєму складі. Ймовірно є сіллю амонію, фосфонію або аналогічного катіону. Знайдемо молярну масу солі В:

$$\frac{M(B)}{M(B) + M(B)} = 0.4749$$

Для випадку Б – NaCl, $M(B) = 53,5$ г/моль. В – NH_4Cl

Для випадку Б – $ZrCl_4$, $M(B) = 213$ г/моль. Не вдається знайти сіль, що задовольняє умову задачі.

Знайдемо середню молярну масу газової суміші Г та Д:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 300}{251939 \cdot 0.002} = 49.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Оскільки суміш еквімолярна, то $M(G) + M(D) = 49,5 \cdot 2 = 99$ г/моль

Враховуючи кількість продуктів пожна припустити, що реакція окисно-відновна. Тоді одним із газів може бути хлор (речовина Г). Тоді $M(D) = 99 - 71 = 28$ г/моль.

Речовина Д – це азот.

Запишемо рівняння реакції:



Кількість атомів Хлору та Гідрогену у правій частині рівняння однакова. Отже невідома речовина містить лише Натрій та Нітроген у відношенні 1:3, відповідно. Речовина А – це натрій азид NaN_3 .

A - NaN_3	B - NaCl	B - NH_4Cl
Г - Cl_2	Д - N_2	

Рівняння реакції А з HCl:



2. **Зобразіть** будову аніону солі А (вказіть всі резонансні форми, якщо вони є).

Для азид йону можливі три резонансні структури. Для вільного йону (без ковалентних зв'язків з катіоном) найбільший внесок має перша резонансна структура.



3. **Обчисліть густину** суміші газів Г та Д за нормальних умов.

$$d = \frac{M}{V_{\text{мг}}} = \frac{49.5}{22.4} = 2.21 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$\rho = \underline{2.21} \text{ г/л.}$$

4. Суміш газів Г та Д пропустили крізь розчин КОН при 80 °С. **Наведіть** рівняння реакцій, що при цьому відбулися.



Задача 3. Прості питання

1. **Які** з перелічених нижче явищ є хімічними?

Явище	Тип
а) нагрівання двох тіл при їх взаємному терті	
б) ферментація чайного листя	X
в) утворення іскор в запальничках з кременем	X
г) утворення туману	
д) скисання молока	X
е) розрядження акумулятора	X
є) осадження накипу в чайнику	X
ж) виробництво спиртових настоянок	

2. **Запишіть** формули натрій фосфату, магній фосфіду, калій пірофосфату та **вказіть** ступені окиснення Фосфору в цих сполуках.



3. **Скільки атомів Оксигену** міститься в 120 г водного розчину з масовою часткою KNO_3 5,0%?

$$\begin{aligned} m(\text{KNO}_3) &= 120 \cdot 0.05 = 6.0 \text{ г,} \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= 120 - 6 = 114 \text{ г,} \\ n(\text{O}) &= 6 \cdot 3 / 101 + 114 / 18 = 6,51 \text{ моль,} \\ N(\text{O}) &= 6,51 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,92 \cdot 10^{24}. \end{aligned}$$

$$N(O) = 3,92 \cdot 10^{24} \text{ шт.}$$

4. **Розрахуйте масову частку** Стронцію в сполуці $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_8$, де $x = 0,022$.

$$M(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_8) = \{2 \cdot 209 + 2 \cdot 87,6 + 1 \cdot 40,1 + 2 \cdot [(1-0,022) \cdot 63,55 + 0,022 \cdot 58,7] + 8 \cdot 16\} = 888,1 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}), w(\text{Sr}) = [87,6 \cdot 2] / 888,1 = 0,197 \text{ (19,7\%)}$$
$$w(\text{Sr}) = 19,7 \%$$

Задача 4. Корисні речовини

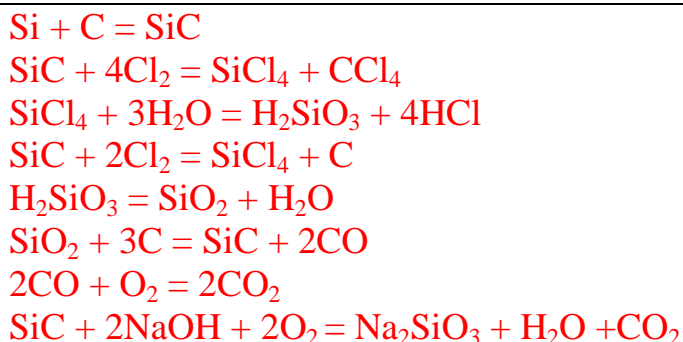
Речовина **А** може бути отримана шляхом спікання еквімолярної кількості 2-х простих речовин **Б** та **В**. Взаємодія 4 г **А** з еквівалентною кількістю хлору в автоклаві об'ємом 1 л при 1000 °С призводить до утворення суміші 2-х газуватих речовин **Г** та **Д**, які є рідинами за н.у. Перемішування цієї суміші з теплою водою дає осад речовини **Є** та дві рідкі фази: речовину **Д** та розчин кислоти **Ж**. Якщо взаємодію **А** з хлором проводити при 100 °С, то утворюється проста речовина **В** чорного кольору та рідина **Г** (н.у.). Осад **Є** після прожарювання утворює оксид **З**, який при прожарюванні з надлишком **В** також утворює **А** та газоподібну за н.у. сполуку **І**. Окиснення **І** киснем призводить до утворення газу **К** (н.у.), який також виділяється при стоплені **А** з розрахованою кількістю луку на повітрі.

1. **Розшифруйте речовини**, які було зашифровано в умові завдання, якщо маси продуктів взаємодії однакової кількості **А** з хлором при 100 і 1000 °С співвідносяться як 1:1,78, а **Б** та **В** в сполуках **Г** та **Д** мають однаковий ступінь окиснення.

Розв'язок цієї задачі базується на аналізі низки хімічних перетворень речовин, зашифрованих в умові.

А	Б	В	Г	Д	Є	Ж	З	І	К
SiC	Si	C	SiCl ₄	CCl ₄	SiO ₂ (гідр.)	HCl	SiO ₂	CO	CO ₂

2. **Запишіть** рівняння реакцій про які йдеться в умові.



3. Де знаходять використання в промисловості всі ці сполуки.

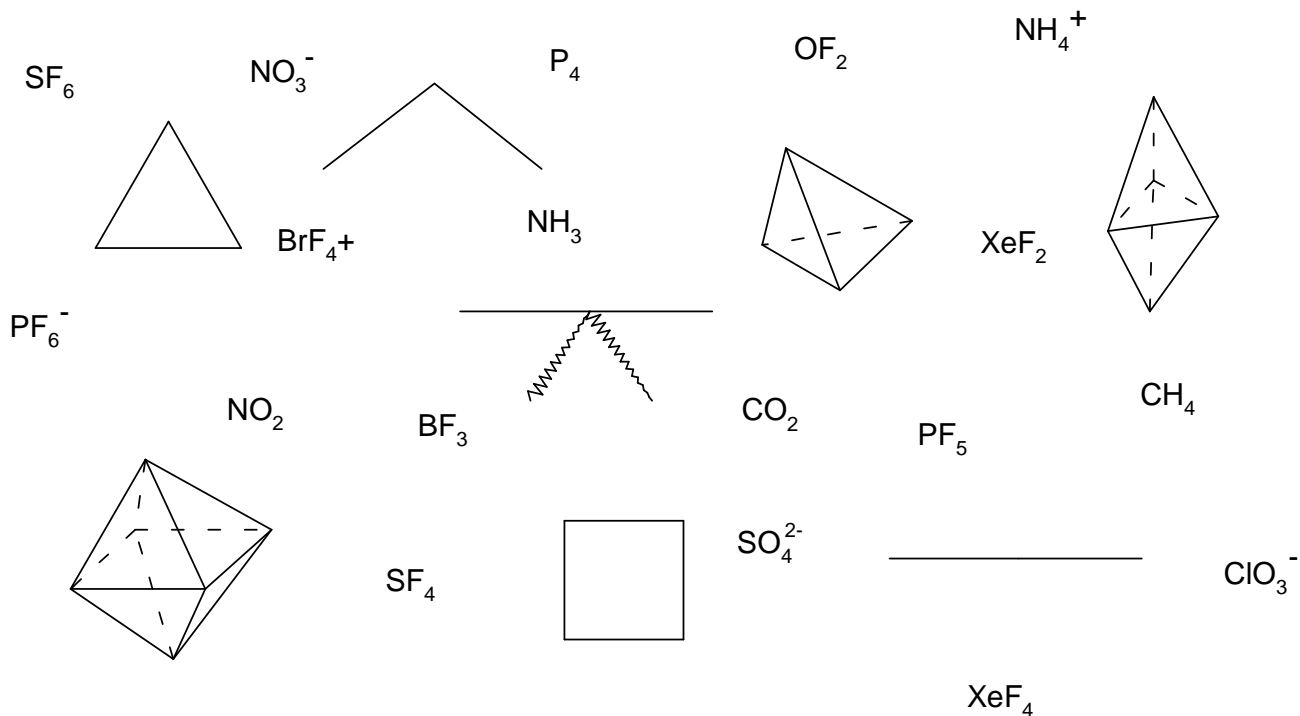
А	Абразив, розкислювач
Б	Напівпровідники
В	Електроди, сорбент
Г	Органічний синтез, отримання кремнеземвмісних сорбентів
Д	Розчинник
Є	Сорбент
Ж	Хімічна промисловість
З	Хімічна промисловість
І	Оргсинтез
К	Хладагент, промисловий газ

4. Розрахуйте тиск у автоклаві після взаємодії **А** з хлором при 1000 °С.

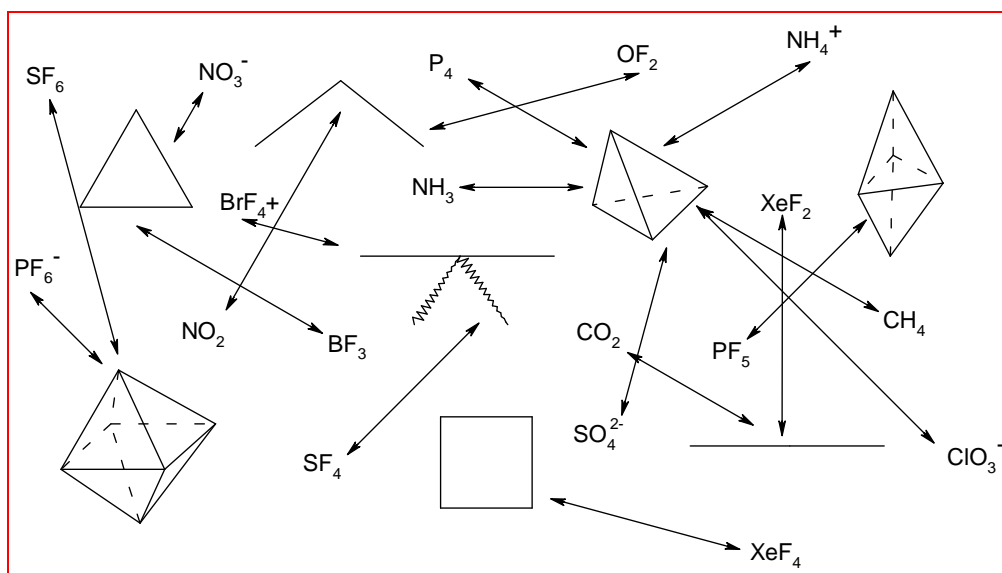
$p = nRT/V = 2,12 \text{ МПа}$
p = 2,12 МПа

Задача 5. Пограємось у гру!

На малюнку зображено декілька геометричних фігур, а також ряд молекул та йонів.



1. **З'єднайте попарно** кожен фігуру з частинкою, форми яких найбільш близькі між собою.



2. **Позначте зірочкою** некінцеві атоми цих частинок.
3. **Вкажіть гібридизацію** некінцевих атомів часток, зображених на рисунку, а також **порядок зв'язку** (на частинку) в них.

Сполука	Гібридизація	Порядок зв'язку	Сполука	Гібридизація	Порядок зв'язку
PF ₆ ⁻	sp ³ d ²	6	NO ₃ ⁻	sp ²	4
NO ₂	sp ²	3	P ₄	-	6
NH ₃	sp ³	3	BF ₃	sp ²	3
SF ₆	sp ³ d ²	6	OF ₂	sp ³	2
NH ₄ ⁺	sp ³	4	XeF ₂	sp ³ d ²	2
PF ₅	sp ³ d	5	CH ₄	sp ³	4
XeF ₄	sp ³ d ²	4	ClO ₃ ⁻	sp ³	5
SF ₄	sp ³ d	4	BrF ₄ ⁺	sp ³ d	4
CO ₂	sp	4	SO ₄ ²⁻	sp ³	6

Задача 6. Загадкові солі

При розчиненні 8,4 г невідомого металу **X** у розведеній хлоридній кислоті отримали 19,07 г солі **A**. Така ж сама на важка цього металу повністю прореагувала з 5,05 л газоподібного хлору з утворенням солі **B**. Нарешті, при окисненні третьої наважки дрібнодисперсного металу **X** тієї ж маси на повітрі утворилася сполука **B**, яка при розчиненні у розведеній хлоридній кислоті дала 22,64 г суміші солей **A** та **B**.

- Визначить** невідомий метал **X** та сполуки **A**, **B** і **B**. Відповідь підтвердить розрахунками (вважайте, що $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ г/моль}$).

', , ,

X – Fe	A – FeCl ₂	B – FeCl ₃	B – Fe ₃ O ₄
--------	-----------------------	-----------------------	------------------------------------

- Наведіть** рівняння усіх згаданих перетворень.

$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$
 $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$
 $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

- Де знаходять **використання** сполуки **B** та **B**?

B – у травленні плат, B – як пігмент та магнітний наповнювач.

II теоретичний тур

Задача 1. Стародавня мова

Пограємо в таку гру: в наведеній латинській фразі змішуємо літери, а потім складаємо з них позначення хімічних елементів таким чином, щоб всі літери були задіяні. Велику та малу літери розрізняти не будемо. Приміром: "Veni, vidi, vici"; розсіпані літери збираємо в такі символи елементів: Ne, Cd, V (3 шт), I (5 шт). Отже, є два таких вислови: а) "Errare humanum est" б) "Per aspera ad astrum".

5. Для кожного з них окремо **складіть із літер символи** якомога більшої кількості різних хімічних елементів (всі літери мають бути задіяні).

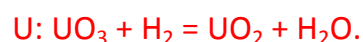
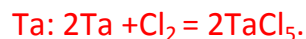
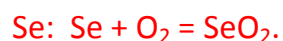
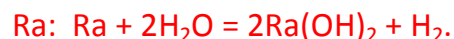
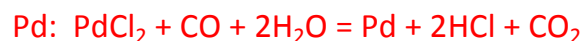
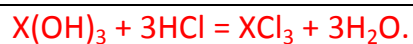
<i>"Errare humanum est"</i>	<i>"Per aspera ad astrum"</i>
Mn, Sm, Ta, Ru, Ra, Eu, He, Er	Ta, Ra, Ar, Re, Se, As, Pd, Pm, U

6. **Оберіть** з вашого переліку елементів найбільш електронегативний і найменш електронегативний (інертні гази не враховуйте), та запишіть їх електронні формули.

	Елемент	Електронна формула
Найменш електронегативний:	Ra	[Rn]7s ²
Найбільш електронегативний:	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴

7. Для кожного елемента з п.1 **визначте**, чи є він металом, і **запишіть одне рівняння реакції** за участі будь-яких речовин, що містять цей елемент. Якщо хімічні властивості саме цього елемента вам невідомі, візьміть для реакції його аналог, обґрунтувавши заміну.

<p>Метали:</p> <p style="text-align: center; color: red;">Mn, Sm, Ta, Ru, Ra, Eu, Er, Re, Pd, Pm, U</p> <p>Рівняння:</p> <p style="color: red;">Ar, He – не вступають у хімічні взаємодії.</p> <p style="color: red;">As: $2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$.</p> <p style="color: red;">Eu, Er, Pm, Sm:</p> <p style="color: red;">$4X + 3O_2 = 2X_2O_3$; $2X + 3Cl_2 = 2XCl_3$; $2X + 6HCl = 2XCl_3 + 3H_2$;</p>
--



8. Що вам відомо про латинську мову? Спробуйте навести переклад всіх трьох згаданих в умові афоризмів, якщо всі вони певною мірою стосуються наших змагань.

"Veni, vidi, vici" – "Прийшов, побачив, переміг"

"Errare humanum est" – "Людині притаманно помилятися"

"Per aspera ad astrum" – "Крізь терени до зірок"

Задача 2. Небезпечна сіль

У серпні 2009 року співробітників однієї з лабораторій Гарвардського університету було госпіталізовано у місцевій клініці. Проведені дослідження показали, що причиною цього стало отруєння бінарною речовиною А. Вам пропонується встановити формулу солі А, користуючись описаними нижче хімічними перетвореннями.

До речовини А додали стехіометричну кількість концентрованої хлоридної кислоти за наявності каталізатора. В результаті реакції утворилося чотири продукти в еквімолярному співвідношенні: дві солі (Б та В) та два гази (Г та Д), що є простими речовинами. Молекула газу Г містить більше електронів, ніж молекула Д. Суміш газів Г та Д масою 10 г зібрали у посудину об'ємом 2 л. За температури 27 °С тиск в посудині склав 251939 Па. Реакційну суміш, випарували при 150 °С і в сухому залишку отримали білий кристалічний порошок. Якщо цей порошок нагріти до 350 °С то в залишку можна виявити лише сіль Б ($w(\text{Cl}) = 60,66\%$). При цьому втрата маси складає 47,79 %.

5. **Визначте формули** зашифрованих речовин. **Запишіть рівняння** взаємодії солі А з хлоридною кислотою.

Очевидно сіль Б – хлорид KtCl_n . Обчислимо молярну масу катіону Кт:

$$\frac{M(\text{Kt})}{M(\text{Kt}) + 35.45n} = 0.3934$$

$$M(\text{Kt}) = 23n$$

При $n = 1$ Б – NaCl при $n = 4$ Б – ZrCl_4

Сіль В за температури 350 °С повністю розкладається без твердого залишку. Отже не містить металічного елемента у своєму складі. Ймовірно є сіллю амонію, фосфонію або аналогічного катіону. Знайдемо молярну масу солі В:

$$\frac{M(\text{B})}{M(\text{B}) + M(\text{B})} = 0.4749$$

Для випадку Б – NaCl, $M(\text{B}) = 53,5$ г/моль. В – NH_4Cl

Для випадку Б – ZrCl_4 , $M(\text{B}) = 213$ г/моль. Не вдається знайти сіль, що задовольняє умову задачі.

Знайдемо середню молярну масу газової суміші Г та Д:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 300}{251939 \cdot 0.002} = 49.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Оскільки суміш еквімолярна, то $M(\text{Г}) + M(\text{Д}) = 49,5 \cdot 2 = 99$ г/моль

Враховуючи кількість продуктів можна припустити, що реакція окисно-відновна. Тоді одним із газів може бути хлор (речовина Г). Тоді $M(\text{Д}) = 99 - 71 = 28$ г/моль.

Речовина Д – це азот.

Запишемо рівняння реакції:



Кількість атомів Хлору та Гідрогену у правій частині рівняння однакова. Отже невідома речовина містить лише Натрій та Нітроген у відношенні 1:3, відповідно. Речовина А – це натрій азид NaN_3 .

A - NaN_3	Б - NaCl	В - NH_4Cl
Г - Cl_2	Д - N_2	
Рівняння реакції А з HCl:		
$\text{NaN}_3 + 4\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cl}_2 + \text{N}_2$		

6. **Зобразіть** будову аніону солі А (вказіть всі резонансні форми, якщо вони є).

Для азид йону можливі три резонансні структури. Для вільного йону (без ковалентних зв'язків з катіоном) найбільший внесок має перша резонансна структура.



7. **Обчисліть густину** суміші газів Г та Д за нормальних умов.

$$d = \frac{M}{V_{\text{мз}}} = \frac{49.5}{22.4} = 2.21 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$\rho = \underline{2.21} \text{ г/л.}$$

8. Суміш газів Г та Д пропустили крізь розчин KOH при 80°C . **Наведіть** рівняння реакцій, що при цьому відбулися.



Задача 3. Прості питання

1. **Які** з перелічених нижче явищ є хімічними?

Явище	Тип
а) нагрівання двох тіл при їх взаємному терті	
б) ферментація чайного листя	X
в) утворення іскор в запальничках з кременем	X
г) утворення туману	
д) скисання молока	X
е) розрядження акумулятора	X
є) осадження накипу в чайнику	X
ж) виробництво спиртових настоянок	

2. **Запишіть** формули натрій ортофосфату, магній фосфіду, калій пірофосфату та **вказіть** ступені окиснення Фосфору в цих сполуках.



3. **Скільки атомів Оксигену** міститься в 120 г водного розчину з масовою часткою KNO_3 5,0%?

$$\begin{aligned} m(\text{KNO}_3) &= 120 \cdot 0.05 = 6.0 \text{ г}, \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= 120 - 6 = 114 \text{ г}, \\ n(\text{O}) &= 6 \cdot 3 / 101 + 114 / 18 = 6,51 \text{ моль}, \\ N(\text{O}) &= 6,51 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,92 \cdot 10^{24}. \end{aligned}$$

$$N(\text{O}) = 3,92 \cdot 10^{24} \text{ шт.}$$

4. **Розрахуйте масову частку** Стронцію в сполуці $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_8$, де $x = 0,022$.

$$\begin{aligned} M(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_8) &= \{2 \cdot 209 + 2 \cdot 87.6 + 1 \cdot 40.1 + 2 \cdot [(1-0.022) \cdot 63.55 + 0.022 \cdot 58.7] + 8 \cdot 16\} = 888.1 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}), \\ w(\text{Sr}) &= [87,6 \cdot 2] / 888.1 = 0.197 \text{ (19,7\%)}. \\ w(\text{Sr}) &= 19,7 \% \end{aligned}$$

Задача 4. Корисні речовини

Речовина **А** може бути отримана шляхом спікання еквімолярної кількості 2-х простих речовин **Б** та **В**. Взаємодія 4 г **А** з еквівалентною кількістю хлору в автоклаві об'ємом 1 л при 1000 °С призводить до утворення суміші 2-х газуватих речовин **Г** та **Д**, які є рідинами за н.у. Перемішування цієї суміші з теплою водою дає осад речовини **Є** та дві рідкі фази: речовину **Д** та розчин кислоти **Ж**. Якщо взаємодію **А** з хлором проводити при 100 °С, то утворюється проста речовина **В** чорного кольору та

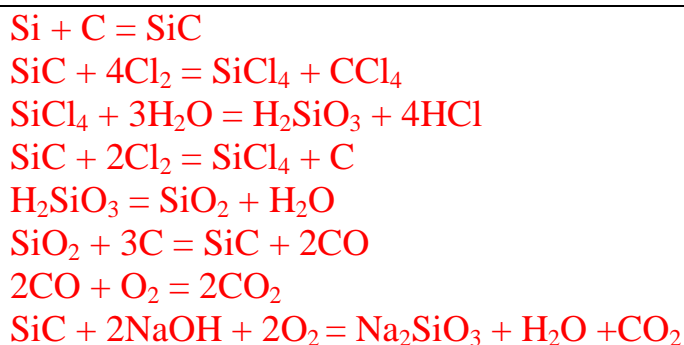
рідина Г (н.у.). Осад Є після прожарювання утворює оксид З, який при прожарюванні з надлишком В також утворює А та газоподібну за н.у. сполуку І. Окиснення І киснем призводить до утворення газу К (н.у.), який також виділяється при стоплені А з розрахованою кількістю луку на повітрі.

5. **Розшифруйте речовини**, які було зашифровано в умові завдання, якщо маси продуктів взаємодії однакової кількості А з хлором при 100 і 1000 °С співвідносяться як 1:1,78, а Б та В в сполуках Г та Д мають однаковий ступінь окиснення.

Розв'язок цієї задачі базується на аналізі низки хімічних перетворень речовин, зашифрованих в умові.

А	Б	В	Г	Д	Є	Ж	З	І	К
SiC	Si	C	SiCl ₄	CCl ₄	SiO ₂ (гідр.)	HCl	SiO ₂	CO	CO ₂

6. **Запишіть** рівняння реакцій про які йдеться в умові.



7. **Де знаходять використання** в промисловості всі ці сполуки.

А	Абразив, розкислювач
Б	Напівпровідники
В	Електроди, сорбент
Г	Органічний синтез, отримання кремнеземвмісних сорбентів
Д	Розчинник
Є	Сорбент
Ж	Хімічна промисловість
З	Хімічна промисловість
І	Оргсинтез
К	Хладагент, промисловий газ

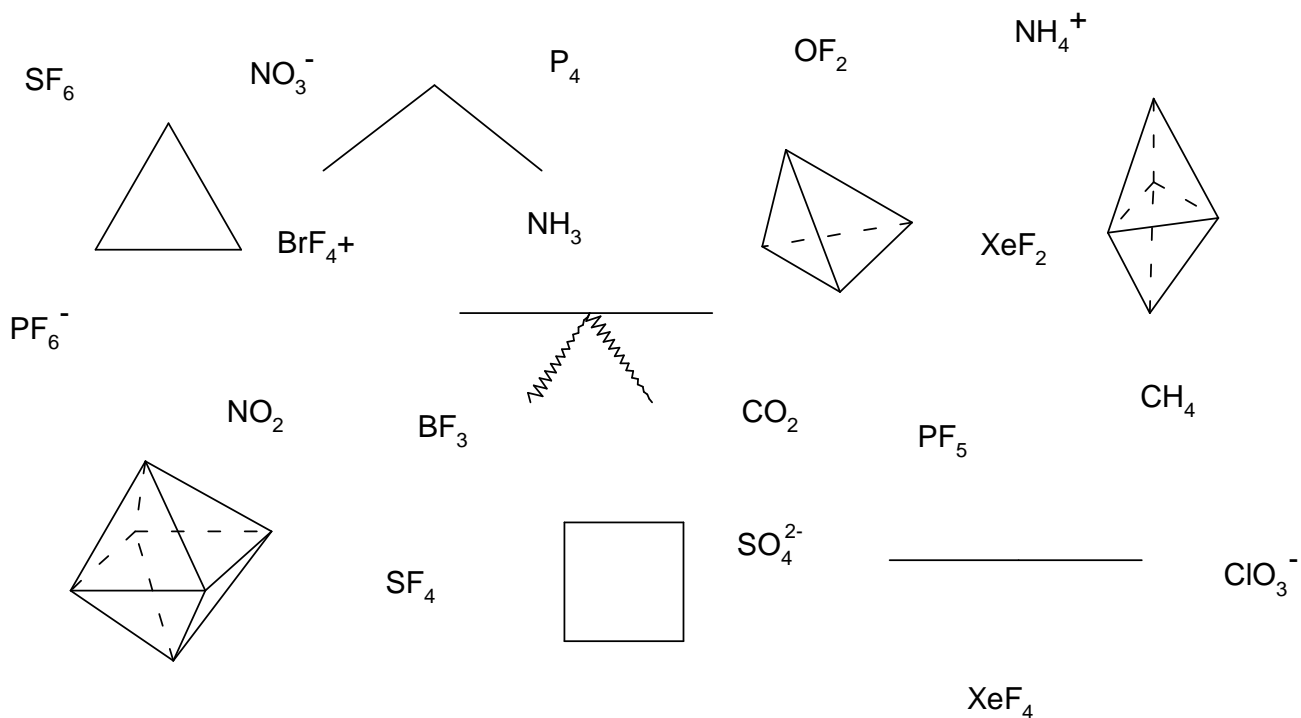
8. Розрахуйте тиск у автоклаві після взаємодії **A** з хлором при 1000 °С.

$$p = nRT/V = 2,12 \text{ МПа}$$

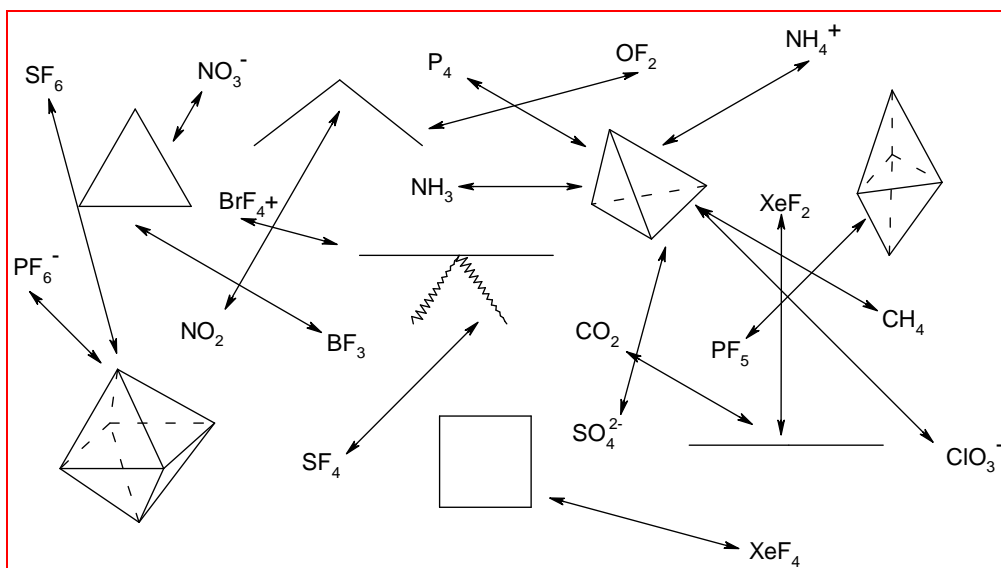
$$p = 2,12 \text{ МПа}$$

Задача 5. Пограємо!

На малюнку зображено декілька геометричних фігур, а також ряд молекул та йонів.



4. З'єднайте попарно кожен фігуру з частинкою, форми яких найбільш близькі між собою.



5. **Позначте зірочкою** некінцеві атоми цих частинок.

6. **Вкажіть гібридизацію** некінцевих атомів часток, зображених на рисунку, а також **порядок зв'язку** (на частинку) в них.

Сполука	Гібридизація	Порядок зв'язку	Сполука	Гібридизація	Порядок зв'язку
PF ₆ ⁻	sp ³ d ²	6	NO ₃ ⁻	sp ²	4
NO ₂	sp ²	3	P ₄	-	6
NH ₃	sp ³	3	BF ₃	sp ²	3
SF ₆	sp ³ d ²	6	OF ₂	sp ³	2
NH ₄ ⁺	sp ³	4	XeF ₂	sp ³ d ²	2
PF ₅	sp ³ d	5	CH ₄	sp ³	4
XeF ₄	sp ³ d ²	4	ClO ₃ ⁻	sp ³	5
SF ₄	sp ³ d	4	BrF ₄ ⁺	sp ³ d	4
CO ₂	sp	4	SO ₄ ²⁻	sp ³	6

Задача 6. Загадкові солі

При розчиненні 8,4 г невідомого металу **X** у розведеній хлоридній кислоті отримали 19,07 г солі **A**. Така ж сама на важка цього металу повністю прореагувала з 5.05 л газоподібного хлору з утворенням солі **B**. Нарешті, при окисненні третьої

наважки дрібнодисперсного металу **X** тієї ж маси на повітрі утворилася сполука **B**, яка при розчиненні у розведєній хлоридній кислоті дала 22,64 г суміші солей **A** та **B**.

4. **Визначить** невідомий метал **X** та сполуки **A**, **B** і **B**. Відповідь підтвердить розрахунками (вважайте, що $M(Cl) = 35,5 \text{ г/моль}$).

, , ,			
X – Fe	A – FeCl₂	B – FeCl₃	B – Fe₃O₄

5. **Наведіть** рівняння усіх згаданих перетворень.

Fe + 2HCl = FeCl₂ + H₂ 2Fe + 3Cl₂ = 2FeCl₃ 3Fe + 2O₂ = Fe₃O₄ Fe₃O₄ + 8HCl = FeCl₂ + 2FeCl₃ + 4H₂O
--

6. Де знаходять **використання** сполуки **B** та **B**?

B – у травленні плат, B – як пігмент та магнітний наповнювач.
--

9 клас

І теоретичний тур

Задача 1. Комірка

Елемент **X** утворює прості речовини **A** та **B**. Густина **A** – 3,51 г/см³, елементарна комірка кристалічної ґратки **A** – кубічна, довжина ребра кубу $a = 3,576 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), в кожній комірниці міститься 8 атомів **X**.

У випадку **B** об'єм комірки становить $35,32 \text{ \AA}^3$, а в структурі **B** одна елементарна комірка містить 4 атоми.

1. Встановіть елемент **X**.

Оскільки в елементарній комірниці **A** знаходиться 8 атомів **X**, то маса 1 атома:

$$m_X = \rho \cdot V / 8 = \rho \cdot a^3 / 8 = 2,006 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

ρ – густина **A**, V – об'єм елементарної комірки **A**, a – довжина ребра кубічної елементарної комірки **A**.

Атомна маса **X**.

$$Ar(X) = m_X \cdot N_{Av} = 12 \text{ г/моль, X – карбон.}$$

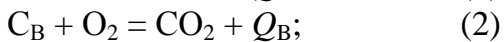
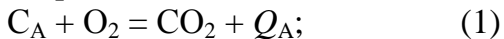
2. Розрахуйте густина **B**.

Густина **B**

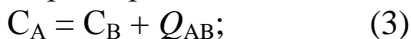
$$\rho_B = 4 \cdot m_X / V_B = 4 \cdot 2,006 \cdot 10^{-23} \text{ г} / 35,32 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 2,27 \text{ г/см}^3.$$

3. При згорянні в кисні 1 моля **X** у вигляді **A** виділяється 395,34 кДж тепла, у вигляді **B** – 393,51 кДж. Визначте теплоту перетворення **A** в **B**.

Згоряння:



Перетворення між **A** та **B**:



Якщо маємо карбон у вигляді простої речовини **A**, його можна відразу спалити (реакція 1), а можна спочатку перетворити у просту речовину **B** (реакція 3), а потім спалити (реакція 2). Тоді з закону Гесса маємо:

$$Q_{AB} + Q_B = Q_A;$$

$$Q_{AB} = Q_A - Q_B = 395,34 - 393,51 = 1,83 \text{ кДж/моль.}$$

Тобто перетворення **A** в **B** – екзотермічний процес.

4. Згідно з принципом Ле-Шательє визначте, як зсувається рівновага взаємоперетворення **A** та **B** при зміні тиску та температури.

Густина **A** більша за густина **B** (див вище).

Отже, з принципу Ле-Шательє, підвищення тиску сприяє перетворенню **B** на **A**.

Перетворення **A** в **B** – екзотермічний процес, підвищення температури сприяє

перетворенню В на А.

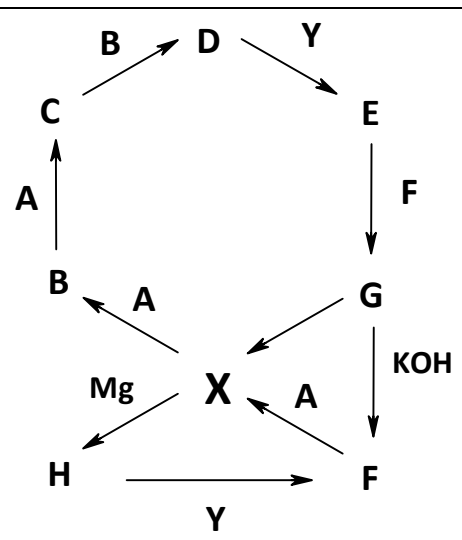
5. Які назви мають прості речовини А і В?

А – алмаз, В – графіт.

Задача 2.
Перетворення по колу

На схемі зашифровано хімічні перетворення неорганічних сполук. Відомо, що *X* – найпоширеніший газ у земній атмосфері, а *Y* – найпоширеніша рідина на планеті, а сполука *G* містить 50% кисню.

1. Встановіть невідомі речовини і запишіть рівняння усіх реакцій, представлених на схемі.



X =	Y =	A =	B =	C =	D =	E =	F =	G =	H =
N ₂	H ₂ O	O ₂	NO	NO ₂	N ₂ O ₃	HNO ₂	NH ₃	NH ₄ NO ₂	Mg ₃ N ₂

N₂+O₂=2NO (у присутності каталізатора);

2NO+O₂=2NO₂

NO₂+NO=N₂O₃ (при охолодженні)

N₂O₃+H₂O=2HNO₂

HNO₂+NH₃=NH₄NO₂ (стійка при 0°C)

NH₄NO₂+KOH=NH₃+KNO₂+H₂O

4NH₃+3O₂=2N₂+6H₂O

3Mg+N₂=Mg₃N₂ (при нагріванні)

Mg₃N₂+6H₂O=3Mg(OH)₂+2NH₃

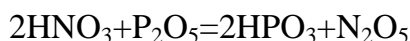
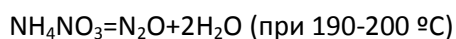
NH₄NO₂=N₂+2H₂O (навіть за кімнатної температури)

2. Яку будову мають молекули сполук *B*, *C*, *F*, *Y*? Вкажіть гібридизацію центральних атомів (для сполук, в молекулі яких більше 2 атомів).

В - лінійна (NO)
 С - кутова (NO₂; N - sp²)
 F - тетраедр (NH₃; N - sp³)
 Y - кутова (H₂O; O - sp³)

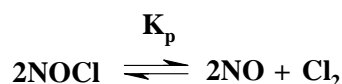
3. Які існують сполуки, що складаються з таких самих елементів, як і **B**? Запропонуйте по 1 методу, що можуть бути використані для отримання кожної з цих сполук в лабораторії.

Крім згаданих в задачі NO₂ і N₂O₃, також існують N₂O₅ і N₂O.



Задача 3. Рівновага NOCl

У системі, що містить NOCl, швидко встановлюється рівновага між трьома компонентами:



Відомі термодинамічні параметри сполук:

	NOCl	NO	Cl ₂
S^{298} , Дж/(моль·К)	264	211	223
ΔH^{298} , кДж/моль	53	91	0

1. Розрахуйте ΔH^{298} , ΔS^{298} для даної реакції.

$$\Delta H^{298} = 76 \text{ кДж}, \Delta S^{298} = 117 \text{ Дж/К}$$

2. Як впливатиме на напрямок проходження реакції а) збільшення тиску, б) зменшення температури?

Зміщення рівноваги: а) вліво, б) вліво.

3. Запишіть вираз для розрахунку K_p даної реакції.

$$K_p = p^2(\text{NO}) \cdot p(\text{Cl}_2) / p^2(\text{NOCl})$$

4. Розрахуйте значення ΔG та K_p при 298 К та 475 К.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^{298} = 41134 \text{ Дж/моль}, K^{298} = 6.16 \cdot 10^{-8}$$

$$\Delta G^{475} = 20425 \text{ Дж/моль}, K^{475} = 5.67 \cdot 10^{-3}$$

5. Встановіть вміст кожного з компонентів при 298 К та загальному тиску 1 атм в системі, утвореній внаслідок нагрівання чистого NOCl у замкнутому контейнері.

Позначимо мольні частки речовин і їх тиски таким чином:

	NOCl	NO	Cl ₂
Мольна частка	1-3x	2x	x
Тиск	(1-3x)P	2xP	xP

Вважаючи $P = 1$ атм, вираз для константи рівноваги:

$$4x^3/(1-3x)^2 = 6.16 \cdot 10^{-8} \rightarrow x \approx 0.0025, \text{ або } 0.25\% - \chi(\text{Cl}_2), 0.50\% - \chi(\text{NO}), 99.25\% - \chi(\text{NOCl})$$

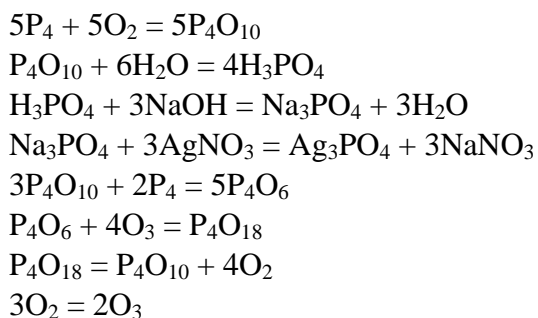
Задача 4. Активна сполука

Проста речовина **A** енергійно взаємодіє з безбарвним газом **B** з утворенням білої кристалічної сполуки **C**, яка активно взаємодіє з водою з утворенням сполуки **D**. До утвореного розчину додали розраховану кількість лугу, серед ефектів було помітно лише розігрівання розчину. Додавання аргентум нітрату до утвореного розчину призводить до випадення жовтого осаду **E**. Обережне нагрівання суміші **A** та **C** при 50 °С призводить до утворення **F** ($\omega_A=56,36\%$). При обробці **F** газом **G** (який утворюється при пропусканні електричного розряду через газ **B**) утворюється речовина **H**, яка при зберіганні поступово втрачає 31,07% своєї маси, перетворюючись на сполуку **C**.

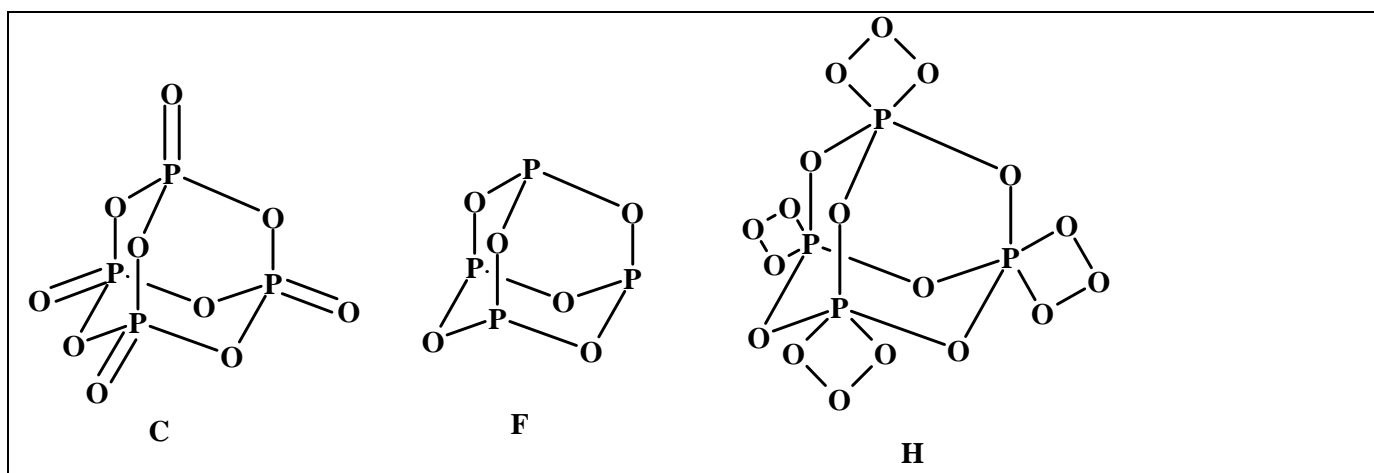
1. Встановіть формули сполук **A – G**, якщо відомо, що $M_C = 8,875M_B$.

A – P₄, B – O₂, C – P₄O₁₀, D – H₃PO₄, E – Ag₃PO₄, F – P₄O₆, G – O₃, H - P₄O₁₈.

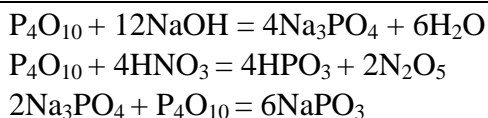
2. Запишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.



3. Яку структуру мають **C**, **F**, **H**? Наведіть графічні формули.



4. Як реагуватиме **C** з такими сполуками: NaOH, HNO₃, Na₃PO₄?



Задача 5. Агата Крісті

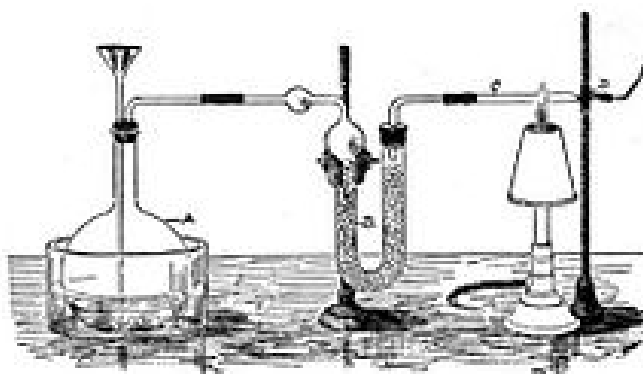
*Странная всё-таки вещь — интуиция,
и отмахнуться от неё нельзя, и объяснить невозможно.*

Агата Кристи

В автобіографії Агати Крісті зустрічаються її спогади про роботу в госпіталі і про те, як вона для цього вивчала хімію та фармацевтику:

«Айлин взялась обучать меня фармацевтическому делу, но, по правде говоря, она обладала избыточными для такой ученицы, как я, знаниями. Она начала не с практики, а с теории. Ни с того ни с сего с головой окунула меня в Периодическую систему элементов и витиеватые формулы производных смолы, чем привела в полное замешательство. Я, однако, выстояла, усвоила простейшие факты и, за чашкой кофе овладевая тестом на содержание, быстро двигалась вперед»

Далі описано виконання відомої проби на наявність елемента X. Агата помістила в пробірку з соляною кислотою оксид елемента X, потім до цієї суміші додала металічний цинк. Додавання невеликої кількості купрум сульфату пришвидшило процес. Візуально спостерігається виділення газу (бінарний), який при проходженні через розігріту скляну трубку, розкладаючись, утворює дзеркальну поверхню.



Метал Y (сусід X зліва по періоду) дає аналогічну реакцію з утворенням дзеркала, але його дзеркало нерозчинне в аміачному розчині пероксиду водню.

Агата визначила зважуванням трубок, що, якщо провести аналогічний дослід з оксидом Y однакової еквівалентної кількості, то маса дзеркала у випадку оксиду X буде більшою в 1,3698 разів. Вважайте, що реакція проходить кількісно.

1. Визначте, який саме аналіз проводила Агата, якщо відомо, що ця проба неодноразово допомагала герою її романів Еркюлю Пуаро викрити зловмисників.

Проаналізуємо реакцію, про яку йде мова. Як реактиви ми маємо оксид **X**, цинк та хлоридну кислоту. Купрум сульфат не реагент, а каталізатор. Отже, цинк, реагуючи з кислотою, утворює водень, здатний відновлювати оксид. Оскільки газ бінарний, то однозначно можна визначити, що це XH_y , який при розкладі утворює простий елемент (дзеркало) та водень. Тому в кінці ми маємо утворення двох металів, сусідніх в Періодичній системі.

Оскільки в обох випадках була взята однакова еквівалентна кількість оксиду, то еквівалентні кількості двох елементів однакові. Також в першому наближенні ми можемо прийняти, що атомні маси обох елементів однакові (адже вони сусіди, тому їх атомні маси можуть відрізнятися на 1, 2, 3 г/моль).

Таким чином, відношення мас виступає приблизним відношенням ступенів окиснення елементів в оксидах. Значення 1,37 є дуже близьким до 1,333333, тобто $4/3$. Отже, **X** в оксиді має ступінь окиснення +3, а **Y** +4.

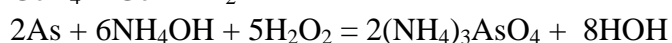
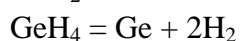
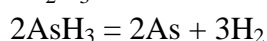
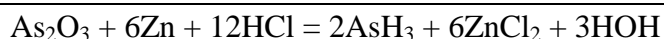
Тепер точне значення відношення мас нам допоможе визначити атомні маси елементів. Нижче x – атомна маса **X**, а $(x-a)$ – атомна маса **Y**, де a невелике ціле число:

$$\frac{m_X}{m_Y} = \frac{A_X \cdot n_X}{A_Y \cdot n_Y} = \frac{A_{\text{екв}X} \cdot n_{\text{екв}X}}{A_{\text{екв}Y} \cdot n_{\text{екв}Y}} = \frac{A_{\text{екв}X}}{A_{\text{екв}Y}} = \frac{\frac{x}{3}}{\frac{x-a}{4}} = 1,37 \Rightarrow x = 37,36a$$

При $a=2$ атомна маса **X** становить 74,7 ~ 75 г/моль, що відповідає арсену, тоді елемент **Y** має атомну масу 73 г/моль, тобто це – германій.

У романах Агати Крісті неодноразово зустрічаються випадки отруєнням білим миш'яком (As_2O_3).

2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.



3. Як ви вважаєте, чому купрум сульфат пришвидшує реакцію, як згадано в умові?

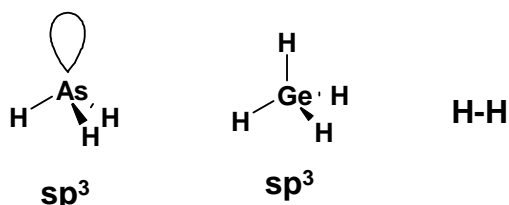
На поверхні цинку утворюються частинки міді: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

Утворюється гальванічна пара Cu/Zn , завдяки чому цинк розчиняється в кислоті швидше.

4. Чи можна замість соляної кислоти використовувати нітратну кислоту?

Нітратна кислота є сильним окисником і зазвичай не утворює атомарного водню. Тому її використання для даної проби неможливе.

5. Наведіть просторову будову молекул газів, які утворюються в процесі проведення цієї якісної реакції, та вкажіть тип гібридизації для некінцевих атомів.

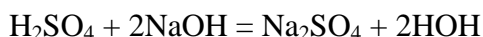


Задача 6. Суміш

Повне розчинення 2,00 г твердої суміші двох простих речовин у 65,16 мл розчину концентрованої сірчаної кислоти призводить до утворення лише суміші двох газів об'ємом 6,72 л (н.у.) (об'ємне співвідношення 1:4, розчиненням газів знехтуйте). Для повної нейтралізації надлишку кислоти потрібно 400 мл 2 М розчину гідроксиду натрію.

1. Визначте якісний та кількісний склад вихідної суміші.

$$n(H_2SO_4) = \frac{\rho \cdot V \cdot \omega}{M} = 0,6 \text{ моль (приблизно)}$$



$$n(\text{надл. } H_2SO_4) = 0,5 \cdot n(NaOH) = 0,5 \cdot C \cdot V = 0,5 \cdot 2 \cdot 0,4 = 0,4 \text{ моль}$$

$$\Delta n(H_2SO_4) = 0,6 - 0,4 = 0,2 \text{ моль}$$

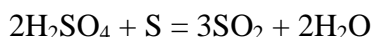
Така кількість кислоти пішла на окиснення простих речовин. До речі, із агрегатного стану продуктів можна зробити висновок, що прості речовини є неметалами.

Одним газом у суміші має бути SO_2 , його кількість дорівнює:

$$n(SO_2) = \frac{1}{5} \cdot \frac{6,72}{22,4} = 0,06 \text{ моль} \quad \text{або} \quad n(SO_2) = \frac{4}{5} \cdot \frac{6,72}{22,4} = 0,24 \text{ моль}$$

Але кількість речовини не може бути 0,06 моль, бо сульфур не міг зникнути (нагадаємо, що на окиснення витрачено біля 0,2 моль кислоти, і при цьому весь сульфур виділяється у вигляді SO_2).

Тоді $n(SO_2) = 0,24 \text{ моль}$, тобто з'являється "зайвий" сульфур, тому одна з простих речовин S.



$$n(C) = 0,06 \text{ моля}$$

$$m(C) = 12 \cdot 0,06 = 0,72 \text{ г (36 \%)}$$

$$m(S) = 2 \cdot 0,72 = 1,28 \text{ г (64 \%)}$$

2. Розрахуйте рН 2 М розчину гідроксиду натрію.

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C = 14 + \lg 2 = 14,3.$$

3. Визначте масову концентрацію кінцевого розчину.

В кінцевому розчині залишиться лише Na_2SO_4 (0,4 моль), його маса $0,4 \cdot 142 = 56,8$ г.

Вода у нас була в розчині кислоти, виділялася при нейтралізації, була в розчині лугу:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V \cdot (1 - \omega) + M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}_{\text{в NaOH}})$$

Розрахуємо масу води в розчині NaOH ($d = 1$):

$$m(\text{розчину}) = 1,0 \cdot 400 = 400 \text{ г}, m(\text{NaOH}) = 0,8 \cdot 40 = 32 \text{ г}, m(\text{H}_2\text{O}) = 400 - 32 = 368 \text{ г}$$

Розрахуємо масу води, що виділяється в реакції нейтралізації: $m = 0,4 \cdot 2 \cdot 18 = 14,4$ г

Розрахуємо масу води, що виділяється в реакціях з сірчаною кислотою:

$$m = (0,24 \cdot 2/3 + 0,06 \cdot 2) \cdot 18 = 3,42 \text{ г}$$

Розрахуємо масу води, що містилася в розчині сірчаної кислоти ($d = 1$):

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,4 + 0,24 \cdot 2/3 + 0,06/2 = 0,59 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 65,16 - 98 \cdot 0,59 = 7,34 \text{ г}$$

Загальна маса води:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 368 + 14,4 + 3,42 + 7,34 = 393,16 \text{ г}$$

$$\text{Концентрація розчину: } w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 56,8 / (393,16 + 56,8) \cdot 100 \% = 12,6 \%$$

II теоретичний тур

Задача 1. Добуток розчинності

Розчинність сполук типу A_nB_m звичайно характеризують значеннями добутку розчинності (ДР), який визначається як $ДР = [A]^n[B]^m$ (дужки [A], [B] позначають рівноважні концентрації іонів А і В, відповідно) і є константою для певного розчинника за певної температури. Іншими словами, щойно значення $[A]^n[B]^m$ перевищить ДР, починається утворення осаду A_nB_m . Але часто розчинність також характеризують ваговою концентрацією насиченого розчину (яку позначають s).

1. Яка сполука краще розчиняється у воді – Hg_2Cl_2 чи AgI , якщо $ДР(Hg_2Cl_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$, $ДР(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$? Відповідь аргументуйте відповідними значеннями s .

$$ДР = [Ag^+] \cdot [I^-] = x^2$$

$$x = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$s = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \times 235 \text{ г/моль} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$$

$$ДР = [Hg_2^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,3 \cdot 10^{-18}}{4}} = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$s = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \times 472 \text{ г/моль} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

Краще розчиняється Hg_2Cl_2 .

2. До 100 мл насиченого розчину AgI додали 1 мг твердого NaI . Якою буде концентрація AgI (в моль/л) в утвореному розчині після встановлення рівноваги? Утворенням комплексних сполук знехтуйте.

Концентрація йодид-іону, створена розчиненням NaI : $c(NaI) = 10^{-3} / \{(23+127) \cdot 0,100\} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Це в 10^4 разів більше від його концентрації в розчині AgI , отже, $[I^-] = 6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л і $[Ag^+] = ДР/[I^-] = 1,2 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

3. До 100 мл насиченого розчину AgI одночасно додали 1 мг твердого NaI і 1 мг твердого $AgNO_3$. Якою буде концентрація AgI (в моль/л) в утвореному розчині після встановлення рівноваги? Утворенням комплексних сполук знехтуйте.

$n(NaI) = 6,67 \cdot 10^{-6}$ моль, $n(AgNO_3) = 5,88 \cdot 10^{-6}$ моль, йодид у надлишку, по закінченні утворення AgI залишиться $n(\text{надл. NaI}) = 6,67 \cdot 10^{-6} - 5,88 \cdot 10^{-6} = 7,9 \cdot 10^{-7}$ моль. Аналогічно попередньому обчислюємо $[Ag^+] = 1,05 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

4. Чому розчинність Hg_2Cl_2 в водному розчині $HgCl_2$ більша, ніж у воді?

Завдяки реакціям комплексоутворення $HgCl_2 + Cl^- = HgCl_3^-$, $HgCl_3^- + Cl^- = HgCl_4^{2-}$ іони Cl^- зв'язуються, і добуток розчинності Hg_2Cl_2 досягається при більшій концентрації Hg_2^{2+} .

Задача 2. Кубан

Кубан (C_8H_8) – вуглеводень з найбільшою густиною ($1,29 \text{ г/см}^3$ при 20°C). При спалюванні 1 дм^3 кубану виділяється теплоти в 1,58 разів більше, ніж при спалюванні такого ж об'єму стиролу (C_8H_8 , густина $0,909 \text{ г/см}^3$), у 1,80 рази більше, ніж при спалюванні 1 дм^3 октану (густина $0,703 \text{ г/см}^3$), та в 6,06 рази більше, ніж при спалюванні 1 дм^3 рідкого водню (густина $0,070 \text{ г/см}^3$).

Ентальпії утворення ($\Delta_f H$) CO_2 та C_8H_{18} дорівнюють $-393,9 \text{ кДж/моль}$ та $-250,0 \text{ кДж/моль}$, відповідно.

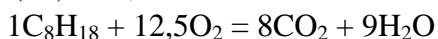
1. Розрахуйте кількість теплоти, що виділяється при згорянні 1 дм^3 рідкого водню.

Перерахуємо кількості теплоти на 1 моль реагента, позначивши теплоту, яка виділяється при спалюванні 1 дм^3 кубану, за $x \text{ кДж}$.

Речовина	кубан	стирол	октан	водень
Q на 1 дм^3 , кДж	x	$x/1,58$	$x/1,80$	$x/6,06$
n (реч) в 1 дм^3 , моль	12,40	8,74	6,17	35,0
$\Delta_c H$, кДж/моль	$-0,0806x$	$-0,0724x$	$-0,0900x$	$-0,00471x$



$$\Delta_c H(H_2) = -0,00471x$$



$$\Delta_c H(\text{октан}) = -393,9 \cdot 8 - 0,00471x \cdot 9 + 250,0 = -2900,4 - 0,00471x \cdot 9, \text{ що дорівнює } -0,0900x$$

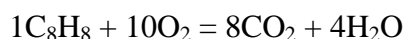
Розв'язуючи це рівняння, дістаємо $x=60920 \text{ кДж}$, тоді на 1 дм^3 рідкого водню виділяється $x/6,06=10053 \text{ кДж}$.

2. Розрахуйте ентальпії згоряння ($\Delta_c H$) та ентальпії утворення ($\Delta_f H$) кубану та стиролу в кДж/моль.

$$\Delta_f H(H_2O) = \Delta_c H(H_2) = -0,00471 \cdot 60920 = -287 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_c H(\text{кубан}) = -0,0806 \cdot 60920 = -4910 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_c H(\text{стирол}) = -0,0724 \cdot 60920 = -4411 \text{ кДж/моль}$$



$$-4910 = \Delta_c H(\text{кубан}) = -393,9 \cdot 8 - 287 \cdot 4 - \Delta_f H(\text{кубан}) = -4299 - \Delta_f H(\text{кубан}),$$

$$\text{звідки } \Delta_f H(\text{кубан}) = 611 \text{ кДж/моль}$$

$$-4411 = \Delta_c H(\text{стирол}) = -393,9 \cdot 8 - 287 \cdot 4 - \Delta_f H(\text{стирол}) = -4299 - \Delta_f H(\text{стирол}),$$

$$\text{звідки } \Delta_f H(\text{стирол}) = 112 \text{ кДж/моль}$$

3. Поясніть, чому відрізняються ентальпії утворення кубану та стиролу.

Завдяки суттєвим напруженням в структурі кубану і, з іншого боку, ароматичності стиролу.

Задача 3. Невідомий газ

$2,97 \text{ г}$ газу **A** пропустили крізь 100 мл розчину гідрокарбонату натрію. При цьому виділилось $2,201 \text{ л}$ безбарвного газу **X** (при температурі 25°C і тиску $101,3 \text{ кПа}$; розчинністю газу **X** знехтуйте), а у розчині залишилась лише одна бінарна сіль **B**. До утвореного розчину

додали невеликий надлишок розчину AgNO_3 , в результаті чого випало 8,61 г білого сирнистого осаду.

При дії надлишку розчину сульфатної кислоти на окрему порцію в 100 мл вихідного розчину гідрокарбонату натрію також утворився газ X , але його об'єм у 1,5 разів менший за об'єм газу X , виділеного при взаємодії вихідної наважки A з розчином NaHCO_3 (об'єм газів визначено за однакових умов; розчинністю газу X знехтуйте)

1. Встановіть формули A , B , X та напишіть рівняння згаданих реакцій. Відповідь підтвердить розрахунками.

Утворення білого сирнистого осаду вказує на наявність хлорид-іонів в утвореному розчині. Тому вихідний газ містив хлор. Розрахуємо кількість хлориду срібла: $n(\text{AgCl})=8,61/143,5 = 0,06$ моль
Газ X - CO_2 , оскільки він утворюється при реакції NaHCO_3 з H_2SO_4 . При реакції A з NaHCO_3 утворюється в 1,5 разів більше CO_2 , ніж може виділитися з NaHCO_3 , тому логічно припустити, що A містить карбон (IV), який перетворюється на CO_2 .

Розрахуємо кількості газів, що виділяються:

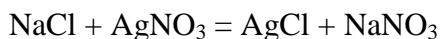
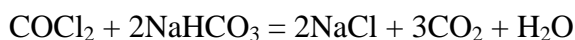
$$n_1=101,3 \cdot 2,201 / (8,314 \cdot 298) = 0,09 \text{ моль} \quad n_2=101,3 \cdot 2,201 / (1,5 \cdot 8,314 \cdot 298)=0,06 \text{ моль}$$

Кількість CO_2 , що виділяється саме з A , становить $0,09 - 0,06 = 0,03$ моля.

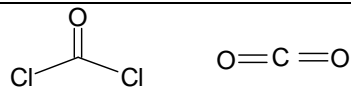
До складу A входить C і Cl у співвідношенні 1:2.

Припустимо, що A містить 1 атом C . Тоді $n(A)=0,06/2=0,03$ моля; $M(A)=2,97/0,03=99$ г/моль, що відповідає COCl_2 .

Рівняння згаданих реакцій :



2. Зобразіть графічні формули A та X .



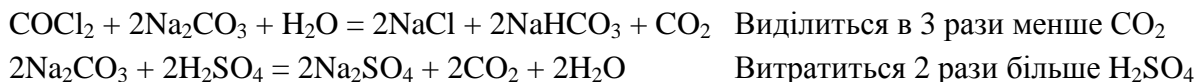
3. Які тривіальні назви A та NaHCO_3 ?

A – фосген, NaHCO_3 – питна сода.

4. Що зміниться, якщо в описаних дослідах замінити розчин NaHCO_3 на розчин Na_2CO_3 такої ж молярної концентрації?

Оскільки в результаті реакції **A** з розчином NaHCO_3 утворився розчин, що містить лише одну сіль, кількість NaHCO_3 точно відповідає стехіометричній кількості, потрібній для реакції:
 $\text{COCl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 = 2\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Замінімо NaHCO_3 на Na_2CO_3 :



5. Розрахуйте молярну та масову концентрацію розчину NaHCO_3 , який використовувався у дослідах. Густина розчину – 1,1 г/мл.

$$c(\text{розчину}) = v/V = 0,06/0,1 = 0,6 \text{ моль/л}$$

$$w = m/m_{\text{розч}} = 0,06 \cdot 84 / (100 \cdot 1,1) = 0,0458 \text{ (або } 4,58 \%)$$

Задача 4. Азурит

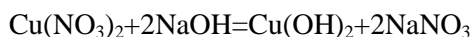
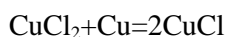
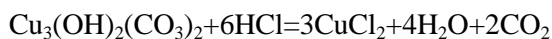
Мінерал азурит містить метал **X** і має блакитний колір з металічним блиском. При розчиненні 6,89 г азуриту у невеликому надлишку розведеної HCl , розчин набув синього кольору і виділилось 896 мл (за н.у) безбарвного газу **A**, який не має запаху (речовини **A** в розчині не залишилося). В утворений розчин помістили пластинку з металу **X** та нагріли до 70 °С. Через деякий час маса пластинки зменшилась на 3,81 г, а у розчині утворився білий осад **B** масою 11,88 г, що є бінарною сполукою і містить 64,2 % **X**. Цей осад розділили на дві однакові частини.

До першої частини додали концентрованої нітратної кислоти, осад розчинився з утворенням блакитного розчину. Додавання гідроксиду натрію до цього розчину призводить до утворення блакитного осаду масою 5,85 г **B**.

Другу частину осаду **B** намагалися розчинити у киплячій воді, але осад не розчинився, лише позеленів. Його відфільтрували і виявили, що він повністю перетворився на сполуку **Г** масою 6,96 г.

1. Встановіть формулу азуриту та сполук **A** – **Г**, запишіть рівняння усіх реакцій, згаданих в умові.

Азурит – $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, **A** – CO_2 , **B** – CuCl , **B** – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, **Г** – $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$



2. Де використовується метал **X** і його сполуки?

Мідь використовується в електротехніці (провідник), як конструкційний матеріал в машинобудуванні, тощо.

Сполуки міді використовуються для створення електролітів для нанесення мідних покриттів, як засоби захисту рослин, тощо.

Задача 5. Клатрат

Сполуку **A**, що відноситься до класу клатратів, широко застосовують як м'який окисник. Для визначення якості зразку **A** використовують йодометрію. 1,88 г білого кристалічного зразку **A** розчинили в 1 л води. До аліквоти утвореного розчину об'ємом 5,0 мл додали надлишок йодиду калію; в результаті реакції утворився йод, який відтитрували 4,0 мл 0,050 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Якщо ж змішати **A** з розчином тіосульфату, виділяється газ **B** із запахом палених сірників та утворюється розчин двох сполук **C** ($w(\text{S}) = 22,58\%$) та **D** ($w(\text{C}) = 19,99\%$), які містять лише ті самі елементи, що тіосульфат і **A**, відповідно.

Відомо, що **A** має такий склад: $w(\text{C}) = 12,76\%$, $w(\text{H}) = 6,44\%$, $w(\text{N}) = 29,78\%$, решта – Оксиген.

1. Визначте речовини **A** – **D** відповідь підтвердить розрахунками. Наведіть відповідні рівняння реакцій.

Розрахуємо склад формульної одиниці **A**:

$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = 12,76/12,01 : 6,44/1,01 : 29,78/14,01 : 26,63/16 = 1 : 6 : 2 : 3$ ($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_3$). До складу **A** має входити окисник, який окиснює йодид-іон до вільного йоду.

$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (при додаванні розчину крохмалю як індикатора)

$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = cV = 0,05 \cdot 0,004 = 0,0002$ моль. Припустимо, що число еквівалентності **A** дорівнює 1, тоді у аліквоті містилося

$n(\text{A})_{\text{ал}} = n(\text{I}_2) = 1/2n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0001$ моль, а у вихідному розчині, з урахуванням розведення, $n(\text{A}) = 0,0001 \cdot 1000/5 = 0,02$ моль. Звідси $M(\text{A}) = 1,88/0,02 = 94$ г/моль, тобто молекулярна формула **A** відповідає розрахованій вище на один атом Карбону.

Газ із запахом палених сірників – SO_2 .

Молекулярні маси **C** та **D**, що припадають на один атом Сульфуру та Карбону:

$M(\text{C}) = 32,07/0,2258 = 142$ г/моль (найімовірніше **C** – Na_2SO_4),

$M(\text{D}) = 12,01/0,1999 = 60$ г/моль,

$M(\text{A}) - M(\text{D}) = 34$ г/моль – з окисників підходить лише пероксид водню H_2O_2 (тоді **D** – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ або $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – сечовина), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ – гідроперит (**A**).

$3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 (\text{A}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{C}) + 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{D}) + \text{SO}_2 (\text{B}) + 3\text{H}_2\text{O}$.

Йод виділявся за рівнянням:

$2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Яку будову має **A**?

Клатрати – сполуки включення молекул речовини ("гостя") у порожнини кристалічної ґратки інших речовин ("господарів") або у порожнини великих молекул-"господарів". Валентних зв'язків між хазяїном і гостем у сполуках включення немає, але молекула-гість не може залишити свого місця. Сполука сечовини з пероксидом водню (гідроперит) – клатрат каналного типу: H_2O_2 міститься в каналах кристалічної ґратки сечовини.

3. Чому як окисник зручно використовувати саме **A**, а не її окрему складову, що має властивості окисника?

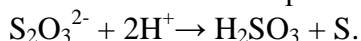
Гідроперит – безпечна форма "сухого" H_2O_2 , типова реакція диспропорціонування рідкого перекису $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ в ньому значно уповільнена.

4. Чому у йодометрії використовують лише свіжоприготовані розчини йоду та титранту? Наведіть відповідні рівняння реакцій.

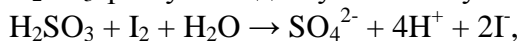
Під дією світла та повітря відбуваються небажані перетворення йодиду і титранту: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{S} + \text{NaHCO}_3$, $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$; розчини йоду нестійкі через леткість йоду та здатність атмосферного кисню до окислення йодид-іон до йоду: $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

5. Чи можна проводити титрування у сильно кислому чи сильно лужному середовищі? Наведіть відповідні рівняння реакцій.

Висока кислотність розчину призводить до розкладу тіосульфату:

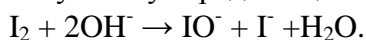


H_2SO_3 реагує з йодом у мольному співвідношенні 1:1:



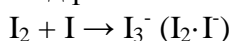
тоді як $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – у співвідношенні 1:0,5 відповідно.

У лужному середовищі йод диспропорціонує:



6. З якою метою використовують великий надлишок йодиду? Наведіть відповідні рівняння реакцій.

Йод розчиняється у великому надлишку йодиду краще за рахунок утворення комплексу:



Задача 6. Поглинання CO

Для того щоб видалити CO з газової суміші, 2,24 л цієї суміші пропустили крізь водний розчин бінарної солі **A** (яка містить 59,89% елементу **X**), а потім крізь розчин NaOH . При цьому в першому розчині випав чорний осад **B**, який не розчинявся ні в соляній, ні в сірчаній кислотах.

Осад **B** відфільтрували. До фільтрату додали розчин AgNO_3 , в результаті чого випав білий сирнистий осад **C** масою 0,46 г. Для розчинення осаду **B** його обробили сумішшю концентрованих азотної і соляної кислот. При цьому утворилась кислота **D**, яка існує тільки у водному розчині. При розведенні її розчину при нагріванні виділяється забарвлений газ **E**, а додавання KOH до утвореного розведеного розчину призводить до утворення солі **Z**, аніон якої містить 42,74% елементу **X**.

Вважайте, що всі реакції проходять кількісно, реагенти взято у стехіометричних співвідношеннях.

1. Розшифруйте речовини.

Білий сирнистий осад **C** – це AgCl , отже сіль **A** є хлоридом.

$$n(\text{Cl}^-) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = 0,0032 \text{ моль}.$$

Якщо елемент **X** є хлором, отримуємо таку залежність атомної маси катіону від його заряду n : $A_r = 23,78n$. Тільки для $n = 2$ є розв'язок – Ti , але TiCl_2 водою розкладається, тому цей варіант не підходить.

Якщо елемент **X** не є хлором, то вміст Cl дорівнює $100\% - 59,89\% = 40,11\%$, атомна маса катіону **X**: $A_r = 53n$, при $n = 2$ є розв'язок – Pd . Отже, елемент **X** – Pd , сіль **A** – PdCl_2 . Аніон солі **Z** – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

A = PdCl_2

B = Pd

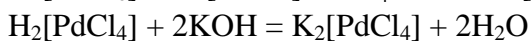
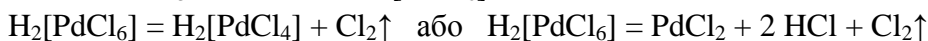
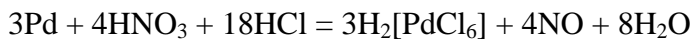
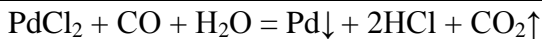
C = AgCl

D = $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$

E = Cl_2

Z = K_2PdCl_4

2. Напишіть рівняння реакції.



3. Який вміст CO в газовій суміші в об'ємних відсотках?

Кількість CO , поглиненого розчином, дорівнює кількості речовини PdCl_2 , що прореагувала.

Відповідно:

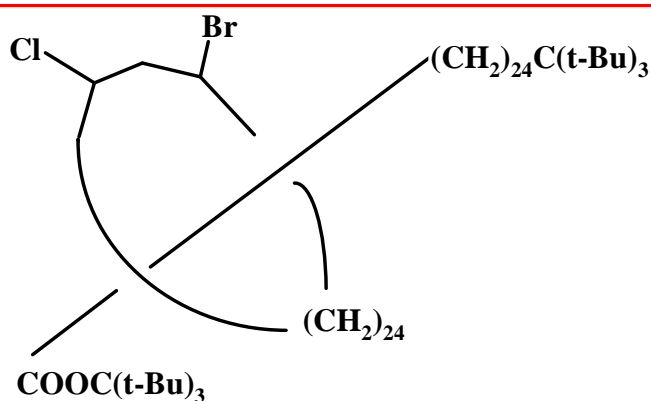
$$n(\text{CO}) = n(\text{PdCl}_2) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{2} = \frac{0,0032 \text{ моль}}{2} = 0,0016 \text{ моль}.$$

$$\text{Об'ємна частка CO складає } \phi(\text{CO}) = \frac{0,0016}{2,24/22,4} \cdot 100\% = 1,6\%.$$

4. Яким чином утворюється більшість CO у містах та як такому утворенню намагаються запобігати?

Одним із головних джерел чадного газу в містах є вихлопи автомобілів. Запобігають цьому, по-перше, правильним регулюванням карбюратора мотору – так, щоб у циліндр потрапляла дещо надлишкова кількість кисню, по-друге, доокисненням CO до CO_2 у глушнику, що обумовлюється його конструкцією та, можливо, застосуванням матеріалів, що каталізують таке окиснення.

10 клас



У вказаній молекулі центральна вісь (ротатор) не може висковзнути з кільця внаслідок наявності об'ємних замісників на кінцях ланцюга (механічний зв'язок). Хіральність подібна до осьової: якщо дивитись вздовж осі від складноєфірної групи на алкільну, то перехід від бром до хлору відбувається за годинниковою стрілкою.

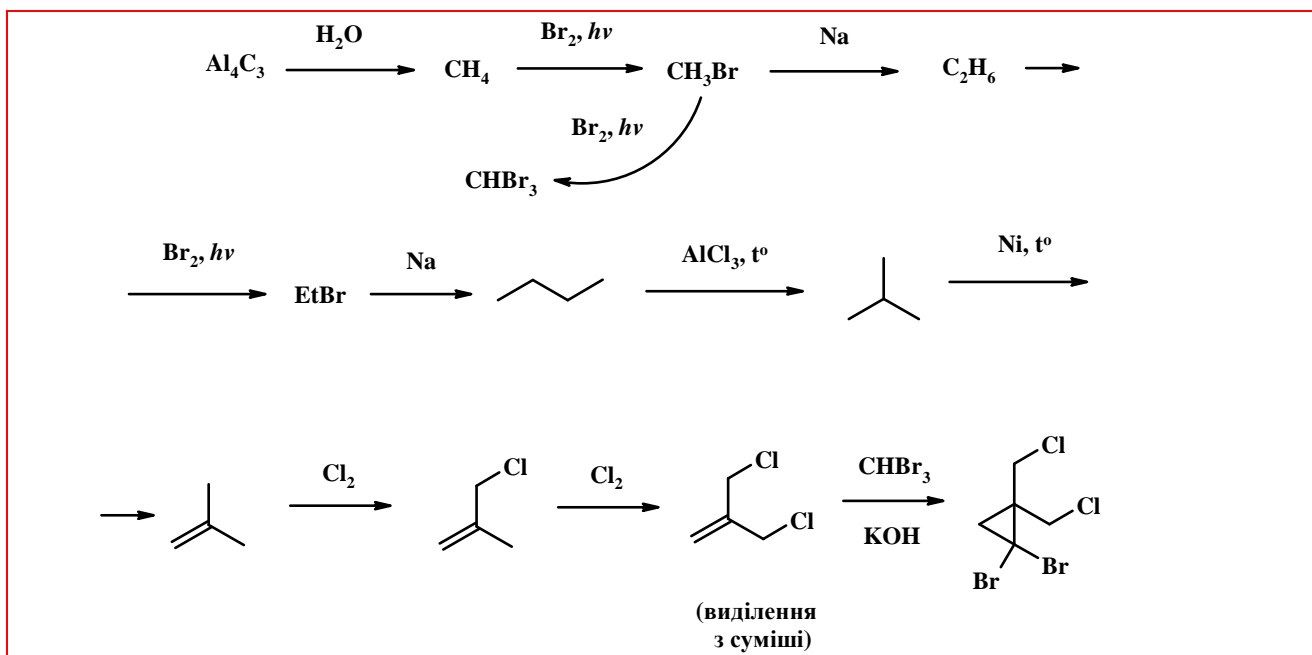
1-4 Напишіть, чи можна використати хроматографічні методи для розділення енантіомерів. **Зазначте**, які умови при цьому мають обов'язково виконуватися.

Можна. Хімічне розділення енантіомерів завжди базується на їхній взаємодії з допоміжним хіральним реагентом та різниці у властивостях утворених пар діастереомерів. Для утворення таких пар для хроматографічного розділення енантіомерів методом рідинної хроматографії потрібно використовувати оптично активний елюент або нерухому фазу, на поверхні якої закріплені хіральні групи певної конфігурації (хіральний сорбент).

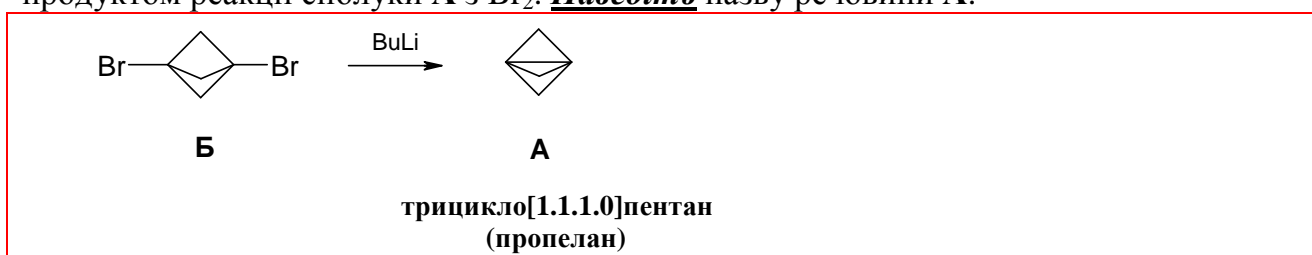
Задача 2. Дивна сполука

Сполука **A** була вперше отримана у 1982 році групою американських вчених (Wiberg *et al*) дією BuLi на сполуку **B**. Трохи пізніше, у 1985 році німецькі вчені (Szeimies *et al*) здійснили альтернативний синтез сполуки **A** дією двохкратного надлишку MeLi на 1,1-дибром-2,2-біс(хлорметил)-циклопропан. Слід зазначити, що до 1982 року наукова хімічна спільнота досить скептично ставилася щодо факту існування сполуки **A**. Виявилось, однак, що в інертній атмосфері сполука **A** є досить стійкою навіть за кімнатної температури. За нормальних умов, сполука **A** є легкокиплячою безбарвною рідиною.

2-1 Запропонуйте метод синтезу 1,1-дибromo-2,2-біс(хлорометил)-циклопропану, виходячи з неорганічних реагентів.



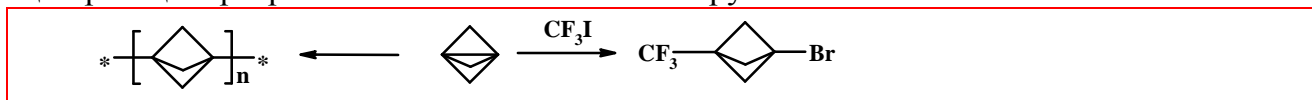
2-2 Встановіть будову сполуки **A**, якщо відомо, що молекула **A** має вісь симетрії 3-го порядку, запишіть реакцію синтезу **A** з **B**, якщо відомо, що **B** є продуктом реакції сполуки **A** з Br_2 . Наведіть назву речовини **A**.



2-3 Поясніть, чому довгий час існування сполуки **A** було під сумнівом. Поясніть, в чому, на Вашу думку, причина стабільності сполуки **A**?

В молекулі пропелану є два «інвертовані» атоми вуглецю: є дві площини, по один бік від яких знаходяться всі чотири С-С зв'язки цих атомів. Це зумовлює велику енергію напруження сполуки **A**. Тим не меш, вона є досить стійкою внаслідок «кінетичної стабілізації»: енергія бірадикального інтермедиату, який утворюється при розкладі **A**, є набагато вищою ніж енергія молекули **A**.

2-4 Наведіть реакції сполуки **A** з а) CF_3I ; б) полімеризації, якщо відомо, що в цих реакціях розривається лише найбільш напружений зв'язок.



Задача 3. Ефективність дихання

Доки ми дихаємо – ми живемо.

Головний тренер молодіжної збірної України попросив Терапевта, Фізіолога та Хіміка надати інформацію про різноманітні аспекти ефективності дихання.

Терапевт повідомив тренеру, що концентрація кисню у повітрі, що вдихається – 21 % (об.), а видихається – 16 % (об.) – при звичайній частоті дихання. Вміст гемоглобіну в крові складає 140 г/л. Загальний об'єм крові – близько 4,5 л.

Фізіолог повідомив, що в середньому 1 молекула гемоглобіну переносить 2,8 молекули кисню; залежність частоти дихання (ν) та дихального об'єму (V) від віку (T , рік) можна описати рівняннями:

$$\nu = 500 / (10 + T), \text{ циклів за хвилину; } V = 55 + 18 \cdot T, \text{ мл.}$$

Хімік повідомив, що швидкість надходження кисню до крові описується кінетичним рівнянням першого порядку, а також те, що молекулярна маса гемоглобіну людини складає 64500 г/моль.

Цих даних тренеру вистачило для рішення важливого питання: «Що корисніше – дихати частіше або глибше?».

3-1 Розрахуйте, у скільки разів зміниться швидкість надходження кисню для 16-річного атлету, якщо він почне дихати у 2 рази глибше у порівнянні з диханням у 2 рази частіше. Використовуйте цілочисельні значення частоти (хв^{-1}) та об'єму (мл). Вважайте об'єми повітря, що вдихаються та видихаються, рівними.

Надходження кисню з легень до крові під час одного циклу дихання описується кінетичним рівнянням першого порядку. Нехай $[O_2]_0$ – концентрація кисню у легенях після вдоху, тоді

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k[O_2] \quad \text{та} \quad [O_2] = [O_2]_0 e^{-kt}$$

Для 16-річного атлету $\nu = 500 / (10 + 16) = 19$ циклів за хвилину,

$$V = 55 + 18 \cdot 16 = 343 (\text{мл})$$

Час одного циклу дихання дорівнює $t = \nu^{-1}$

$$\text{Визначимо константу швидкості: } k = \nu \cdot \ln \frac{[O_2]_0}{[O_2]} = 19 \cdot \ln \frac{21\%}{16\%} = 5,2 \text{ } \delta\hat{a}^{-1}$$

$$\text{Швидкість надходження кисню до легень } v = 343 \cdot (0,21 - 0,16) \cdot 19 = 326 (\text{і } \ddot{\text{є}} / \delta\hat{a})$$

$$\text{При прискоренні дихання } [O_2] = 21\% \cdot e^{-5,2 / (19 \cdot 2)} = 18,3\%$$

$$\text{Швидкість надходження кисню } v = 343 \cdot (0,21 - 0,183) \cdot 38 = 352 (\text{і } \ddot{\text{є}} / \delta\hat{a})$$

$$\text{У випадку більш глибокого дихання: } v = 2 \cdot 343 \cdot (0,21 - 0,16) \cdot 19 = 652 (\text{і } \ddot{\text{є}} / \delta\hat{a})$$

Таким чином, прискорення дихання збільшує швидкість надходження кисню тільки на 8%, а при збільшенні глибини вдишу – у 2 рази.

3-2 Розрахуйте, за який час (в секундах) весь гемоглобін 16-річного атлета встигне відновитися у спокійному стані (температура тіла вважайте рівною 37°C) за атмосферного тиску.

$$\text{Увесь гемоглобін відновлюється за } t = \frac{2,8 \cdot 140 \cdot 4,5}{64500} \cdot \frac{8,314 \cdot 310}{0,326 \cdot 101,3} \cdot 60 = 128 (\text{с}).$$

3-3 Розрахуйте об'єм кисню, який буде поглинатися щохвилини атлетом у 6- та 11-річному віці.

$$v_6 = 163 \cdot (0,21 - 0,16) \cdot 31,3 = 255 (\text{і } \ddot{\text{є}} / \delta\hat{a}), v_{11} = 253 \cdot (0,21 - 0,16) \cdot 23,8 = 301 (\text{і } \ddot{\text{є}} / \delta\hat{a})$$

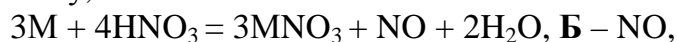
Задача 4. Аргентит

Мінерал аргентит масою 2,48 г спалили у струмі нагрітого до 600°C повітря. Окрім газоподібних продуктів реакції, отримали залишок металу **А**, який розчинили у розведеній нітратній кислоті (в результаті виділилось 149,5 мл безбарвного газу **Б** за н.у.). Після додавання NaCl спостерігали утворення білого осаду **В**, маса якого після фільтрування та обережного висушування склала 2,87 г. Даний осад повністю розчиняється у гарячому розчині карбонату **Г** ($w(\text{H}) = 8,39\%$). Додавання йодиду калію до утвореного розчину призводить до випадання осаду жовтого кольору **Д** масою 4,7 г, який розчиняється у надлишку KI.

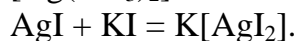
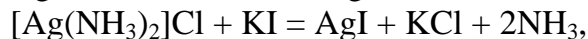
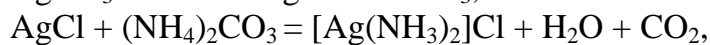
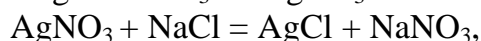
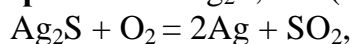


4-1 Встановіть всі зашифровані речовини. Запишіть рівняння відповідних реакцій.

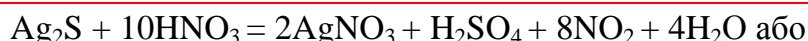
Якщо **М** – деякий одновалентний метал, що утворився в результаті спалення аргентиту, то:



$\text{MNO}_3 + \text{NaCl} = \text{MCl} + \text{NaNO}_3$, звідки $n(\text{MCl}) = 3n(\text{NO})$. Тож, **В** (MCl) – AgCl, **А** – Ag, **Аргентит** – Ag_2S , **Г** – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, **Д** – AgI,



4-2 Запишіть мінімум по одній реакції одностадійного перевodu аргентиту та **Д** у розчин.



4-3 Запишіть рівняння реакції термічного розкладу **Г**.



4-4 Які галузі практичного застосування **А** вам відомі?

Ювелірна промисловість, медицина, каталізатор, сучасна електроніка.

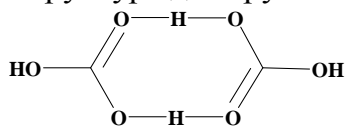
Задача 5. H_2CO_3

У шкільних підручниках навчають, що вугільна кислота H_2CO_3 не існує у чистому вигляді через властиву їй нестабільність. Проте починаючи з 1989 року почали з'являтися наукові роботи, в яких було описано методи її отримання у чистому вигляді. Так, тверду суміш вуглекислого газу та води при низькій температурі опроміювали у короткохвильовому діапазоні. Наступне обережне

нагрівання суміші призводило до видалення залишків води, залишаючи лише білі кристали H_2CO_3 . Шляхом сублімації вугільну кислоту можна перевести у газовий стан, де вона переважно існує у вигляді мономеру та димеру. Період напіврозпаду у газовій фазі складає 180000 років.

5-1 Зобразіть можливу структуру димеру H_2CO_3 у газовій фазі.

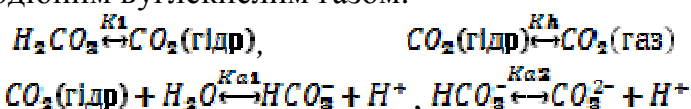
Структура димеру є подібною до димерів органічних кислот:



5-2 Розрахуйте константу розкладу H_2CO_3 у газовій фазі, вважаючи, що розклад відбувається за реакцією першого порядку.

$$kt = \ln 2, \text{ отже, } k = \ln 2 / 180000 = 3,85 \cdot 10^{-6} \text{ років}^{-1}$$

У водному розчині при 25°C вугільна кислота знаходиться у рівновазі з гідратованим та газоподібним вуглекислим газом:



$$K_1 = 588, K_h = 29,76 \text{ атм} \cdot \text{л/моль}, K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}, K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

5-3 Розрахуйте, яка частина всього розчиненого вуглекислого газу знаходиться у формі вугільної кислоти.

$$[\text{CO}_2]_0 \approx [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot (K_1 + 1),$$

$$\alpha(\text{H}_2\text{CO}_3) = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2]_0 = 1 / (K_1 + 1) = \mathbf{0,0017, \text{ або } 0,17\%}.$$

5-4 Запишіть вираз балансу електронейтральності та матеріального балансу для розчину вуглекислого газу.

Згідно з визначення балансу електронейтральності:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}].$$

Вираз для матеріального балансу за вуглекислим газом:

$$[\text{CO}_2]_0 = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

5-5 Покажіть, як $[\text{H}^+]$ залежить від тиску $p(\text{CO}_2)$ над розчином (використайте рівняння з п.4). Припускаючи, що $p(\text{CO}_2) > 10^{-4}$ атм, **виведіть** вираз залежності рН від $\lg(p(\text{CO}_2))$. Розрахуйте, в якому діапазоні може змінитися рН при зміні тиску вуглекислого газу від 10^{-4} до 10 атм.

$$[\text{CO}_2] = K_h^{-1} \cdot p(\text{CO}_2).$$

Надалі з балансу п. 4 маємо, що:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = K_w [\text{H}^+]^{-1} + K_{a1} [\text{CO}_2] [\text{H}^+]^{-1} + 2K_{a1} K_{a2} [\text{CO}_2] [\text{H}^+]^{-2} =$$

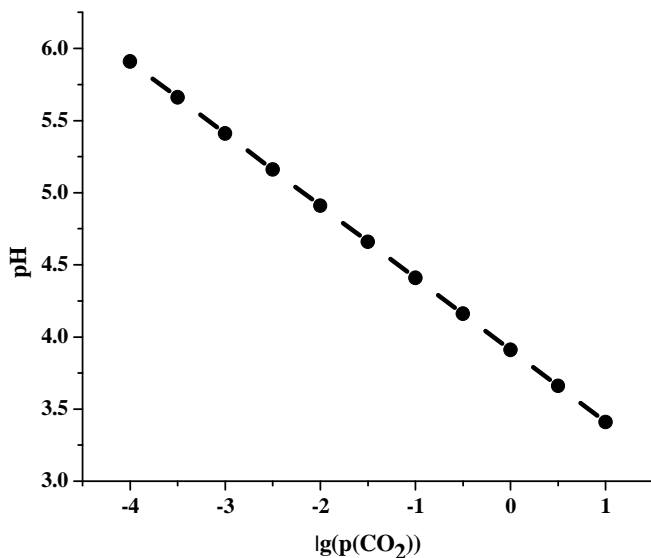
$$= K_w [\text{H}^+]^{-1} + K_{a1} K_h^{-1} p(\text{CO}_2) [\text{H}^+]^{-1} + 2K_{a1} K_{a2} K_h^{-1} p(\text{CO}_2) [\text{H}^+]^{-2}. \text{ Після перетворень отримуємо вираз:}$$

$$[\text{H}^+]^3 = K_w [\text{H}^+] + K_{a1} K_h^{-1} p(\text{CO}_2) [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2} K_h^{-1} p(\text{CO}_2) = [\text{H}^+] (K_w + K_{a1} K_h^{-1} p(\text{CO}_2)) + 2K_{a1} K_{a2} K_h^{-1} p(\text{CO}_2).$$

Зважаючи на те, що $2K_{a1}K_{a2}K_h^{-1}p(\text{CO}_2) \rightarrow 0$, а також $K_w \ll K_{a1}K_h^{-1}p(\text{CO}_2)$, вираз можна спростити до вигляду:

$$[\text{H}^+] = (K_{a1}K_h^{-1}p(\text{CO}_2))^{1/2} = (1,51 \cdot 10^{-8} \cdot p(\text{CO}_2))^{1/2},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3,91 - 0,5 \cdot \lg(p(\text{CO}_2)).$$

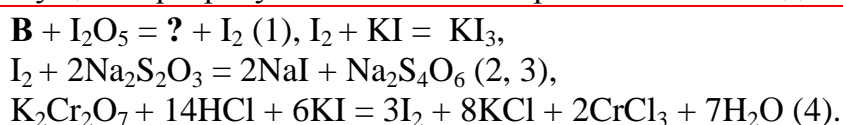


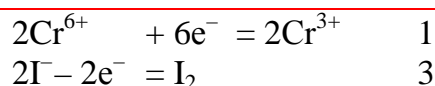
Задача 6. Титрування

«...Жоден з Ваших учнів вже не вірить у те, що Земля має форму диска, але дехто з них все ще вважає за догму позитивність ступенів окиснення металічних елементів у складі їхніх сполук із неметалами»

120,7 мг безбарвної рідини **A** повністю розклали при нагріванні з метою одержання речовин **B** та **B** високої чистоти. Утворилося 41,5 мг твердого залишку простої речовини **B** та виділився газ **B**, який обережно зібрали і пропустили над I_2O_5 , нагрітим до 150°C . Утворений йод відігнали при цій температурі та повністю поглинули розчином йодиду калію. На титрування утвореного розчину витрачено 2,00 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Відомо, що у процесі встановлення концентрації тіосульфату 14,00 мл реагенту знадобилося для титрування йоду, який виділився при розчиненні 0,3883 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у розведений HCl після наступного додавання до цієї суміші надлишку KI .

6-1 Запропонуйте можливі варіанти складу речовин **A–B**, підкріплюючи припущення розрахунками. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.





$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,3883 / 294,2 = 0,00132$ (моль); $n(\text{I}_2, 4) = 3n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,00396$ моль,
 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 2) = 1/7 \times 2n(\text{I}_2, 4) = 0,001131$ моль, $n(\text{I}_2, 2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 2)/2 = 0,0005657$ моль,

$n(\text{екв.}, 1) = 10n(\text{I}_2, 2) = 0,005657$ моль. Таким чином, $M(\text{екв. В}, 1) = (0,1207 - 0,0415) :$

$: 0,005657 = 14$ (г/моль). Тобто, **В** – СО.

Очевидно, що **А** – карбоніл. $M_{\text{екв}}(\text{X}) = 0,0415 / n(\text{CO}) = 14,67$ г/моль.

n	M(металу), г/моль	
1	14,67	-
2	29,3	-
3	44,0	-
4	58,7	Ni – Б
5	73,4	-
6	88,0	-

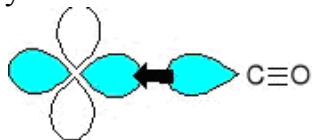
А – Ni(CO)₄

6-2 Як називається тип титриметричного аналізу, застосований для стандартизації тіосульфату?

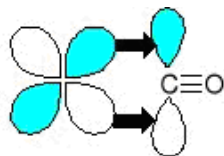
Заміщувальне титрування (окисно-відновне титрування, йодометрія).

6-3 Наведіть та охарактеризуйте геометричну будову сполуки **А** та зв'язки, утворені елементами у її складі. Завдяки чому можливе їх утворення?

Молекула Ni(CO)₄ є тетраедром. Зв'язки між атомами С і О у складі карбонілів ковалентні полярні, між атомом металу і молекулами СО утворюються донорно-акцепторні σ-зв'язки за рахунок неподілених електронних пар СО та вільних 4s, 4p орбіталей Ni, а також π-дативний зв'язок, у якому задіяні НВМО молекули СО та пари електронів близьких до неї за енергією заповнених 3d-орбіталей Ni. Отже, наявність неподілених електронних пар і вакантних орбіталей (попарно близьких за енергіями) у молекули СО і атома металу – необхідна умова утворення подібних сполук.



сігма зв'язок

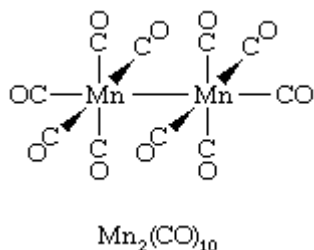


пі-дативний зв'язок

Відомо, що зразки карбонілу **Г** та його аналогів виштовхуються накладеним магнітним полем.

6-4 Визначте склад карбонілу **Г** ($w(\text{металу}) = 28,18$ %) та наведіть його структуру.

Найпростіша формула Г – $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Виштовхування зразків зовнішнім магнітним полем свідчить про діамагнітність сполук, а значить, відсутність у них неспарених електронів. Звідси Г – $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



6-5 Визначте ступені окиснення металів, що згадуються в задачі, у всіх речовинах, про які йде мова.

$\text{K}(+1)_2\text{Cr}(+6)_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(+3)\text{Cl}_3$, $\text{Ni}(0)(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(0)$, $\text{Mn}(0)_2(\text{CO})_{10}$, $\text{K}(+1)\text{I}$, $\text{K}(+1)\text{Cl}$, $\text{Na}(+1)_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}(+1)_2\text{S}_4\text{O}_6$.

Задача 7. Інтергалогеніди

Галогени утворюють між собою серію сполук XY_n (більш відомі як інтергалогеніди). Одна з таких речовин містить 30,73% Y .

7-1 Встановіть формулу даного інтергалогеніду XY_n . Запишіть рівняння його реакції з водою.



7-2 Які значення може приймати n в сполуках даного типу?

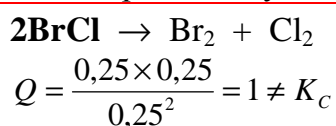
$$n = 1, 3, 5, 7$$

7-3 Визначте просторову будову молекул інтергалогенідів в залежності від обраного значення n , вкажіть тип гібридизації некінцевого атому.

XY_3 – Т-подібна (sp^3d), XY_5 – тетрагональна піраміда (sp^3d^2), XY_7 – пентагональна біпіраміда (sp^3d^3).

Сполука XY_n , згадана у п. 1, розкладається на прості речовини при 500°C . У деякий момент часу (стан 1) рівноважні концентрації всіх речовин в реакції однакові, і становлять 0,25 моль/л.

7-4 За допомогою розрахунків **покажіть**, що стан 1 не є рівноважним (відомо, що $K_c = 32$ при даних умовах).



7-5 Яка кількість енергії звільниться, коли система досягне рівноваги?

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K_c} = -22,3 \text{ кДж}$$

7-6 Розрахуйте K_p , K_x а також рівноважні концентрації речовин для даної реакції.

Оскільки $\Delta n = 0$, отримуємо: $K_p = K_x = 32$.

Концентрації речовин при рівновазі: $n(\text{BrCl}) = 0,25 - 2y$, $n(\text{Br}_2) = n(\text{Cl}_2) = 0,25 + y$,

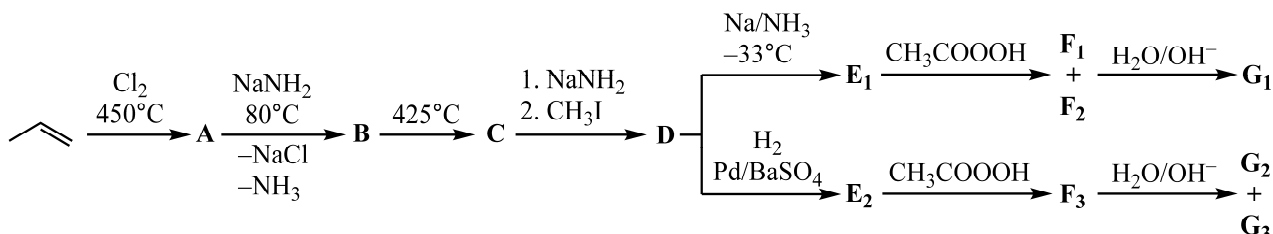
$$32 = \frac{(0,25 + y)^2}{(0,25 - 2y)^2} \text{ де } y = 0,0945;$$

$c(\text{BrCl}) = 0,061 \text{ моль/л}$, $c(\text{Br}_2) = c(\text{Cl}_2) = 0,345 \text{ моль/л}$.

II теоретичний тур

Задача 1. Цикл

Виходячи навіть з такої простої молекули як пропен, можна здійснити цілий ланцюжок перетворень:

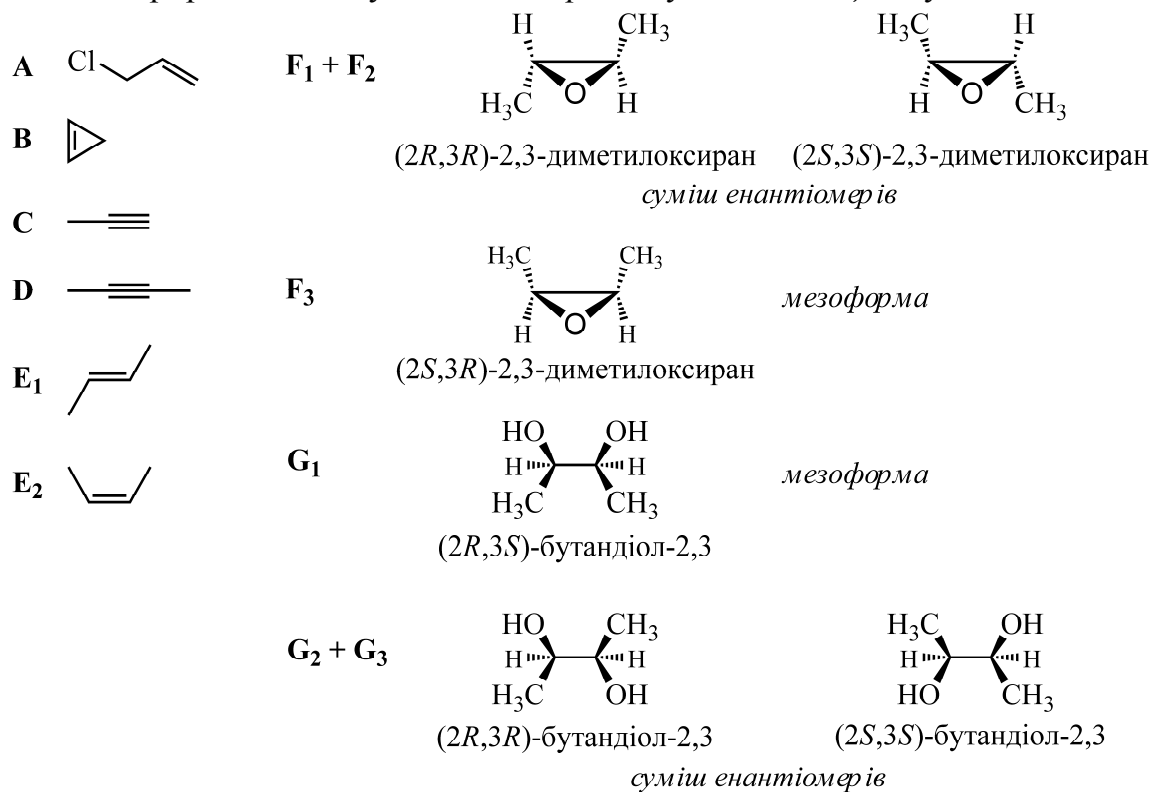


Серед отриманих речовин 4 мають циклічну будову. Спектри ПМР сполук **B** і **C** містять по 2 сигнали із співвідношенням інтегральних інтенсивностей 1:1 для **B** і 3:1 для **C**. Майте на увазі що сполуки, позначені однією літерою з різними індексами, є просторовими ізомерами.

1-1 Наведіть структурні формули усіх зашифрованих речовин, **наведіть** їхні назви (для речовин **F** та **G** – за R,S-номенклатурою).

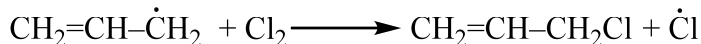
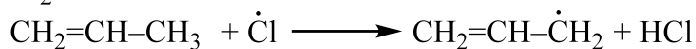
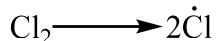
Оскільки продуктами реакції аллілхлориду з натрій амідом є натрій хлорид та амоніак, можна зробити висновок що **B** – продукт дегідрогалогенування складу C_3H_4 . Існує 3 сполуки із таким складом: пропадієн, циклопропен і пропін. Виходячи з даних ПМР спектрів, речовина **B** – циклопропен, **C** – пропін.

A – 3-хлорпропен, **D** – бутін-2, **E**₁ – *транс*-бутен-2, **E**₂ – *цис*-бутен-2.



1-2 Наведіть механізм реакції утворення **A**. **Чи доцільно** отримання аналогічних похідних з гомологів пропену?

Спрощений механізм алільного хлорування пропену:



При хлоруванні гомологів пропену з довшим вуглецевим скелетом проміжні вільні радикали можуть зазнавати перегрупування та міграцію подвійного зв'язку, внаслідок чого утворюється декілька продуктів. Тому застосування цього способу для отримання галогеналкенів обмежене.

Сполука **B** утворюється з невисоким виходом близько 10%.

1-3 Поясніть цей факт.

Циклопропен – найменший цикл із кратним зв'язком, тому його молекула має значне стеричне напруження. Це є причиною його високої реакційної здатності та низької стійкості.

1-4 За яким механізмом перебігає реакція **F**→**G**?

$\text{S}_{\text{N}}2$.

Задача 2. Гратка

Хімія поверхні твердих тіл є галуззю, в якій вивчаються хімічні та фізичні властивості на межі твердої та газової (або рідкої) фази. Основна перспектива цієї галузі – гетерогенний катализ, процеси корозії матеріалів та дифузії.

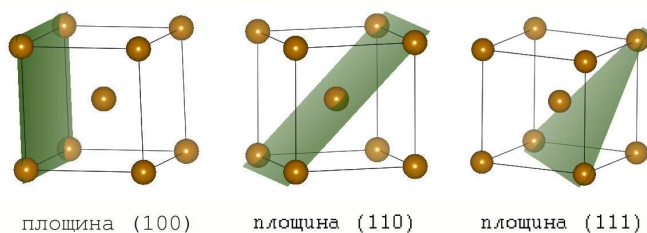


Рис. 1. Різні площини.

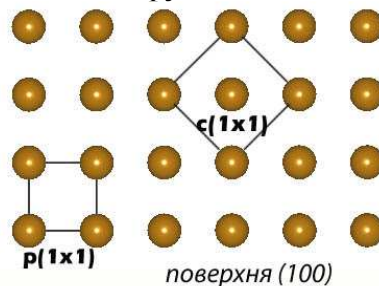


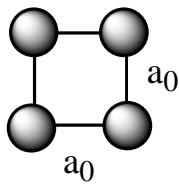
Рис.2. Структура поверхні (100).

З даної кристалічної структури можливо утворити різні поверхні в залежності від площини, яка ділить кристалічне тіло. Для об'ємцетрованої комірки (рис. 1), наведено три площини (100), (110) та (111).

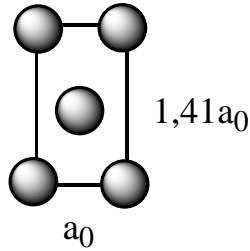
Відомо, що для деякого металу **X** густина площини (110) на $0,0838$ атом/Å² ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), більша, ніж для площини (111), а густина площини (100) складає $3,06 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$. Врахуйте, що атом у даному випадку можна вважати матеріальною точкою, що повністю належить площині, якою він перетинається.

2-1 Визначте параметр (найменшу відстань між атомами) комірки металу **X** (в Å).

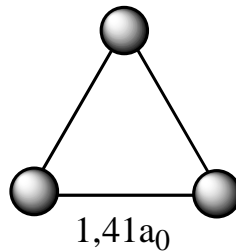
Розглянемо уважно елементи кожної з трьох площин:



(100)



(110)



(111)

На прямокутний фрагмент площини (110), поданий на схемі, припадає 2 атоми, а площа фрагменту складає $\sqrt{2}a_0^2$, тобто на один атом припадає площа $\frac{\sqrt{2}a_0^2}{2}$

У випадку площини (111) на правильний трикутник припадає 0,5 атомів, а його площа $\frac{\sqrt{3}a_0^2}{2}$, тобто на один атом припадає площа: $\sqrt{3}a_0^2$.

Тепер, знаючи різницю в густинах, площин ми можемо визначити параметр елементарної комірки:

$$\frac{2}{\sqrt{2}a_0^2} - \frac{1}{\sqrt{3}a_0^2} = 0,0838 \Rightarrow \frac{2 \cdot \sqrt{3} - \sqrt{2}}{\sqrt{6}a_0^2} = 0,0838 \Rightarrow a_0 = 3,16 \text{ \AA}$$

2-2 Визначте невідомий метал X.

Для поверхні (100) 1 атом знаходиться на площі a_0^2 , тобто на $9,99 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. З цього ми можемо визначити масу 1 атому металу:

$$m = \rho \cdot S = 3,06 \cdot 10^{-3} \cdot 9,99 \cdot 10^{-20} = 3,056 \cdot 10^{-22} \text{ (г)}$$

Знаючи масу одного атому, розрахуємо його атомну масу:

$$A_r = \frac{m \cdot N_a}{N} = \frac{3,057 \cdot 10^{-22} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{1} = 183,94 \text{ (г/моль)}. \text{ Отже метал – вольфрам.}$$

2-3 Розрахуйте густини площин (110) та (111) (в г/м²).

Густини площин:

$$\rho(110) = \frac{m}{S} = \frac{3,056 \cdot 10^{-22}}{\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 9,99 \cdot 10^{-20}} = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$$

$$\rho(111) = \frac{m}{S} = \frac{3,056 \cdot 10^{-22}}{\sqrt{3} \cdot 9,99 \cdot 10^{-20}} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2$$

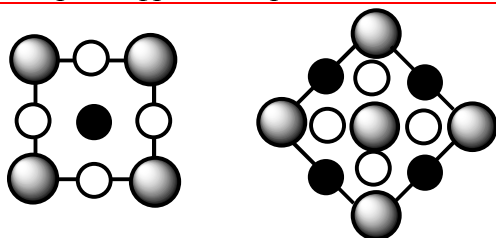
2-4 Використовуючи густини площин, вказіть, для якої з них відстань між двома сусідніми паралельними площинами максимальна.

Оскільки густина металу величина стала, то найбільша відстань між площинами буде у випадку площини, яка має максимальну густину, тобто (110) адже на заданій перпендикулярній відстані буде менша кількість площин.

Атоми сульфуру, фосфору та нітрогену є дуже небезпечними для поверхні багатьох каталізаторів, оскільки вони їх отруюють (дезактивують). Візьмемо поверхню, утворену площиною (100). На цій поверхні можна виділити 2 елементарні фрагменти $p(1 \times 1)$ та $s(1 \times 1)$

(рис.2). Сульфур на поверхні може займати 3 нееквівалентні позиції: монокоординовану, бікоординовану та тетракоординовану, яка є найстабільнішою.

2-5 Вкажіть, скільки припадає моно-, бі- та 4-координованих позицій на один елементарний фрагмент $p(1 \times 1)$ та $c(1 \times 1)$.



$p(1 \times 1)$

$c(1 \times 1)$

На малюнку зображені окремі елементарні фрагменти $p(1 \times 1)$ та $c(1 \times 1)$. Розрахуємо скільки різних позицій припадає на кожен з двох елементарних комірок.

Однокоординовані позиції знаходяться на самих атомах металу (сірий колір) тому у випадку $p(1 \times 1)$ є $4 \times 0,25 = 1$ позиція у випадку $c(1 \times 1)$ є $4 \times 0,25 + 1 = 2$ позиції.

Бікоординовані позиції (білий колір): у випадку $p(1 \times 1)$ є $4 \times 0,5 = 2$ позиції, у випадку $c(1 \times 1)$ є $4 \times 1 = 4$ позиції.

Тетракоординовані позиції (чорний колір): у випадку $p(1 \times 1)$ є $1 \times 1 = 1$ позиція, у випадку $c(1 \times 1)$ є $4 \times 0,5 = 2$ позиції.

2-6 Припускаючи, що сульфур займає лише 4-координовані позиції, **визначте**, яку частину таких позицій займає сульфур на поверхні, якщо 40 % атомів **X** не мають зв'язків з сульфуром, а також є порівну атомів **X**, що мають 1, 2, 3 та 4 зв'язки з сульфуром.

Якщо середня кількість зв'язків **X-S** є 4, тоді сульфур на 100% заповнює поверхню металу, а якщо кількість зв'язків **X-S** є 0, то сульфур на 0% заповнює поверхню металу. Розрахуємо середню кількість зв'язків **X-S** на поверхні:

$$0,4 \times 0 + 0,15 \times (1 + 2 + 3 + 4) = 1,5.$$

Отже, поверхня заповнена на $1,5/4 = 37,5\%$ тетракоординованими атомами сульфуром.

2-7 Враховуючи, що сульфур займає 15% тетракоординованих та 5% бікоординованих місць на поверхні (100), **розрахуйте** мінімальну частку атомів поверхні без зв'язків **X-S**. Вважайте поверхню нескінченною.

Мінімальне значення буде досягтися у тому випадку, коли тетра- та бікоординовані атоми сульфуром знаходяться таким чином, що атоми **X** мають лише один зв'язок **X-S**. При цьому максимальна кількість атомів **X** утворює зв'язки: $0,15 \times 4 + 0,05 \times 2 = 0,7$, а, отже, частка вільних атомів **X** складає 30%.

Задача 3. Планета Альфа

В недалекому майбутньому люди відкрили планету Альфа. Експедиція космонавтів після першого відвідування знайшла величезні поклади деякого мінералу **X**, дуже схожого за фізичними ознаками на мінерал **X₁**, що зустрічається на Землі. Космонавти зраділи, що зможуть налагодити виробництво мінералу **X₂** (деякі з них трохи цікавилися хімією), піддаючи **X** дії високих тисків та температур. Але... вихідна речовина майже не змінилась. Мінерал **X** відправили на аналіз. Його наважку масою 1,24 г спалили у струмені кисню. Отримали 1,74 г твердого залишку, до якого додали 3 г порошкового магнію та підпалили утворену суміш. Після охолодження сплаву на суміш подіяли розведеним розчином HCl. При цьому виділилось 1,09 л (н. у.) індивідуального двоатомного газу та залишилось нерозчинних 0,54 г деякої речовини. Після проведених експериментів однозначно встановили склад **X**. Зауважте, що **X** та **X₁** є ізоелектронними, а при нагріванні **X₁** з HNO₃ твердого залишку не залишається. Зауважте, що серед речовин, що присутні у вказаних перетвореннях, є лише дві сполуки магнію з неметалами.

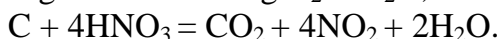
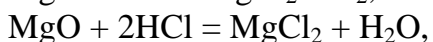
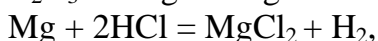
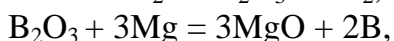
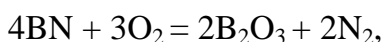
3-1 Розшифруйте, всі невідомі речовини. **Напишіть** рівняння реакцій, що відбувались при аналізі.

Оскільки у задачі явно фігурують MgCl₂ та MgO, газ, що виділився – водень (Mg взято у надлишку). Тоді маса кисню, що прореагувала з магнієм, дорівнює 1,2 г (окрім оксиду деякого елемента, після прожарювання в суміші нічого немає) а елемент, що утворив оксид після прожарювання, має молярну масу еквіваленту:

$$M_{e1} = (1,74 - 1,2) / (1,2 \times 2 / 16) = 3,6 \text{ (г/моль)}. \text{ Це – бор.}$$

Тоді другий елемент у речовині **X** має еквівалент:

$$M_{e2} = (1,24 - 0,54) / (0,54 \times 3 / 10,81) = 4,67 \text{ (г/моль)}. \text{ Це – нітроген.}$$



X – BN. Молекула нітриду бору в принципі є ізоелектронним аналогом графіту, що підтверджує умова про відсутність твердого залишку при кип'ятінні **X₁** (графіт) з нітратною кислотою. **X₂** – алмаз, який так хотіли отримати космонавти. Насправді, за певних умов графіт переходить у свою алотропну модифікацію алмаз, а у даному випадку BN просто не реагує.

3-2 Де застосовуються X, X₁, X₂?

Графіт та алмаз широко використовуються сучасною промисловістю (алмазні надтонкі ігли, графітові стрижні). Нітрид бору різних модифікацій – абразивний матеріал (β, ельбор), високотемпературний твердий змащувальний матеріал (α, гексагональна модифікація).

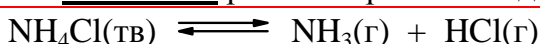
3-3 Які речовини мають бути присутні у помітних кількостях на планеті Альфа в атмосфері та у твердій породі (наведіть мінімум 2 речовини)?

Атмосфера має бути відновною і містити нітроген (водень, аміак, гідразин або їх суміш), а літосфера має містити B_2O_3 .

Задача 4. Термодинаміка

Хлорид амонію розкладається при нагріванні на два газуватих продукти. В закритому реакторі, що містить цю сіль, тиск газів над твердою фазою після встановлення рівноваги складає 608 кПа при 427°C . При нагріванні до 459°C тиск у системі вже складає 1115 кПа.

4-1 Запишіть рівняння рівноваги для даної реакції.



4-2 Розрахуйте парціальні тиски газів при зазначених температурах.

$p_{\text{г}} = p(\text{HCl}) + p(\text{NH}_3)$ та $p(\text{HCl}) = p(\text{NH}_3)$ дає
при 427°C : $p(\text{HCl}) = p(\text{NH}_3) = 304$ кПа,
при 459°C : $p(\text{HCl}) = p(\text{NH}_3) = 557,5$ кПа

4-3 Розрахуйте значення K_p при цих температурах.

$K_p = p(\text{HCl}) \times p(\text{NH}_3)$.
 $K_p = 9,0 \text{ атм}^2$ (427°C); $30,3 \text{ атм}^2$ (459°C)

4-4 Розрахуйте значення ΔG реакції при 427°C .

$$\Delta G_{700}^\theta = -RT \ln K_{700} = -13 \text{ кДж/моль}$$

4-5 Приймаючи незмінність параметрів ΔH та ΔS у інтервалі температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$, **визначте** дані параметри для реакції розкладу.

Складемо систему рівнянь:

$$\Delta G_{700}^\theta = \Delta H^\theta - T_1 \Delta S^\theta \quad (1),$$

$$\Delta G_{732}^\theta = \Delta H^\theta - T_2 \Delta S^\theta \quad (2).$$

З другого рівняння: $\Delta H^\theta = \Delta G_{732}^\theta + T_2 \Delta S^\theta = -RT \ln K_{732} + T_2 \Delta S^\theta$. Підставляючи цей вираз у (1), отримаємо: $\Delta S_{700}^\theta = 249 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Тоді $\Delta H_{700}^\theta = 162 \text{ кДж/моль}$.

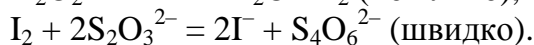
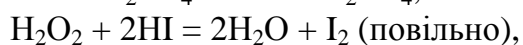
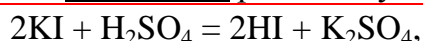
Задача 5. Пероксид

В одній дуже поширеній учбовій роботі студенти готують розчин, який містить KI, H_2SO_4 (концентрації становлять по 0,1 моль/л) та краплю розчину крохмалю. В колбу з цим розчином додають 1 мл концентрованого розчину $Na_2S_2O_3$ (відповідає його концентрації в реакційній суміші 0,001 моль/л). У колбу швидко вливають концентрований розчин H_2O_2 (відповідає концентрації в реакційній суміші 0,005 моль/л) і вмикають секундомір. В момент часу $t = 40$ с розчин в колбі набуває

інтенсивно-синього кольору! До цього розчину швидко додають ще 1 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (створює таку ж концентрацію, як і в попередньому випадку), і реакційна суміш миттєво знебарвлюється. При $t = 86$ с реакційна суміш знову стає синьою! В колбу знову додають 1 мл такого ж розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (створює таку ж концентрацію, як і в попередніх випадках), розчин знебарвлюється і набуває синього кольору при $t = 137$ с. В четвертий раз додають 1 мл такого ж розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ті ж умови), розчин знову знебарвлюється і набуває синього кольору при $t = 197$ с.

Примітки: зміною об'єму реакційної суміші при додаванні розчинів H_2O_2 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ знехтуйте. Пам'ятайте, що $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і йод реагують у молярному співвідношенні 2:1.

5-1 Напишіть рівняння усіх реакцій, що перебігають в ході виконання роботи.



5-2 Поясніть, чому розчин стає синім через певний час після додавання H_2O_2 , а не при $t = 0$.

Реакція I_2 з тіосульфатом йде, поки є тіосульфат. Коли весь тіосульфат витрачається, перші ж молекули утвореного йоду (а реакція утворення йоду не зупиняється) взаємодіють з крохмалем, і з'являється блакитне забарвлення. Цей момент часу відповідає витраті певної кількості тіосульфату (n моль), що відповідає утворенню $0,5n$ моль йоду. Таким чином можна визначити залежність кількості утвореного йоду (що дорівнює кількості H_2O_2 , яка прореагувала) від часу.

5-3 Визначте порядок реакції за H_2O_2 . **Визначте** константу швидкості реакції.

Складемо таблицю:

№ досліду	–	1	2	3	4	5
Час t , с	0	40	86	137	197	п. 5-4
Концентрація H_2O_2 , моль/л	0,005	0,0045	0,004	0,0035	0,003	0,00262 5

Для пояснення підходить рівняння першого порядку, що видно з узгодження даних для усіх експериментів:

$$\ln C_x = \ln C_{x-1} - kt_x, \text{ звідки } k = 0,0026.$$

5-4 Розрахуйте, в який момент часу t (с) з'явиться синє забарвлення, якщо в п'ятий раз додати 0,75 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за тих же умов?

Обчислимо, виходячи з даних п. 5-3:

$$\ln 0,002625 = \ln 0,005 - 0,0026t_5, \text{ звідки } t_5 = 249 \text{ с.}$$

5-5 Розрахуйте, який мінімальний об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ треба додати у вихідну реакційну суміш, що, синє забарвлення не з'явилося ніколи?

Найбільша концентрація йоду, що може утворитися, дорівнює кількості H_2O_2 – 0,005 М. За рівнянням реакції йоду з тіосульфатом, треба додати тіосульфат так, щоб його концентрація була 0,01 М, тобто 10 мл.

Задача 6. Ох-Red середовище

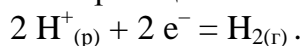
Однією з найважливіших характеристик окисно-відновної пари в електрохімії є електродний (відновлювальний) потенціал, який дорівнює електрорушійній силі (ЕРС) гальванічного елементу, що складається з досліджуваного електроду та стандартного водневого електроду. Потенціал останнього умовно прийнято рівним нулю у будь-яких розчинниках та при будь-яких температурах.

Нижче подано стандартні електродні потенціали для найсильніших неорганічних окисників та відновників у кислому та лужному середовищі при температурі 298,15 К.

Середовище	Напівреакція ($\text{Ox} + z e^- \rightarrow \text{Red}$)	E° , В
Кисле	$3 \text{N}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}^+_{(\text{p})} + 2 e^- = 2 \text{HN}_{3(\text{p})}$	-3,09
	$\text{F}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}^+_{(\text{p})} + 2 e^- = 2 \text{HF}_{(\text{p})}$	3,06
Лужне	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв})} + 2 e^- = \text{Ca}_{(\text{тв})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{p})}$	-3,02
	$\text{O}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- = \text{O}_{2(\text{r})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{p})}$	1,24

6-1 Наведіть напівреакцію відновлення та рівняння Нернста для водневого електроду.

Напівреакція:



Рівняння Нернста:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(p(\text{H}_2) \cdot a(\text{H}^+)^{-2}\right)$$

6-2 Розрахуйте значення стандартних ЕРС та наведіть відповідні рівняння для хімічних реакцій–між найсильнішими неорганічними окисниками та відновниками у кислому та лужному середовищі, які б відповідали електрохімічним елементам з найбільшими ЕРС.

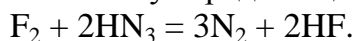
Окисно-відновні реакції перебігають (у стандартному стані) спонтанно, якщо

$$\Delta_r G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta_r E^\circ < 0,$$

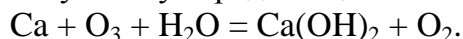
$$\Delta_r E^\circ = E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}} > 0, E^\circ_{\text{Ox}} > E^\circ_{\text{Red}}.$$

Хімічні реакції між найсильнішими неорганічними окисниками і відновниками:

В кислому середовищі:



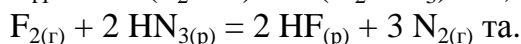
В лужному середовищі:



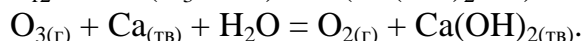
6-3 Оцініть максимальні значення констант рівноваги окисно-відновних реакцій (одноелектронних), що відповідають електрохімічним елементам з найбільшими ЕРС у кислому та лужному середовищі при температурі 298,15 К.

Стандартні ЕРС та відповідні рівняння хімічних реакцій у 1) кислому та 2) лужному середовищі:

$$\Delta_{r1}E^\circ = E^\circ(\text{F}_2/\text{HF}) - E^\circ(\text{N}_2/\text{HN}_3) = 3,06 - (-3,09) = 6,15 \text{ (В)},$$



$$\Delta_{r2}E^\circ = E^\circ(\text{O}_3/\text{OH}^-) - E^\circ(\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Ca}) = 1,24 - (-3,02) = 4,26 \text{ (В)},$$



При заданій температурі константа рівноваги одноелектронної окислювально-відновної реакції визначається тільки стандартною ЕРС відповідного гальванічного елемента:

$$\frac{\Delta_r G^\circ}{\bar{z}} = - \frac{R \cdot T \cdot \ln K'_a}{\bar{z}} = -F \cdot \Delta_r E^\circ,$$

$$\sqrt{\bar{z} K'_a} = \exp\left[\frac{F \cdot \Delta_r E^\circ}{R \cdot T}\right] = \exp\left[\frac{96485 \cdot \Delta_r E^\circ}{8.314 \cdot 298.15}\right] = \exp[38.92 \cdot \Delta_r E^\circ] \equiv K_a$$

Значить, максимальне значення константи рівноваги досягається при максимальній стандартній ЕРС, яка вже була оцінена вище як для 1) кислого, так і для 2) лужного середовища.

$$K_{a1} = \exp[38,92 \cdot \Delta_{r1}E^\circ] = \exp[38,92 \cdot 6,15] = 9,0 \cdot 10^{103} \text{ та}$$

$$K_{a2} = \exp[38,92 \cdot \Delta_{r2}E^\circ] = \exp[38,92 \cdot 4,26] = 1,0 \cdot 10^{72}.$$

6-4 Отримайте аналітичні вирази та побудуйте графіки залежності електродних потенціалів від рН. **Обґрунтуйте** можливість досягнення стану хімічної рівноваги в досліджуваних окислювально-відновних реакціях шляхом зміни рН.

Перетворені рівняння Нернста для електродних потенціалів для 1) кислого, і 2) лужного середовища.

$$E_1 = E^\circ - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(a(\text{H}^+))^{-2} = E^\circ - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 10 \cdot \lg(a(\text{H}^+))^{-1} =$$

$$= E^\circ - 0,059 \cdot \text{pH} \text{ та}$$

$$E_2 = E^\circ - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(a(\text{OH}^-))^2 = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 10 \cdot \lg(a(\text{OH}^-))^{-1} =$$

$$= E^\circ + 0,059 \cdot \text{pOH} = E^\circ + 0,059 \cdot (14 - \text{pH}) = E^\circ + 0,83 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

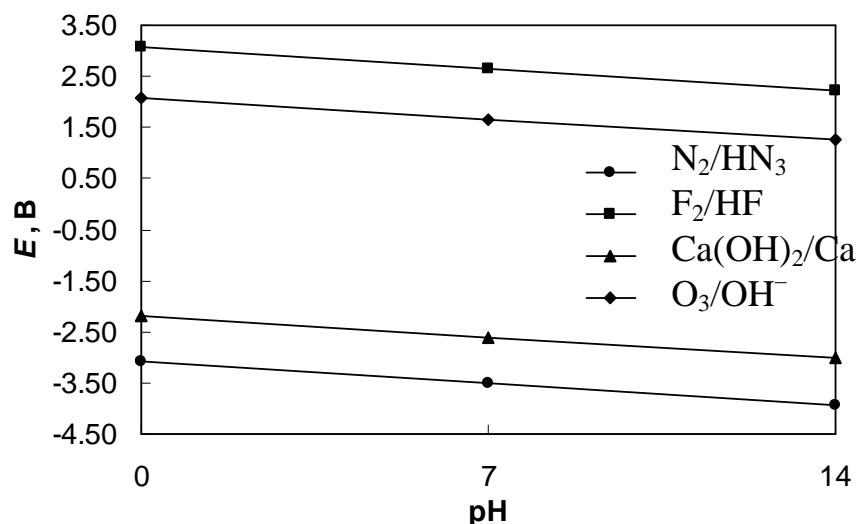
Хімічна рівновага для окислювально-відновної реакції досягається, якщо

$$\Delta_r G = -\bar{z} \cdot F \cdot \Delta_r E = 0,$$

$$\Delta_r E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = 0$$

$$E_{\text{Ox}} = E_{\text{Red}}.$$

Значить, стан хімічної рівноваги досягається, якщо графіки залежності електродних потенціалів окисника та відновника мають точки перетину.

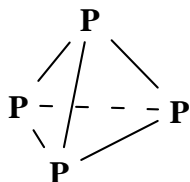


Шляхом зміни рН хімічну рівновагу не може бути досягнуто, оскільки наведені прямі не мають точок перетину.

Задача 7. Форми

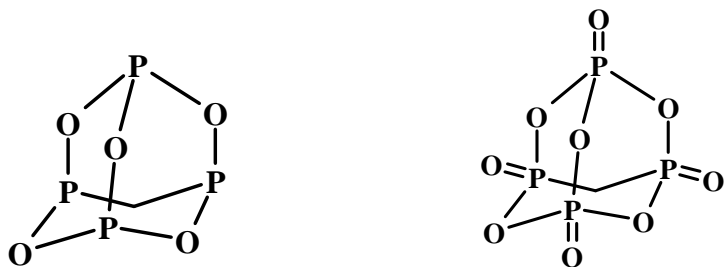
Елемент фосфор існує у вигляді низки алотропних модифікацій, найбільш реакційноздатною з яких є білий фосфор, молекула якого описується формулою P_4 . Білий фосфор було відкрито у XVII сторіччі відновленням фосфатів, що містилися у сечовині.

7-1 Наведіть структуру молекули білого фосфору, якщо вона має форму правильної геометричної фігури.



Білий фосфор спалахує на повітрі, формуючи суміш оксидів фосфору (III) та (V).

7-2 Зобразіть структури молекул вказаних оксидів, якщо атоми фосфору в них утворюють таку саму фігуру, що і в молекулі P_4 .

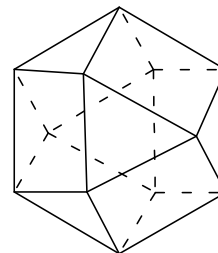


Реагуючи з водою, оксиди фосфору (III) та (V) утворюють орто-фосфітну та орто-фосфатну кислоти.

7-3. Зобразіть структурні формули орто-фосфітної та орто-фосфатної кислот, якщо фосфор в обох випадках має валентність 5.



Для аналізу солей орто-фосфатної кислоти до розчину додають молібдат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. При цьому формується осад фосфомолібдату амонію, причому структура аніону цієї солі базується на так званому куботетраедрі (див. рис.). Атоми молібдену знаходяться у кожній вершині фігури та поєднані між собою атомами оксигену. Додатково по одному атому оксигену приєднується до кожної вершини. Єдиний фосфатний залишок знаходиться у центрі структури, причому кожен з його атомів оксигену координований з трьома атомами молібдену.



7-4 Скільки а) вершин та б) ребер має кубооктаедр? **Розрахуйте** кількість атомів в) молібдену та г) оксигену в фосфомолібдат-іоні. **Розрахуйте** загальний заряд фосфомолібдат-іону та **визначте** формулу фосфомолібдату амонію.

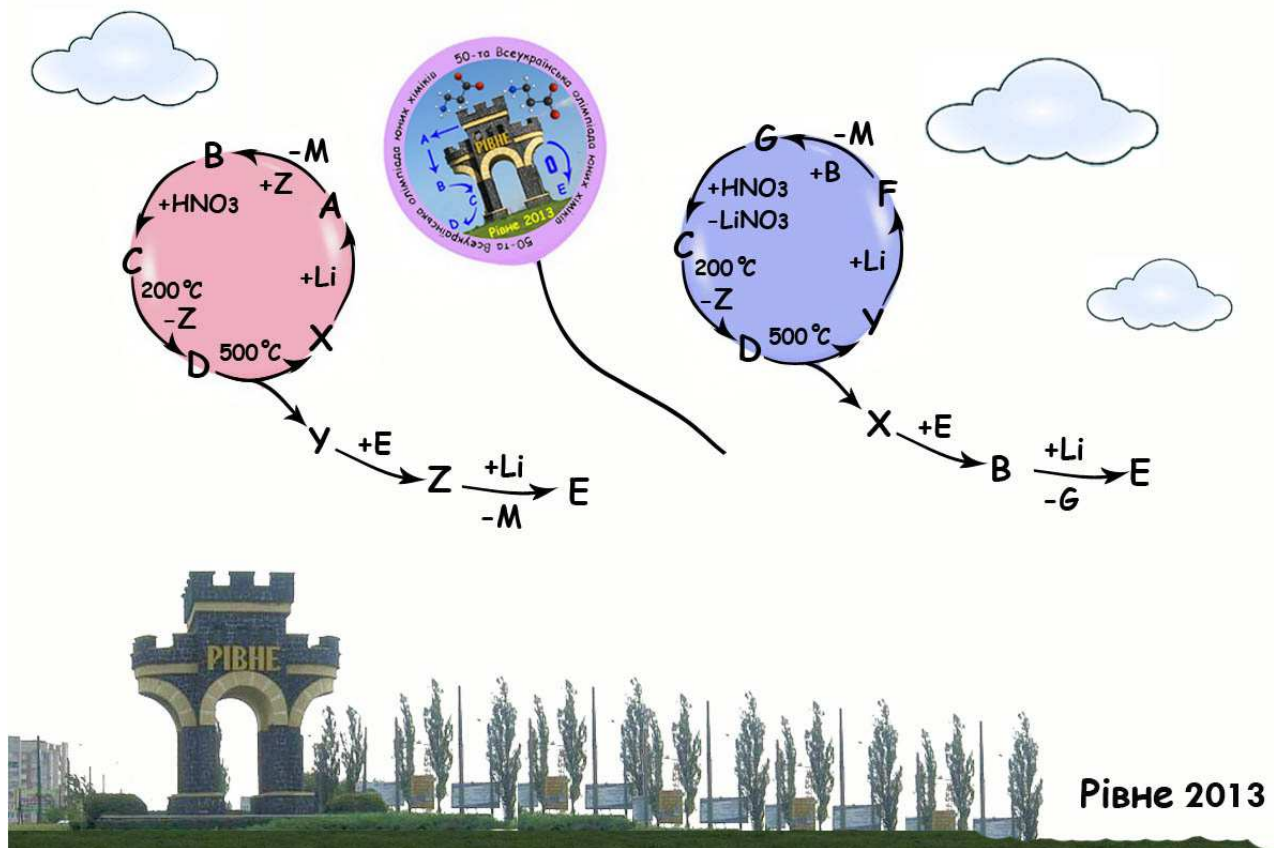
а) 12; б) 24; в) 12; г) 40.
Заряд +3, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

11 клас

I теоретичний тур

Задача 1. Схожі кульки

Нижче наведена схема перетворень, де вказані всі речовини, що беруть участь в реакціях: реагенти, що додаються, ідуть з позначкою «+», а продукти реакції (які не використовуються в подальших перетвореннях) – з позначкою «-». Газ **D** при розкладі перетворюється на 2 гази **X** та **Y** (обидва – прості речовини). Газ **E** – також проста речовина, а **Z** – найпоширеніша бінарна сполука на поверхні Землі.



Примітка: в «ниточках» кульок не вказані умови взаємодії між реагентами.

1.1 Розшифруйте речовини, позначені літерами A-G, M, X, Y, Z.

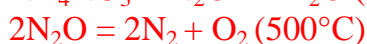
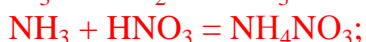
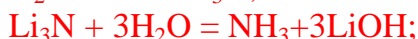
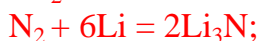
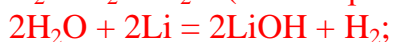
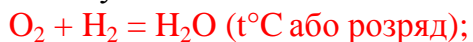
Найпоширеніша на поверхні Землі бінарна сполука – це вода (**Z** – H_2O). Якщо не знати цієї ключової підказки, невідомі речовини можна знайти використовуючи наступні міркування. З лівої кульки видно, що речовина **C** – єдиний продукт реакції при взаємодії нітратної кислоти з речовиною **B**, яка, певно, має основні властивості. В свою чергу, речовина **B** утворена при взаємодії двох газів – простих речовин (**X**+**E**). Згадаємо гази – прості речовини, що здатні вступати у хімічні реакції. Це H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , F_2 , Cl_2 , Kr , Xe – і лише при взаємодії азоту з воднем утворюється продукт (аміак), що здатен надалі реагувати з HNO_3 . Тобто **B** – NH_3 , **C** – NH_4NO_3 . Враховуючи умови проходження реакцій розкладу, знаходимо **Z** – H_2O , **D** – N_2O , звідки **X** – N_2 , **Y** – O_2 та **E** – H_2 . При взаємодії літію з киснем та азотом утворюються оксид літію (**F** – Li_2O) та нітрид літію (**A** – Li_3N), відповідно.

Отже, як ми бачимо, розшифрування **Z** з самого початку допомогло б вирішенню задачі, але навіть без цього можна логічно розшифрувати схему. Тепер, знаючи ключові речовини, схема розшифровується повністю: **G** – LiNH_2 , **M** – LiOH

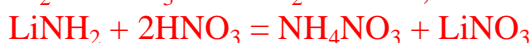
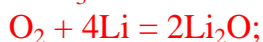
A	B	C	D	E	F	G	M	X	Y	Z
Li_3N	NH_3	NH_4NO_3	N_2O	H_2	Li_2O	LiNH_2	LiOH	N_2	O_2	H_2O

1.2 Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

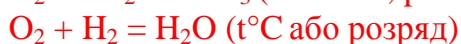
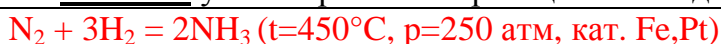
Ліва кулька



Права кулька



1.3 Вкажіть умови протікання реакцій взаємодії E з X та Y.



1.4 У скільки разів буде легшою за повітря кулька, наповнена газами X та E в еквімолярних кількостях? Відповідь **підтвердіть** розрахунками.

Кулька заповнена азотом та воднем у кількостях 1:1. Розрахуємо середню молярну масу газової суміші M_c :

$$M_c = 2 \cdot 0,5 + 28 \cdot 0,5 = 15 \text{ г/моль}$$

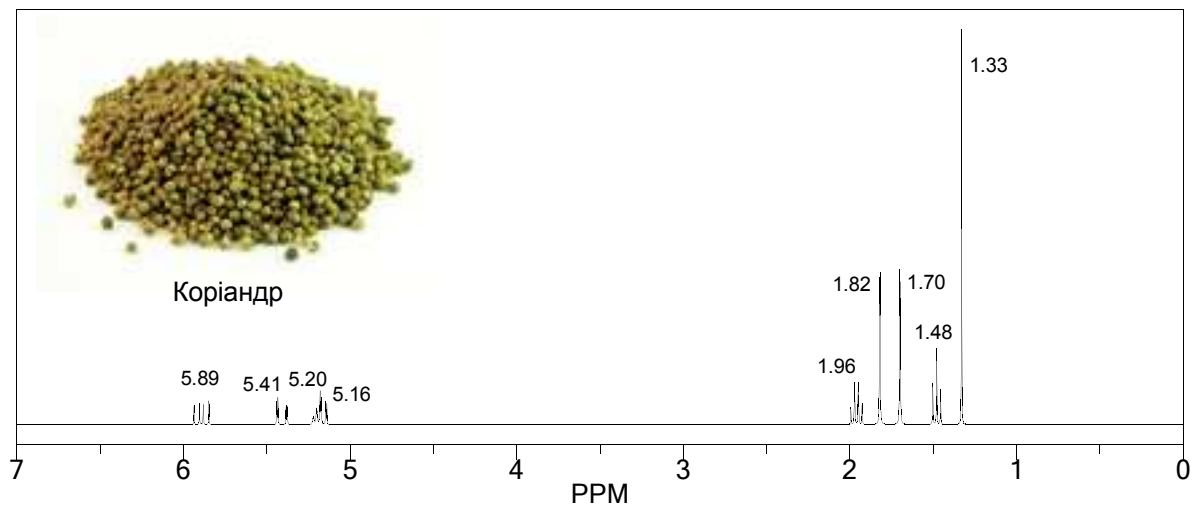
$$M_{\text{пов}}/M_c = 29/15 = 1,93 \text{ рази легша за повітря.}$$

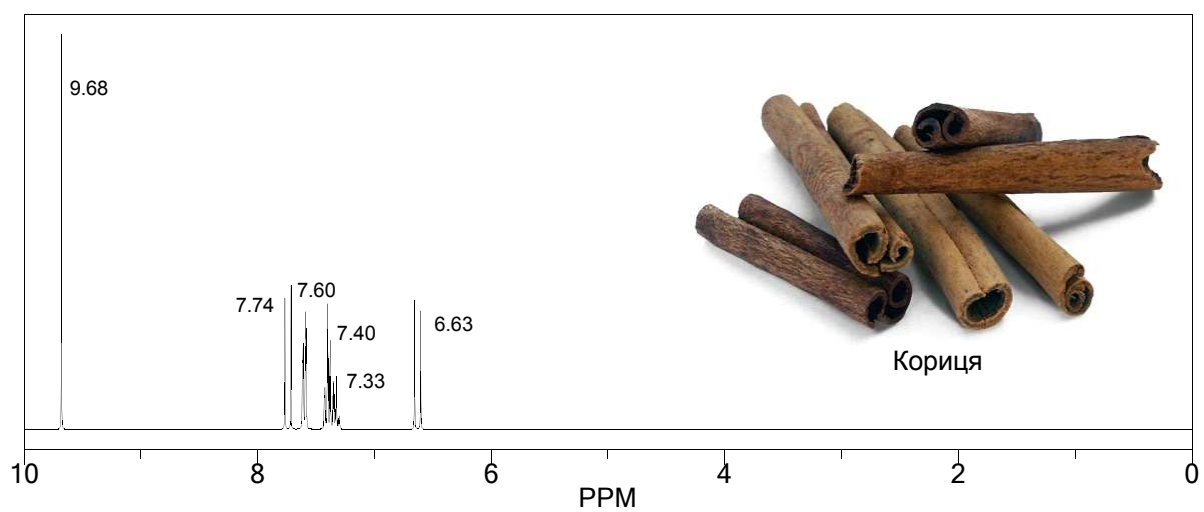
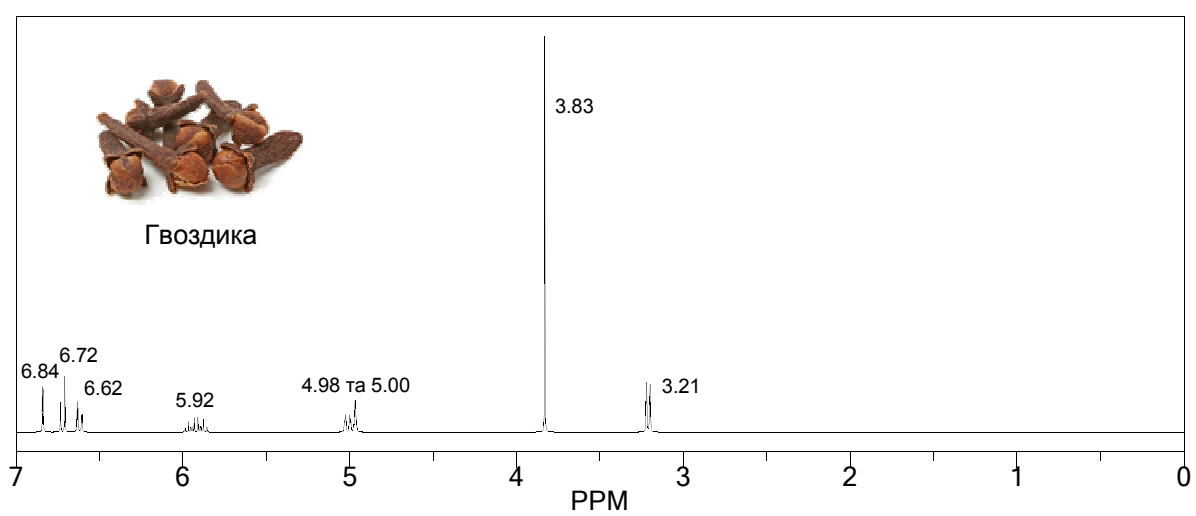
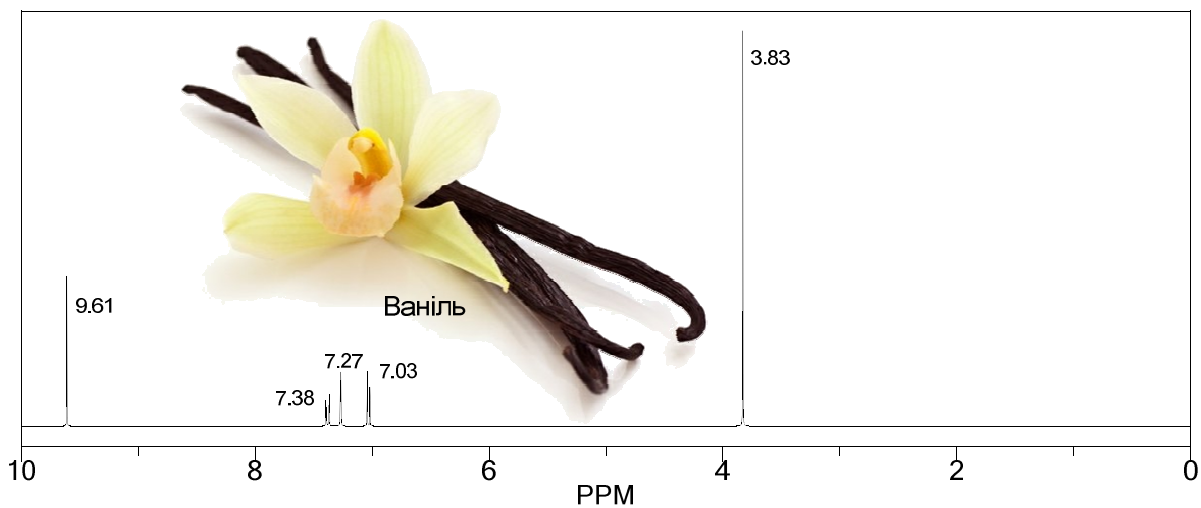
Задача 2. ЯМР-кулінарія

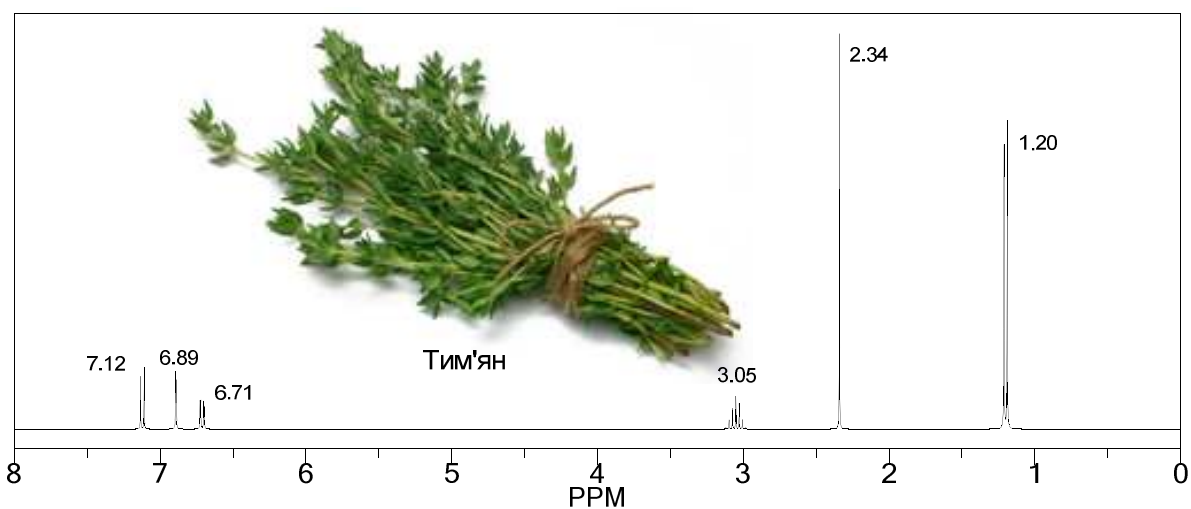
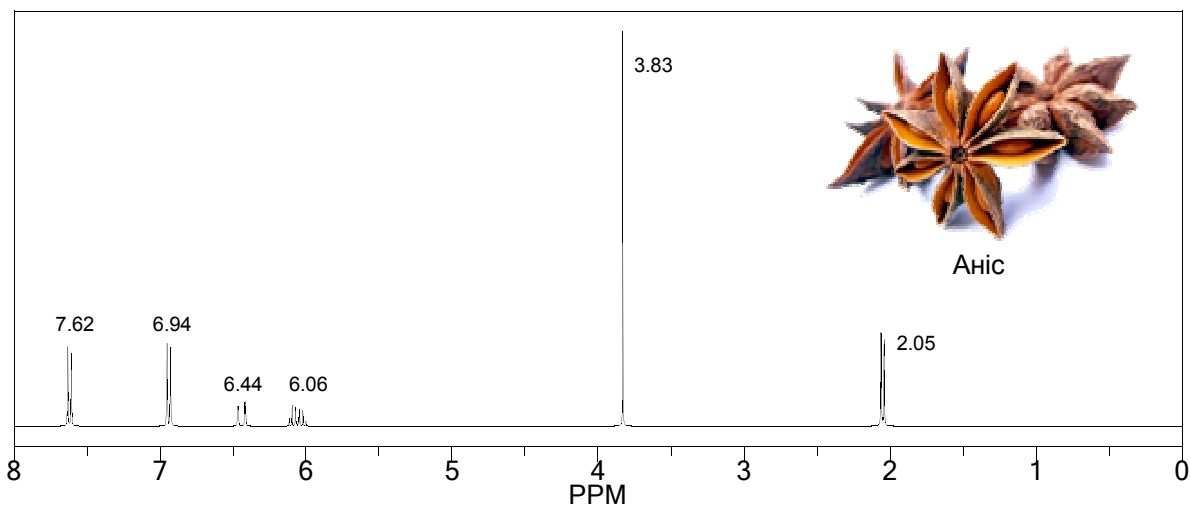
Майстерність у кулінарії, як і у експериментальній хімії, ґрунтується на чіткому дотриманні співвідношення активних інгредієнтів та знанні їх властивостей. Вам пропонуються ^1H ЯМР спектри основних компонентів широко поширених спецій – коріандру, ванілі, гвоздики, кориці, анісу та тим'яну. Спектри знято з розчинів сполук у дейтерованому метанолі (CD_3OD).

2.1 Встановіть речовини, які є основними компонентами кожної із спецій (структурні формули сполук наведено у пункті 2.2 умови задачі), для чого **заповніть** таблицю.

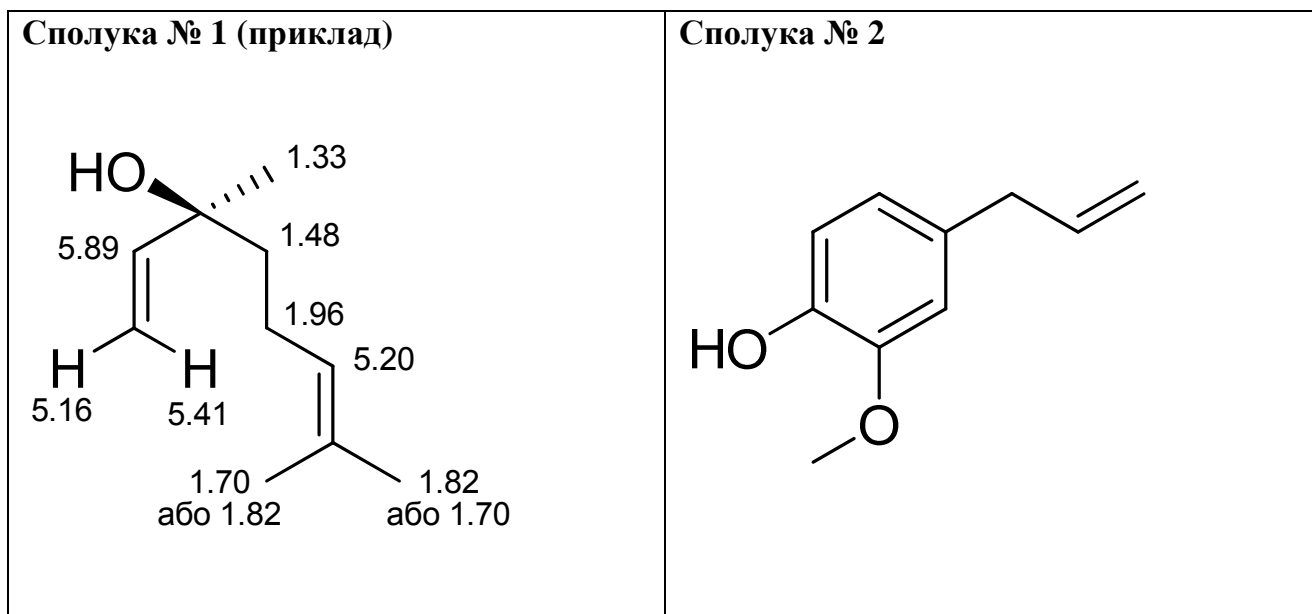
Спеція	Компонент (номер сполуки)
Коріандр	
Ваніль	
Гвоздика	
Кориця	
Аніс	
Тим'ян	

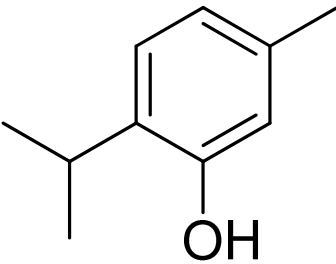
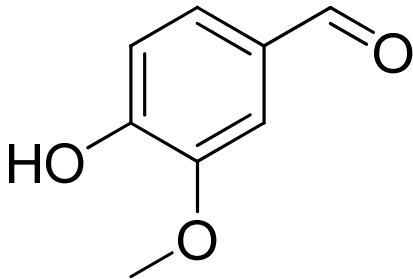
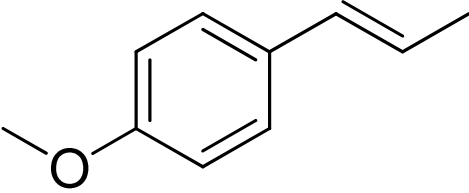
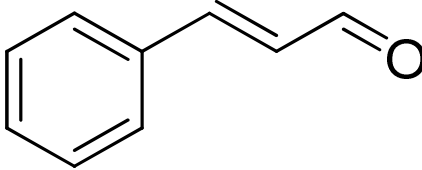






2.2 Співвіднесіть сигнали у ЯМР спектрах кожного із компонентів спецій. Для цього **підпишіть** біля відповідних фрагментів структурних формул значення хімічних зсувів (як у прикладі, що наведено для сполуки № 1).

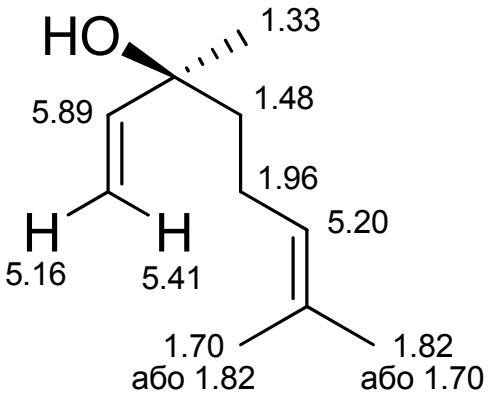
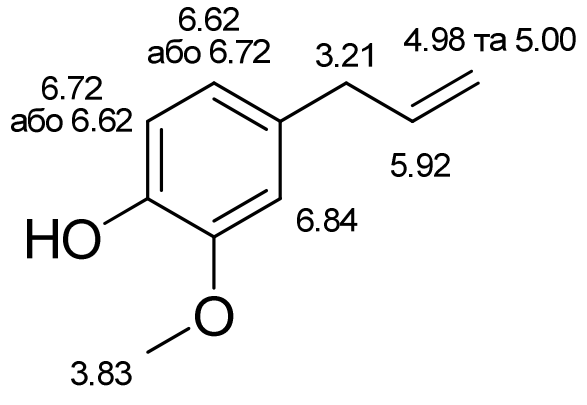
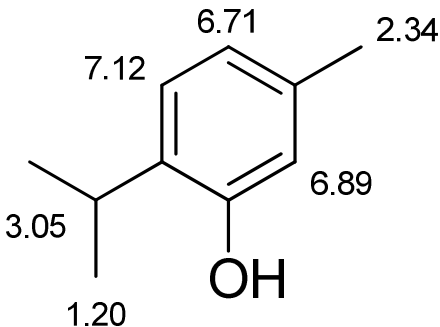
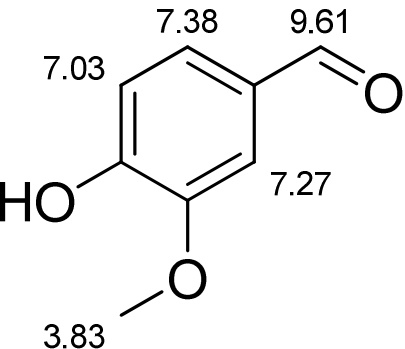
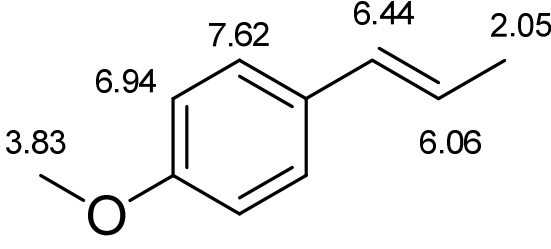
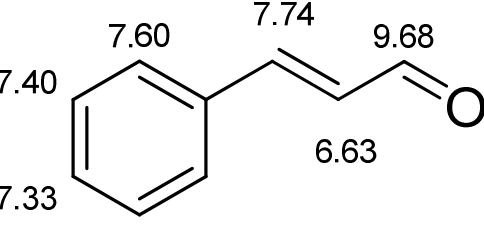


<p>Сполука № 3</p> 	<p>Сполука № 4</p> 
<p>Сполука № 5</p> 	<p>Сполука № 6</p> 

2.1 Встановіть речовини, які є основними компонентами кожної із спецій (структурні формули сполук наведено у пункті 2.2 умови задачі).

Спеція	Компонент (номер сполуки)
Коріандр	1
Ваніль	4
Гвоздика	2
Кориця	6
Аніс	5
Тим'ян	3

2.2 Співвіднесіть сигнали у ЯМР спектрах кожної із сполук. Для цього підпишіть біля відповідних фрагментів структурних формул значення хімічних зсувів (як у прикладі, що наведено для сполуки № 1).

<p>Сполука № 1 (приклад)</p> 	<p>Сполука № 2</p> 
<p>Сполука № 3</p> 	<p>Сполука № 4</p> 
<p>Сполука № 5</p> 	<p>Сполука № 6</p> 

Задача 3. Органічна неорганіка

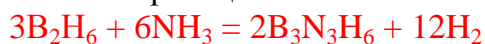
Найбільш відома ароматична система в органічній хімії – це бензенове кільце. У неорганічній хімії теж є своєрідний ізоелектронний аналог бензену – речовина **A** (молекула містить гідроген та однакову кількість атомів елементів **X** та **Y**). Вперше її отримали взаємодією бінарних газів **B** (містить **X**) і **C**. Відносна густина газу **C** за газом **B** складає 1,625. Згодом були розроблені більш зручні методи синтезу **A**. Один з них полягає у нагріванні речовини **D** (продукт приєднання HCl до речовини **B**) з літвєвою сіллю **E** ($w(\text{Y}) = 49,70\%$).

3.1 Розшифруйте невідомі речовини **A**, **B**, **C**, **D**, **E** та елементи **X** і **Y**. **Запишіть** рівняння згаданих реакцій отримання речовини **A**.

Ймовірний склад молекули **A**: $\text{X}_3\text{Y}_3\text{H}_6$. Враховуючи ізоелектронність маємо, що сума порядкових номерів **X** та **Y** складає 12. Цілком вірогідно, що невідомі елементи – це Бор та Нітроген. Тоді гази **B** та **C** – гідриди NH_3 та B_2H_6 . Таке

припущення узгоджується з хімічними властивостями Бору та Нітрогену і значенням відносної густини газів. Знайдемо молекулярну масу солі **E**:
Якщо сіль містить один атом Бору, то $M_r(E) = 10,81/0,497 = 21,75$ (LiBH_4)

Рівняння реакцій:

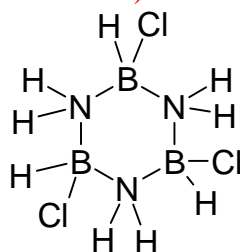


A	B	C	D	E	X	Y
$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$	NH_3	B_2H_6	NH_4Cl	LiBH_4	Нітроген	Бор

3.2 Поясніть, чому, не зважаючи на ізоелектронність, ароматична система молекули **A** менш стійка у порівнянні з бенzenом? **Зобразіть** будову продукту взаємодії речовини **A** з HCl (речовина **R**).

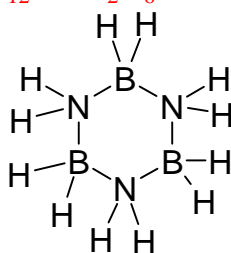
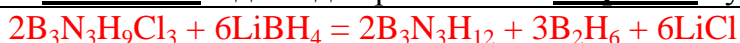
За рахунок більшої електронегативності Нітрогену електронна густина на атомах **N** є більшою. Тому боразин значно легше вступає в реакції приєднання. При цьому електронегативні замісники зв'язуються з атомами Бору, а електропозитивні – з атомами Нітрогену.

Будова продукту приєднання (речовина **R**):



Речовина **R** здатна реагувати з **E**, утворюючи **C** та деяку речовину **T**.

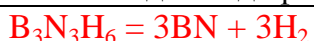
3.3 Напишіть відповідне рівняння та **зобразіть** будову сполуки **T**.



При нагріванні до $300\text{ }^\circ\text{C}$ речовина **A** розкладається з утворенням речовини **G**.

За певних умов при сильному нагріванні і за високого тиску речовина **G** змінює свої фізичні властивості та втрачає реакційну здатність, переходячи у іншу структурну модифікацію.

3.4 Напишіть відповідне рівняння розкладу А. **Яку будову**, на вашу думку, мають обидві модифікації G?



Речовина G – BN.

Нітрид бору ізоелектронний графіту та алмазу і може існувати у двох аналогічних модифікаціях.

3.5 Обчисліть ентальпію реакції розкладу речовини А. **Розрахуйте** масу сполуки А, що розклалась, якщо при цьому виділились 100 кДж теплоти.

$$\Delta_f H(\text{A}) = -550 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H(\text{G}) = -250 \text{ кДж/моль}.$$



$$\Delta H = 3\Delta_f H(\text{BN}) - \Delta_f H(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6) = -200 \text{ кДж/моль}$$

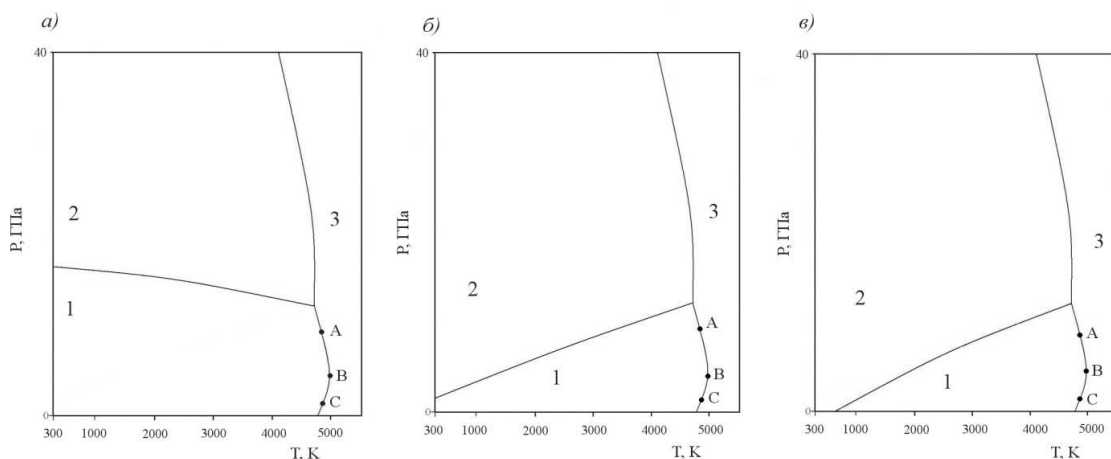
Кількість речовини $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$:

$$n(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6) = 100/200 = 0,5 \text{ моль}$$

$$m(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6) = 0,5 \cdot 80,5 = 40,25 \text{ г}$$

Задача 4. Фазові діаграми

Алмази завжди приваблювали людей своїми властивостями – неперевершеними блиском та прозорістю у вигляді огранених діамантів, а також своєю надзвичайною твердістю, що широко використовується у техніці. Мрії про штучне створення алмазів були втілені в життя у ХХ сторіччі, коли вченим вдалося синтезувати їх з графіту. Для здійснення синтезу алмазу важливо було побудувати фазову діаграму карбону, яка вказує умови стабільності тієї чи іншої модифікації карбону, а також умови рівноважного співіснування різних фаз. Вам пропонується на основі відповідних розрахунків зробити обґрунтований висновок, яка з наведених трьох фазових діаграм відповідає реальній фазовій діаграмі карбону.



Ентальпія згорання графіту $\Delta_c H_{298(\text{graphite})}^{\circ}$ становить $-393,51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а його абсолютна ентропія $S_{298(\text{gr})}^{\circ} = 5,74 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. Відповідні величини для алмазу:

$$\Delta_c H_{298(\text{diamond})}^{\circ} = -395,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \text{ а } S_{298(\text{d})}^{\circ} = 2,38 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

4.1 Знайдіть величину зміни енергії Гіббса ΔG_{298}° при переході $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$. **Визначте**, яка з модифікацій є більш термодинамічно стабільною при стандартних умовах? **Чому** при цих умовах менш стабільна модифікація не перетворюється самочинно на більш стабільну?

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta_c H_{298(gr)}^{\circ} - \Delta_c H_{298(d)}^{\circ} = 1,89 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}; \quad \Delta S_{298}^{\circ} = S_{298(d)}^{\circ} - S_{298(gr)}^{\circ} = -3,36 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1};$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = 1890 + 298 \cdot 3,36 = 2891 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Зміна енергії Гіббса ΔG_{298}° при переході $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ становить **2,9 кДж·моль⁻¹**.

Більш стабільною модифікацією є графіт.

Алмаз самочинно не переходить в цих умовах в **графіт**, бо при низькій температурі процес перебудови кристалічної ґратки має занадто високий потенціальний бар'єр

Густина графіту $\rho_{(gr)}$ становить $2,25 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а алмазу $\rho_{(d)}$ – $3,51 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Користуючись наближеними рівняннями залежності енергії Гіббса конденсованої фази від тиску p $G_{p_2} - G_{p_1} = V(p_2 - p_1)$, де V – мольний об'єм конденсованої фази, та залежності ΔG фазового переходу від тиску $\Delta(\Delta G) = \Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1} = \Delta V(p_2 - p_1)$ (ΔV – різниця мольних об'ємів фаз при фазовому переході, обидва рівняння справедливі при сталій температурі),

4.2 Оцініть, при якому тиску енергія Гіббса переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ дорівнюватиме нулю при кімнатній температурі, тобто обидві фази будуть в рівновазі за цих умов. **Чи існує** такий тиск? **Поясніть** отриманий результат з погляду принципу Ле-Шательє. Враховуйте, що в системі СІ об'єм слід виражати в м³.

$$V_{(gr)} = \frac{M_{(gr)}}{\rho_{(gr)}} = \frac{12 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}}{2,25 \cdot 10^6 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}} = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль};$$

$$V_{(d)} = \frac{M_{(d)}}{\rho_{(d)}} = \frac{12 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}}{3,51 \cdot 10^6 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}} = 3,42 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль};$$

$$\Delta(\Delta G) = \Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1} = 0 - 2890 = \Delta V(p_2 - p_1) = (3,42 - 5,33) \cdot 10^{-6} (p_2 - 101300),$$

звідки $p_2 = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Па (1,5 ГПа)}$

Тиск, при якому ΔG_{298} переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ дорівнює нулю, становить 1,5 ГПа.

Такий тиск існує, оскільки згідно з принципом Ле-Шательє перехід $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ супроводжується зменшенням об'єму. Тож, збільшення тиску зсуває рівновагу в бік утворення більш щільної фази, а саме алмазу.

4.3 Користуючись рівнянням Клапейрона для фазових переходів $\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$,

оцініть, зростатиме чи падатиме рівноважний тиск переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ із підвищенням температури. Яким буде рівноважний тиск переходу при температурі 2500 К. Чому алмази синтезують з графіту при підвищених температурах?

ΔS переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ менше нуля; ΔV переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ менше нуля;

Тож похідна $\frac{dp}{dT}$ більше нуля, і

рівноважний тиск переходу з температурою зростає.

$$\Delta p = p_2 - p_1 = p_2 - 1.5 \cdot 10^9 \approx \frac{\Delta S}{\Delta V} \cdot \Delta T = \frac{-3.36}{-1.91 \cdot 10^{-6}} \cdot (2500 - 300) \approx 3.9 \cdot 10^9 \text{ Па},$$

звідки $p_2 \approx 5,4 \cdot 10^9$ Па (5,4 ГПа).

Незважаючи на те, що рівноважний тиск переходу з температурою досить суттєво підвищується, що вимагає додаткових матеріальних та енергетичних витрат на проведення процесу при високих температурах, алмази все ж таки синтезують при підвищених температурах для забезпечення високої швидкості процесу перетворення.

4.4 На основі висновків з розрахунків пп. 1)–3) вказіть, яка з наведених фазових діаграм відповідає реальній діаграмі карбону та поясніть, які фази позначено цифрами 1, 2, 3 (на діаграмі повинні бути представлені алмаз, графіт та рідкий вуглець). Стисло поясніть, що є неправильним на двох інших діаграмах.

Реальній діаграмі карбону відповідає діаграма б), на якій

1 – графіт (більш термодинамічно стійкий за низьких тисків),

2 – алмаз (більш термодинамічно стійкий за високих тисків),

3 – рідкий вуглець (більш термодинамічно стійкий за високих температур).

На діаграмі а) рівноважний тиск переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ з температурою зменшується, що суперечить рівнянню Клапейрона.

На діаграмі в) алмаз є більш термодинамічно стійким, ніж графіт при низьких температурі і тиску.

4.5 Скільки фаз і **які** саме знаходяться в рівновазі при температурі і тиску, що відповідають потрійній точці? **Оцініть** в першому наближенні тиск в потрійній точці, якщо температура потрійної точки становить приблизно 4700 К.

В рівновазі знаходяться 3 фази, а саме: **графіт, алмаз і рідкий вуглець.**

Згідно з рівнянням Клапейрона:

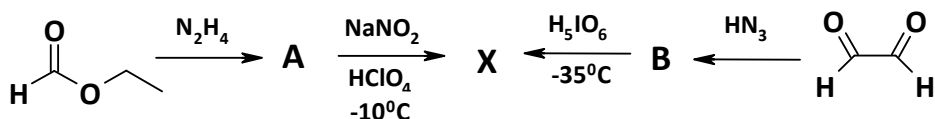
$$\Delta p = p_{\text{тр.т.}} - p_1 = p_{\text{тр.т.}} - 1.5 \cdot 10^9 \approx \frac{\Delta S}{\Delta V} \cdot \Delta T = \frac{-3.36}{-1.91 \cdot 10^{-6}} \cdot (4700 - 300) \approx 7,7 \cdot 10^9 \text{ Па,} \quad \text{що}$$

відповідає тиску в потрійній точці $p_{\text{тр.т.}} \approx 9,2$ ГПа.

Це досить суттєво відрізняється від справжнього тиску потрійної точки (12,4 ГПа), тому що для точних розрахунків слід враховувати залежності мольних об'ємів та ентропій фаз від температури і тиску.

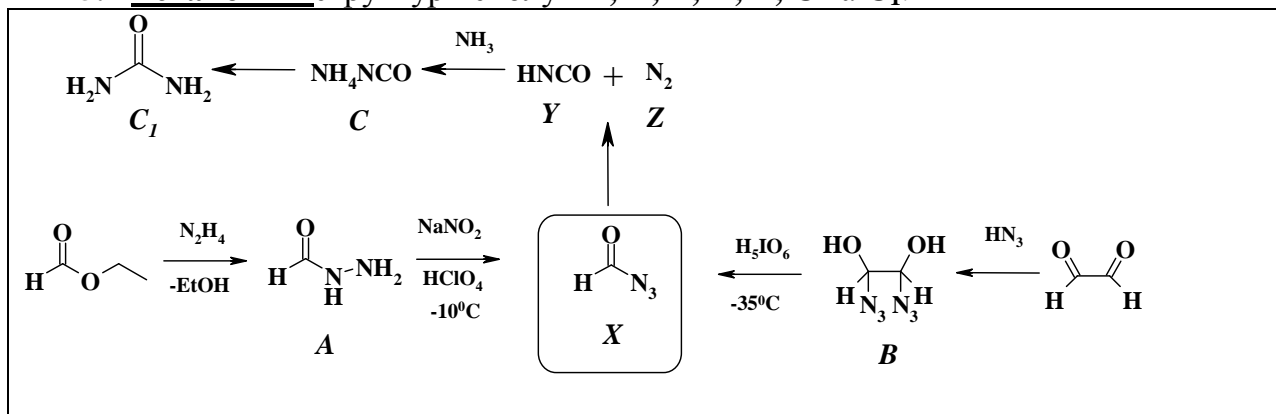
Задача 5. Перегрупування Курціуса

Незважаючи на відносно просту структуру, органічна сполука **X** ($w(\text{C}) = 16,9\%$, $w(\text{N}) = 59,15\%$, $w(\text{O}) = 22,54\%$, сигнали ^1H ЯМР наявні у спектрі: 8,1 (синглет), ^{13}C : 167.34 м.д.) вперше була синтезована лише у 2011 році групою німецьких вчених. Успішними виявились два підходи:



Відомо, що у спектрі ПМР сполуки **A** спостерігається три сигнали у співвідношенні 2:1:1, а сполука **B** утворюється шляхом приєднання двох молекул азидоводню до гліоксалевого альдегиду. При тривалому стоянні розчину сполуки **X** відбувається її руйнування, що призводить до вивільнення газу **Z**, а у розчині залишається лише сполука **Y** ($w(\text{N})=32,56\%$). Додавання розрахованої кількості NH_3 дозволяє отримати неорганічну сіль **C**, ізомерну органічній сполуці **C₁**.

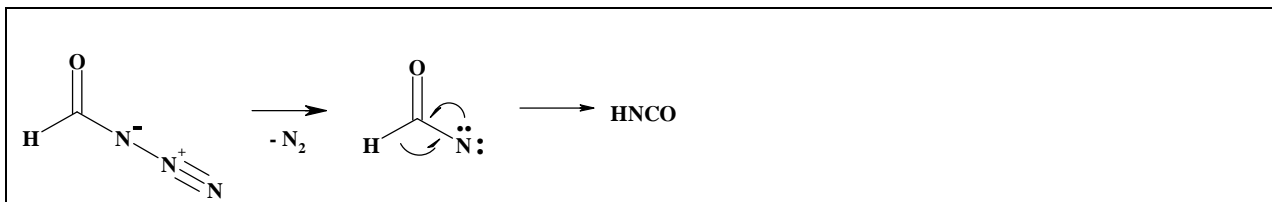
5.1 Встановіть структури сполук **X, Y, Z, A, B, C** та **C₁**.



A	B	C	C ₁	X	Y	Z

Перетворення **X** в **Y** є прикладом відомого у органічній хімії перегрупування Курціуса.

5.2 Наведіть механізм даного перетворення.



При дослідженні реакції розкладу **X** у дейтерохлороформі при різних температурах було отримано такі дані:

$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$t_{1/2} \cdot 10^3, \text{сек}$
25	59,6	1,16
20	33,6	2,06
15	27,0	2,57
10	10,4	6,66
5	5,9	11,7
0	2,77	25,0

5.3 Розрахуйте періоди напіврозпаду для зазначених температур (результати обчислень занесіть у таблицю). **Який** порядок має реакція розкладу **X**?

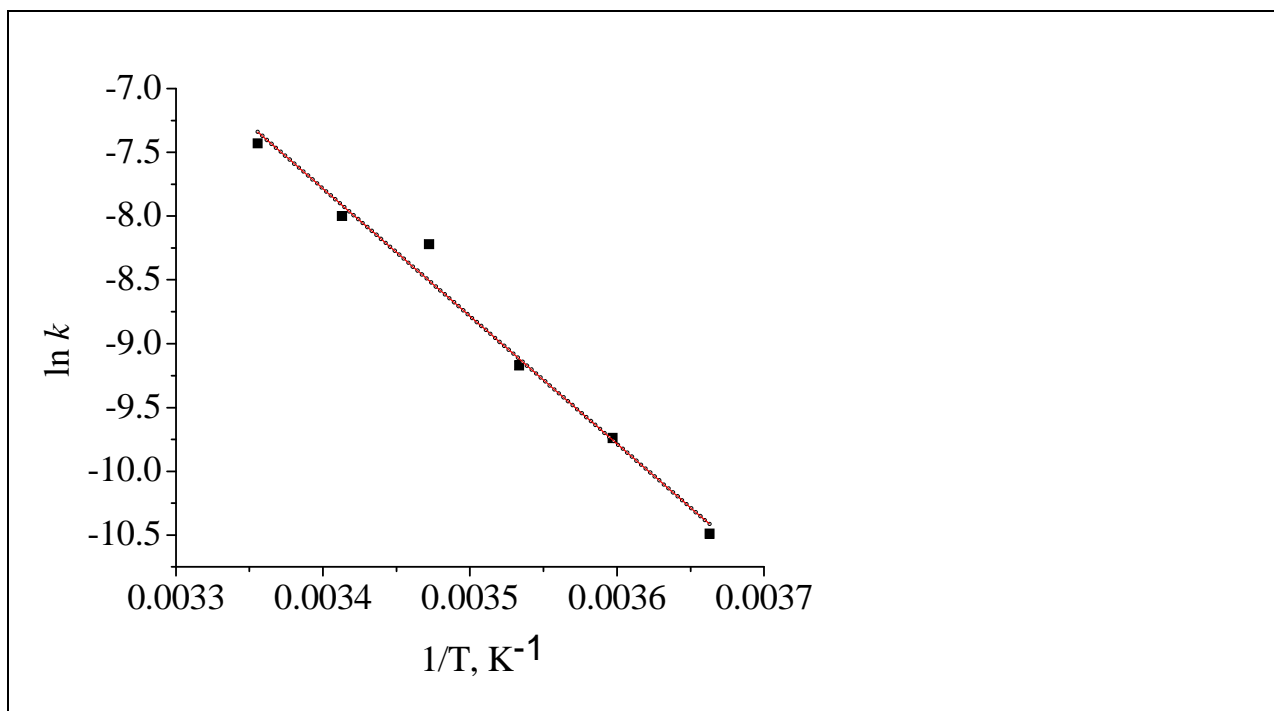
Відповідно до розмірності константи можна зробити висновок, що реакція відбувається за першим порядком:

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

5.4 Встановіть E_a розкладу **X**.

Для розрахунку E_a даної реакції потрібно скористатись рівнянням Ареніуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ та } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \underline{E_a = 83.14 \text{ кДж/моль}}$$



5.5 Визначте, при якій температурі слід зберігати розчин **X**, щоб впродовж 10 годин ступінь розкладу не перевищив 10%?

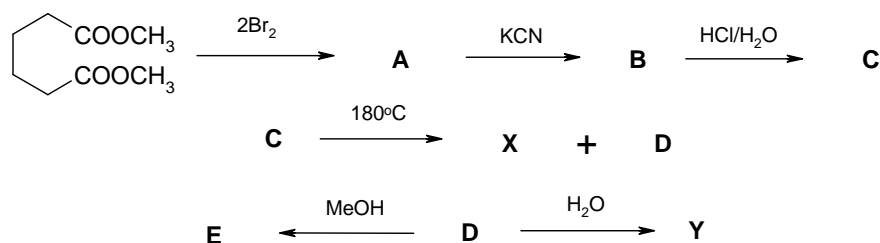
При такому ступені розкладу в системі залишається 90% вихідної сполуки, тож:

$$k(T) \cdot 36000 = \ln \frac{C}{0.9C},$$

тому при деякій температурі T $k = 2.927 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$,
що відповідає температурі **257K**, або **-16°C**.

Задача 6. Кислоти бувають різні...

Нижче наведено схему синтезу двох важливих для медичної хімії вихідних речовин **X** та **Y**.

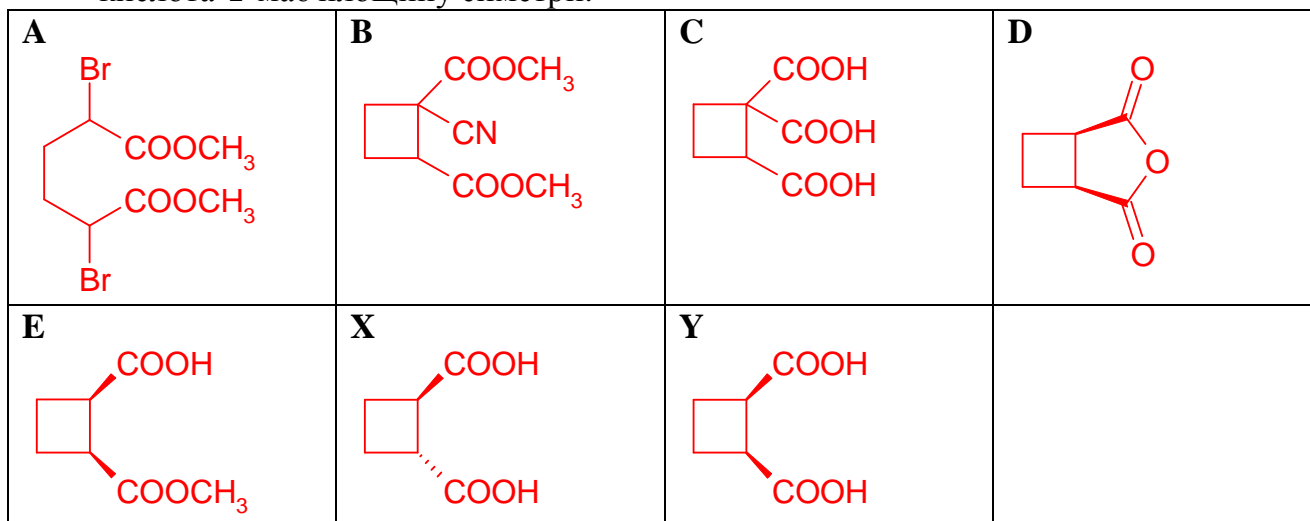


Диметилловий естер адипінової кислоти ввели в реакцію з двома еквівалентами бромю з утворенням речовини **A**, яка при кип'ятінні в метанолі з ціанідом калію дає сполуку **B**. Гідроліз сполуки **B** у кислому середовищі приводить до органічної кислоти **C** з молярною масою еквівалента 62,7 г/моль. При нагріванні до високої температури речовина **C** виділяє еквімолярну кількість газу з густиною за повітрям 1,52. З розплаву, що утворився, сублимується кристалічна сполука **D**, а єдиним

компонентом залишку є кислота **X**, з молярною масою еквівалента 72 г/моль. Сполука **D** взаємодіє з водою з утворенням кислоти **Y**, а з метанолом дає кислоту **E**, що має молярну масу еквівалента 158 г/моль.

6.1 Розшифруйте схему перетворень, якщо відомо:

- кислота **X** має вісь симетрії другого порядку,
- кислота **Y** має площину симетрії.



6.2 Скільки оптичних ізомерів може мати сполука **A**? Відповідь **обґрунтуйте**.

Сполука **A** має два хіральні центри і формально повинна мати чотири ізомери, але дані хіральні центри повністю тотожні. Тому маємо два оптично активні ізомери та мезо-форму, тобто три ізомери

Задача 7. Задача про комплекси

До водного розчину, що містив природну α -амінокислоту **A** і нітрат кобальту (II), по краплях додали розчин NaOH до початку утворення осаду, після чого реакційну суміш залишили у відкритій посудині. Через декілька тижнів, коли вода майже випарувалася, утворилася суміш кристалів двох речовин **B** і **C**, які відрізняються за кольором і можуть бути легко розділені методом Пастера. Сполука **B** містить 44,9 % C, 6,0 % H і 10,5 % N. В мас-спектрах сполук **B** і **C** спостерігаються піки молекулярного іону за значень відношення m/z , що становлять 401 і 608 а.о.м., відповідно, кожен з яких відповідає однозарядному катіону.

7.1 Визначте склад комплексних сполук **B** і **C**, якщо відомо, що сполука **C** може бути представлена як димер $(X)_2$.

Визначимо співвідношення C:H:N:

$$44,9/12 : 6,0 : 10,5/14 = 3,74 : 6,0 : 0,75 = 5 : 8 : 1$$

Такий склад відповідає аніону природної кислоти проліну (інші кислоти, що містять 5

атомів С на 1 атом N – валін і метіонін – містять 10 атомів Н).

Склад пролінат-іону – $C_5H_8NO_2$ (те, що іон містить 2 атоми О на 1 один N, можна визначити і не знаючи, що кислота - саме пролін).

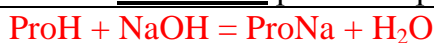
Тоді $\omega(O) = 23,9 \%$, а залишок - $(100 - 44,9 - 5,99 - 10,5 - 23,9 = 14,81 \%)$ відповідає вмісту Со.

$M(B) = 58,9 / 0,1481 = 398$ г/м, що відповідає (в межах похибки розрахунку) масі катіону в мас-спектрі. Врахуйте, що катіон в мас-спектрі часто формується завдяки приєднанню катіону H^+ до молекули (тобто маса збільшується на 1).

Таким чином, **В** має склад **Co(Pro)₃** (тут **Pro** позначає аніон проліну, а не пролін - ProH)

Припустимо, що **С** містить Со, пролінат, воду або OH^- або O^{2-} , а маса іону в мас-спектрі відповідає масі комплексної частинки. Тоді склад **С** – **Co₂(OH)₂(Pro)₄**.

7.2 Запишіть рівняння реакцій утворення **В** і **С**.



7.3 Як впливає заряд ліганду на стійкість комплексних сполук, які причини цього впливу?

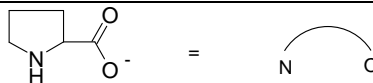
Поясність, навіщо в реакційну суміш додавали NaOH.

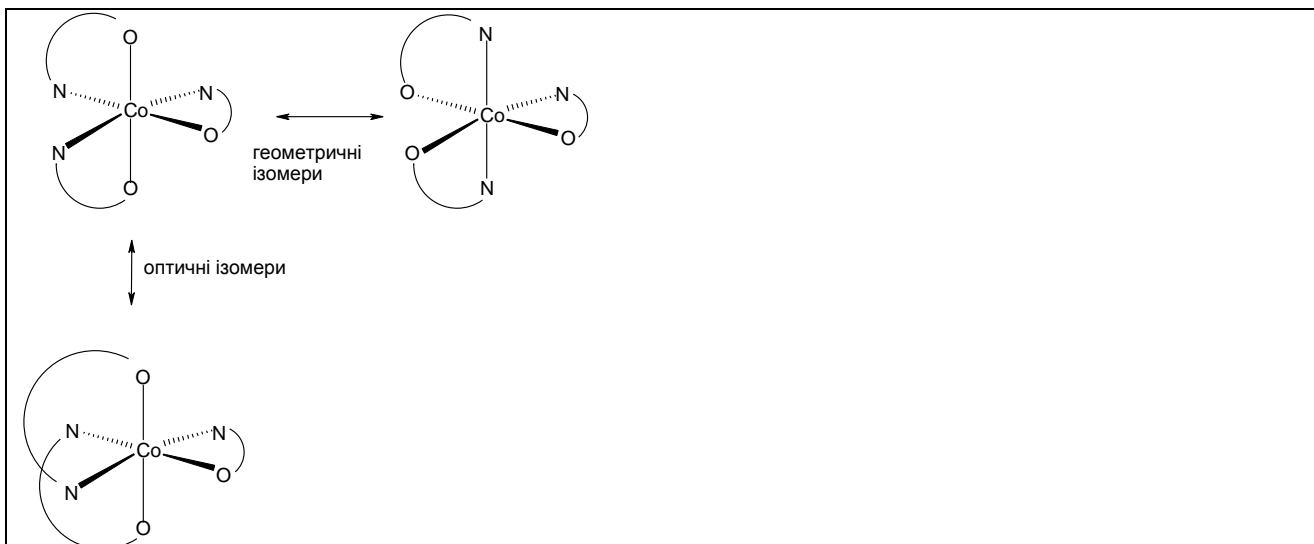
Комплексні сполуки, що містять катіони металів і аніонні ліганди, міцніші за аналогічні сполуки, що містять нейтральні ліганди. Найголовніша причина - дія кулонівської сили притягання катіону і аніону.

Крім того, електронна густина на донорних атомах, на яких локалізовано негативний заряд (тобто "надлишковий електрон"), більша, ніж на незаряджених аналогах, що також сприяє утворенню хімічного зв'язку іону металу і донорного атому ліганду.

7.4 Запропонуйте графічну формулу **В**, якщо відомо, що кожен ліганд **А** координується через атоми N і O. Які принципово різні типи ізомерів можуть бути у сполуки **В**?

Позначимо пролінат-іон наступним чином:



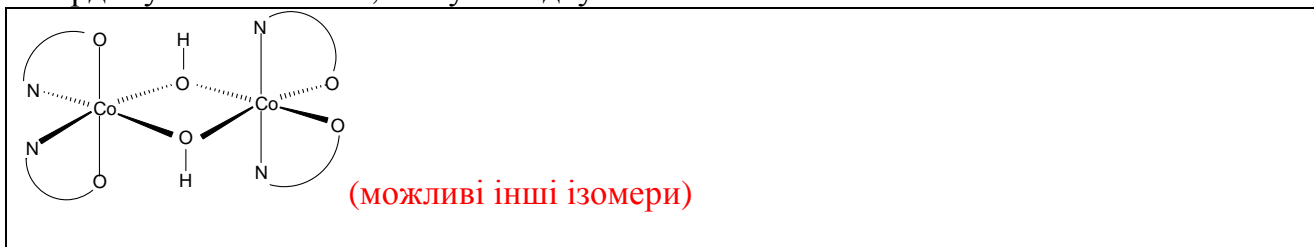


Пролін сам по собі має 2 оптичних ізомери (d та l). Кожен з наведених вище ізомерів може містити різні комбінації ізомерів проліну (ddd, ddl, dll, lll).

Відповідь:

- геометричні
- оптичні, де асиметрія обумовлена способом координації проліну
- оптичні, де асиметрія обумовлена ізомерією самого проліну

7.5 Запропонуйте графічну формулу **C** (для будь-якого одного ізомеру), якщо **A** координується так саме, як і у випадку **B**.



В мас-спектрах сполук (як органічних, так і координаційних) кожен сигнал, у переважній більшості випадків, складається з декількох піків, які розташовано близько один до одного. Різниця між значеннями m/z «складових» таких піків має величини порядку 1 а.о.м.

7.6 Серед наведених нижче варіантів пояснення цього феномену **відмітьте** можливі і неможливі **причини** (закресліть *неправильну відповідь*).

а) протонування частинки (приєднання H^+), якщо частинка містить атоми з неподіленою електронною парою	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>
---	---------------------------	------------------------------

б) депротонування частинки (відщеплення H^+), якщо частинка містить рухливі іони H^+	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>
в) наявність у складі частинок різних ізотопів атомів	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>
г) захоплення іонів гелію в камері мас-спектрометру	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>

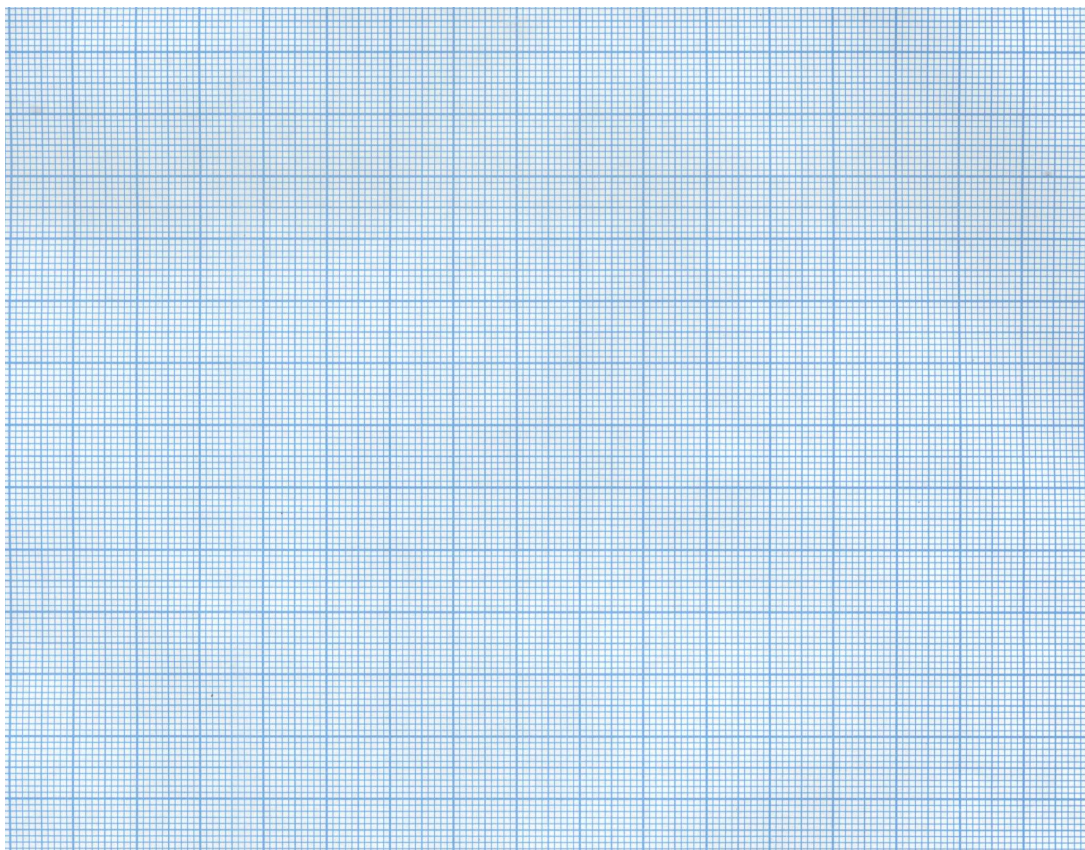
Відповідь і пояснення:

а) не може, оскільки m просто збільшиться на 1. Якщо "вихідна" частинка нейтральна, вона не дасть сигналу (в мас-спектрі буде лише сигнал протонованої частинки), якщо заряджена - z також зміниться на 1, і піки будуть при m/z і $(m+1)/(z+1)$, а не поруч;

б) не може, аналогічно до п. а);

в) це є можлива причина;

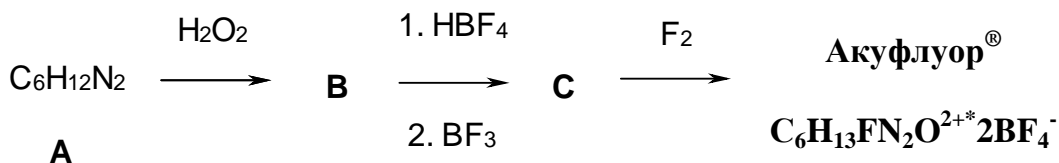
г) не може, оскільки в камері мас-спектрометру немає гелію. Якщо його ввести, захоплення іону He^{2+} приведе до збільшення m на 4 і z на 2, і піки при m/z і $(m+4)/(z+2)$, а не поруч.



II теоретичний тур

Задача 1. Фторування

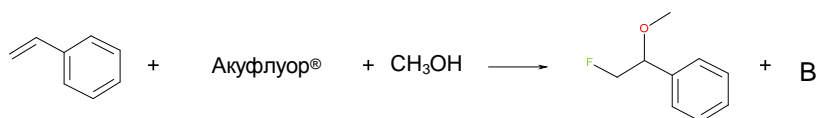
Одним з нових перспективних напрямків сучасної органічної хімії є розробка зручних реагентів для лабораторного використання. Прикладом такого типу реагентів є речовини для електрофільного фторування, оскільки використання молекулярного фтору досить складне у звичайних лабораторних умовах. Нижче зашифрована схема отримання такого реагенту - Акуфлуору® (Y), розроблена фірмою Хонейвіл.



1.1 Зобразіть структурні формули речовин **A, B, C** та Акуфлуору®, якщо відомо, що речовина **A** має тільки один сигнал у ПМР спектрі.

A	B $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	C $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OBF}_3^{+*} \text{BF}_4^-$	Акуфлуор® $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}^{2+*} 2\text{BF}_4^-$

До розчину 1,2 ммоль стиролу (**X**) у суміші 35 мл ацетонітрилу (інертний розчинник) та 5 мл метанолу при 38,8 °С додали розчин 0,6 ммоль Акуфлуору® (**Y**) у 20 мл ацетонітрилу. При цьому відбувалася реакція:



За перебігом реакції слідкували, відбираючи аліквоти реакційної суміші по 10 мл, змішуючи їх з 20 мл 0,02 М розчину КІ та титруючи утворену суміш 0,05 М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Одержали наступні результати титрування:

Час, год	1	2	3	4,5	6	10
Об'єм титранту, мл	3,7	3,4	3,2	2,9	2,6	2,0

Залежність концентрацій реагентів **X** та **Y** від часу має вигляд:

$$\ln \left(\frac{[\mathbf{X}][\mathbf{Y}]_0}{[\mathbf{Y}][\mathbf{X}]_0} \right) / ([\mathbf{X}]_0 - [\mathbf{Y}]_0) = kt,$$

де $[X]$, $[Y]$ – концентрації реагентів у момент часу t ;
 $[X]_0$, $[Y]_0$ – концентрації реагентів у початковий момент часу.

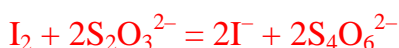
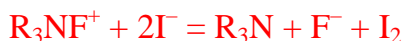
1.2 Розрахуйте константу швидкості реакції.

$$[X]_0 = 1.2 / (35 + 5 + 20) = 0.02 \text{ M}$$

$$[Y]_0 = 0.6 / (35 + 5 + 20) = 0.01 \text{ M}$$

$$[X] - [X]_0 = [Y] - [Y]_0$$

$$[X] = [Y] + [X]_0 - [Y]_0 = [Y] + 0.01, \text{ M}$$



$$v(S_2O_3^{2-}) = 2 v(Y)$$

$$v(Y) = v(S_2O_3^{2-})/2$$

t, год	1	2	3	4.5	6	10
V, мл	3,7	3,4	3,2	2,9	2,6	2,0
$v(S_2O_3^{2-}) = V \cdot v(S_2O_3^{2-}) = V \cdot 0.05$, ммоль	0,185	0,17	0,16	0,145	0,13	0,1
$v(Y) = v(S_2O_3^{2-})/2$, ммоль	0,0925	0,085	0,08	0,0725	0,065	0,05
$[Y] = v(Y) / V_{\text{алікв}} = v(Y) / 10$, M	0,00925	0,0085	0,008	0,00725	0,0065	0,005
$[X] = [Y] + 0.01$, M	0,01925	0,0185	0,018	0,01725	0,0165	0,015
$\ln([X][Y]_0/[Y][X]_0)/([X]_0 - [Y]_0) =$ $= \ln([X]/2[Y])/0.01$, M ⁻¹	3,97	8,46	11,78	17,37	23,84	40,55
t, с	3600	7200	10800	16200	21600	36000
$k = \ln([X][Y]_0/[Y][X]_0)/([X]_0 - [Y]_0)/t$, с	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$

Константа швидкості $k = 1.11 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

1.3 Встановіть порядок реакції та **запишіть** її кінетичне рівняння.

$$\ln([X][Y]_0/[Y][X]_0)/([X]_0 - [Y]_0) = kt$$

$$\ln((([Y] + [X]_0 - [Y]_0)[Y]_0/[Y][X]_0)) = kt([X]_0 - [Y]_0)$$

$$\ln([Y]_0/[X]_0) + \ln(1 + ([X]_0 - [Y]_0)/[Y]) = kt([X]_0 - [Y]_0)$$

$$d(\ln([Y]_0/[X]_0) + \ln(1 + ([X]_0 - [Y]_0)/[Y]))/dt = k([X]_0 - [Y]_0)$$

$$d(\ln(1 + ([X]_0 - [Y]_0)/[Y]))/dt = k([X]_0 - [Y]_0)$$

$$-(1 + ([X]_0 - [Y]_0)/[Y])^{-1} \cdot ([X]_0 - [Y]_0)/[Y]^2 \cdot d[Y]/dt = k([X]_0 - [Y]_0)$$

$$d[Y]/dt = -k(1 + ([X]_0 - [Y]_0)/[Y])[Y]^2 = -k([Y] + [X]_0 - [Y]_0)[Y] = -k[X][Y]$$

$$d[Y]/dt = -k[X][Y]$$

Порядок реакції – другий.

Задача 2. Аналізуючи воду

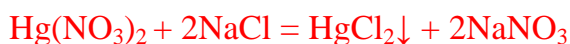
Концентрація хлоридів та зміна її з часом можуть служити одним з критеріїв забрудненості водою стічними водами. Для кількісного аналізу хлоридів одним із вживаних методів є меркуриметричне визначення.

Стандартний розчин гідраргіум(II) нітрату неможливо приготувати розчиненням наважки. Тому спочатку готують приблизно 0,01 М розчин розчиненням 1,67 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ у воді та переносять у мірну колбу на 1 літр, додають 5 мл 6 М розчину HNO_3 , доводять до мітки дистильованою водою і титрують ним 25 мл аліквоти стандартного розчину 0,0100 М NaCl , розведеного до титрування в два рази. Як індикатор використовують натрій нітропрурид, що утворює помутніння розчину при певному надлишку іонів Hg^{2+} . Додатково роблять поправку на індикатор, зменшуючи на 0,17 мл об'єм титранту для даної концентрації розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

2.1 Яка роль нітратної кислоти в стандартному розчині гідраргіум(II) нітрату?

Нітратна кислота запобігає гідролізу Hg^{2+}

2.2 Запишіть рівняння реакції взаємодії розчину гідраргіум(II) нітрату з хлоридом натрію.



2.3 Розрахуйте точну молярну концентрацію розчину гідраргіум(II) нітрату, якщо на титрування трьох аліквот натрій хлориду було використано 13,08; 13,05 та 13,05 мл титранту.

Концентрація аліквоти NaCl є 0,005 М, оскільки стандарттитр був розбавлений в два рази. Середня кількість гідраргіум(II) нітрату, яка пішла на титрування:

$$V = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \frac{13,08 + 13,05 + 13,05}{3} = 13,06 \text{ мл}$$

Отже визначимо тепер молярну концентрацію розчину гідраргіум(II) нітрату, враховуючи, що 0,17 мл розчину було використано в надлишку:

$$C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} = C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$$
$$\Rightarrow C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{0,005 \cdot 25}{(13,06 - 0,17)} = 0,0097$$

Знаючи точний титр розчину, був проведений аналіз на хлориди в річці Устя м. Рівне в двох різних зонах: при вході в місто (А) та при виході з міста (В), щоб порівняти з результатами минулих років.



Річка Устя. м. Рівне

Були проаналізовані аліквоти річної води. В залежності від типу річної води, кількісному визначенню хлорид іонів меркуриметричним методом можуть заважати 4 фактори: наявність карбонат аніонів, аміаку, сірководню та наявність каламутності. Для позбавлення від цих факторів використовують наступні методи:

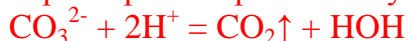
а) підкисляють розчин та підігрівують його; б) додають 0,5 г активованого вугілля, струшують розчин, фільтрують активоване вугілля (перед використанням активованого вугілля його титрують в дистильованій воді розчином гідраргірум(II) нітрату); в) додають по краплинах розчин калій перманганату до рожевого забарвлення, нагрівають розчин, додають етиловий спирт, утворений осад відфільтровують; г) підлужують розчин до рН=12 і повільно нагрівають.

2.4 Чому аміак та сірководень можуть заважати визначенню хлорид іонів?

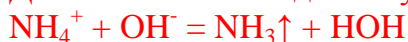
Відбувається побічне утворення HgS та $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, які не дозволяють точно визначити концентрацію хлорид іонів.

2.5 Зіставте заважаючі фактори з методами очистки та напишіть рівняння реакцій, які відбуваються в методах очистки а), в), г).

Для позбавлення від карбонатів використовується методика а), яка дозволяє перетворити карбонат в вуглекислий газ:



Для позбавлення від аміаку використовується методика г)



Активоване вугілля (б) використовують для позбавлення від помутніння, адже вугілля є сильним адсорбентом та поглинає наявні домішки.

Для позбавлення від розчиненого сірководню використовують методику в). Перманганат окиснює сірку в нейтральних умовах (адже говориться про осад, яким є MnO_2). Надлишок калій перманганату окиснює спирт:



Враховуючи, що реакція води може бути слабокислою, підійдуть також рівняння окиснення в кислому середовищі до сульфід (сульфат) аніону та вуглекислого газу.

2.6 Чому активоване вугілля титрують перед його використанням?

Активоване вугілля може містити певну кількість адсорбованих хлорид іонів, що внесе неточність в аналіз, тому робиться холоста титрувальна проба.

Визначенню хлоридів також заважають броміди та йодиди. Припустимо, що їх загальна кількість у річній воді 0,02 ммоль/л. Для кожного з двох аналізів (проба А і В), 2 л води були випарувані, залишок розчинений у дистильованій воді та розчин доведений до мітки 100 мл. На титрування 20 мл аліквоти річної води, було використано 11,73, 11,71, 11,75, 11,73 мл (проба А), 17,61, 17,60, 17,94, 17,59 мл (проба В) титранта.

2.7 Розрахуйте концентрації хлоридів в точках відбору проб А та В.

Якщо Ви не знайшли у пункті 2.3 точну молярну концентрацію розчину гідраргірум(II) нітрату, прийміть її за 0,01 М.

Визначимо середні об'єми титранту в пробах А та В, враховуючи, що в пробі В є випадковий результат титрування 17,94 мл, який ми не будемо враховувати:

$$V_{Hg(NO_3)_2}(A) = \frac{11,73 + 11,71 + 11,75 + 11,73}{4} = 11,73 \text{ мл}$$

$$V_{Hg(NO_3)_2}(B) = \frac{17,61 + 17,60 + 17,59}{3} = 17,60 \text{ мл}$$

Визначимо концентрації хлоридів в пробах:

$$C_{Cl^-} \cdot V_{Cl^-} = C_{Hg(NO_3)_2} \cdot V_{Hg(NO_3)_2}$$

$$\Rightarrow C_{Cl^-}(A) = \frac{C_{Hg(NO_3)_2} \cdot V_{Hg(NO_3)_2}}{V_{Cl^-}} = \frac{0,0097 \cdot (11,73 - 0,17)}{20} = 0,00561$$

$$C_{Cl^-}(B) = \frac{C_{Hg(NO_3)_2} \cdot V_{Hg(NO_3)_2}}{V_{Cl^-}} = \frac{0,0097 \cdot (17,60 - 0,17)}{20} = 0,00845$$

Враховуючи, що 2 л води випарували, а з залишку приготували 100 мл розчину, концентрація хлоридів у розчині в 20 разів менша, ніж ми розраховували:

$$C_{Cl^-}(A) = \frac{0,00561}{20} = 0,28 \text{ ммоль / л}$$

$$C_{Cl^-}(B) = \frac{0,00845}{20} = 0,42 \text{ ммоль / л}$$

Більш точно сказати, що ці дві концентрації відносяться взагалі до концентрації галогенідів і щоб знайти вірну концентрацію хлоридів, необхідно в обох випадках відняти значення 0,02 ммоль/л, що відповідає загальній концентрації бромід на йодид йонів.

Отже ми маємо:

$$C_{\text{Cl}^-}(\text{A}) = 0,28 - 0,02 = 0,26 \text{ ммоль} / \text{л} \Rightarrow c_{\text{Cl}^-}(\text{A}) = 0,26 \cdot 35,45 = 9,22 \text{ мг} / \text{л}$$

$$C_{\text{Cl}^-}(\text{B}) = 0,42 - 0,02 = 0,4 \text{ ммоль} / \text{л} \Rightarrow c_{\text{Cl}^-}(\text{B}) = 0,4 \cdot 35,45 = 14,18 \text{ мг} / \text{л}$$

2.8 Зробіть висновки про зміни в часі концентрації хлоридів використовуючи дані, занесені у таблицю:

	C(Cl ⁻), мг/л (А)	C(Cl ⁻), мг/л (В)
2008	9,18	13,02
2010	9,15	13,83
2013		

Можна помітити, що в пробі А концентрація залишається приблизно сталою, а в пробі В збільшується приблизно лінійно, що можна пояснити забруднюючим впливом стічних вод міста, як одним із факторів.

Задача 3. Електрохімія

Як відомо, за допомогою електролізу отримують багато цінних хімічних речовин, а електричний струм є одним з найсильніших відновників або окисників. Зокрема, методом електролізу можна отримати металічний марганець високої чистоти з водних розчинів його солей. Марганець є найактивнішим з металів, які можна отримати таким чином. Він осаджується, якщо подати на електрод потенціал, більш від'ємний, ніж рівноважний потенціал марганцевого електрода за даних умов.

3.1 Запишіть схему гальванічного елемента, який можна використати для вимірювання стандартного потенціалу електрода $\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}$ та розрахуйте його стандартний електродний потенціал при температурі 298 К користуючись такою інформацією:

Речовина	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/К·моль
Mn^{2+} ($a = 1$, водн. розчин)	-220,6	-70,3
Mn (тв.)	0	32,4
H^+ ($a = 1$, водн. розчин)	0	0
H_2 ($p = 1$ бар)	0	130,5

Стандартний потенціал вимірюється відносно стандартного водневого електрода, схема елемента $\text{Pt} | \text{H}_2 (p=1 \text{ атм}) | \text{H}^+ (a=1) || \text{Mn}^{2+} (a=1) | \text{Mn}$.

Стандартний потенціал марганцевого електроду $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ}$ дорівнюватиме стандартній електро-рушійній силі (ЕРС) цього елемента E° .

E° пов'язана з ΔG° реакції, що перебігає в цьому елементі $\text{H}_2 + \text{Mn}^{2+} = \text{Mn} + 2\text{H}^{+}$ рівнянням $\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ}$.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -(-220,6 \cdot 10^3) - 298 \cdot (2 \cdot 0 + 32,4 - (-70,3) - 130,5) = 228\,900 \text{ Дж},$$

$$\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ} = E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{zF} = \frac{-228900}{2 \cdot 96500} = -1,186 \text{ В}.$$

3.2 Розрахуйте електродний потенціал водневого електрода в нейтральному водному розчині при 298 К.

Електродний потенціал водневого електрода при активності іонів H^{+} , що відрізняється від одиниці розраховується за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^{+}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0,0591 \lg \frac{a_{\text{H}^{+}}}{1} = -0,059 \text{pH} = -7 \cdot 0,059 = -0,413 \text{ В}.$$

3.3 Запишіть рівняння реакцій, які відбуваються на електродах при електролізі водного розчину MnSO_4 з інертним анодом.

Катод: $\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$;

Анод: $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^{+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e$.

3.4 Поясніть, чому при електролізі водного розчину MnSO_4 ($a_{\text{Mn}^{2+}} = 1$) при поданні на марганцевий електрод потенціалу більш негативного, ніж рівноважний стандартний потенціал $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ}$, на ньому виділяється в основному марганець і лише незначна кількість водню. (В першому наближенні можна вважати, що рівноважний потенціал $\varphi_{\text{Me}/\text{H}_2/\text{H}^{+}}$ водневого електроду несуттєво залежить від природи металу, на якому виділяється водень).

Як бачимо, рівноважний потенціал виділення водню з нейтрального розчину значно менш негативний, ніж потенціал, необхідний для виділення марганцю. Слід було б очікувати виділення водню, а не металу. Але водень виділяється все ж таки в незначній кількості, що пов'язано з кінетикою відновлення іонів водню на марганцевому електроді і повільним перебігом окремих стадій цього процесу. Для подолання активаційного бар'єру окремих стадій відновлення водню на катод слід подавати більш від'ємний потенціал, ніж $-0,413 \text{ В}$. По-іншому це називається перенапругою виділення водню, яка на марганцевому електроді є досить високою. Тому марганець виділяється з високим виходом за струмом.

Крім чистого марганцю шляхом електролізу можна також отримати перманганат калію. Один з методів його електрохімічного отримання полягає в окисненні манганвмісного аноду (з феромарганцю або силікомарганцю, тобто сплавів із ~ 80 % вмістом Mn, високий вміст силіцію дозволяє уникнути пасивації аноду).

3.5 Запишіть відповідну анодну напівреакцію утворення перманганат-іону. **Знайдіть** стандартний потенціал, який відповідає цій реакції, використовуючи отримане вами значення $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ}$ та значення $\varphi_{\text{Pt}|\text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,52 \text{ В}$.

Анод: $\text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e$.

Щоб знайти потенціал, який відповідає цій реакції, її слід записати в бік відновлення:

(1): $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e = \text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$

Запишемо також реакції, яким відповідають потенціали $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ}$ та $\varphi_{\text{Pt}|\text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}}^{\circ}$:

(2): $\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$

(3): $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Рівняння (1) можна отримати складанням рівнянь (2) та (3). Отже,

$$\Delta G^{\circ}(1) = \Delta G^{\circ}(2) + \Delta G^{\circ}(3),$$

$$-z_1 F \varphi_1^{\circ} = -z_2 F \varphi_2^{\circ} - z_3 F \varphi_3^{\circ},$$

$$\text{звідки } \varphi_1^{\circ} = \frac{z_2 \varphi_2^{\circ} + z_3 \varphi_3^{\circ}}{z_1} = \frac{2 \cdot (-1,186) + 5 \cdot 1,52}{7} = 0,747 \text{ В}.$$

3.6 Знайдіть стандартний потенціал, який відповідає анодній реакції утворення перманганат-іону, якщо вона відбувається при рН = 12. **Поясніть**, чому анодне окиснення мангану проводять в лужному середовищі.

Рівняння Нернста для реакції (1) має вигляд:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{7F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}}}.$$

Звідки, приймаючи, що $a_{\text{Mn}} = 1$ та $a_{\text{MnO}_4^-} = 1$ для залежності стандартного потенціалу реакції (1) від рН отримуємо рівняння:

$$\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{7} \lg \frac{1 \cdot a_{\text{H}^+}^8}{1} = \varphi^{\circ} - \frac{8 \cdot 0,059}{7} \text{ рН}.$$

При рН = 12

$$\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ} - \frac{8 \cdot 0,059}{7} \text{ рН} = 0,747 - \frac{8 \cdot 0,059 \cdot 12}{7} = -0,062 \text{ В}, \text{ тобто стандартний потенціал реакції окиснення значно знижується.}$$

Перманганат, таким чином отримують в лужному середовищі, тому що це значно знижує потенціал реакції окиснення, а це в свою чергу призводить до того, що:

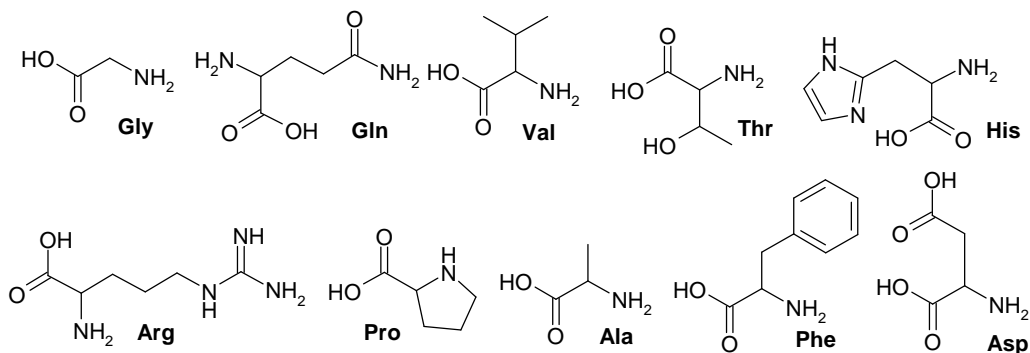
- сам перманганат стає не таким активним окисником, як в кислому та нейтральному середовищах, і він не окиснює проміжні сполуки мангану з утворенням наприклад MnO_2 тощо;
- знижуються енерговитрати на електроліз;
- знижується імовірність інших побічних реакцій, таких, як окиснення води тощо.

3.7 При промисловому отриманні перманганату лужне середовище створюють за допомогою суміші KOH із K_2CO_3 , хоча робити це сумішшю $NaOH$ з Na_2CO_3 було б дешевше. Як ви думаєте, **чому?**

Кристали $KMnO_4$ осідають на дні електролізера, звідки їх видаляють і направляють на очищення, а $NaMnO_4$ набагато краще розчиняється у воді, тому його кристали важче отримувати з розчину, і сумарний процес виявляється економічно менш ефективним.

Задача 4. Збудувати та перебудувати

Пептиди — родина природних чи синтетичних сполук, молекули яких побудовані із залишків α -амінокислот, з'єднаних у ланцюг ковалентними пептидними (азот-карбонільними) зв'язками $-C(O)NH-$, внаслідок реакції конденсації. Зв'язок утворюється між α -карбоксыльною групою однієї амінокислоти, та α -аміногрупою іншої амінокислоти.



З набору наведених вище амінокислот Gly, Gln, Val, Thr, His, Arg, Pro, Ala, Phe, Asp побудуйте пентапептид (пептид, що містить 5 різних амінокислотних залишків), який мав би наступні властивості:

4.1 Водний розчин має найбільш кисле середовище.

Найбільш кисле середовище буде мати пентапептид, який містить в своєму складі Asp (єдина амінокислота с карбоксильною групою у бічному ланцюзі) і не містить His та Arg (мають в своєму складі додаткові основні групи).
Наприклад: Gly-Ala-Phe-Asp-Val

4.2 Водний розчин має найбільш лужне середовище.

Найбільш основне середовище, буде мати пентапептид, який містить в своєму складі His та Arg одночасно та не містить Asp.
Наприклад: Pro-His-Ala-Arg-Gly

4.3 Водний розчин має середовище близьке до нейтрального.

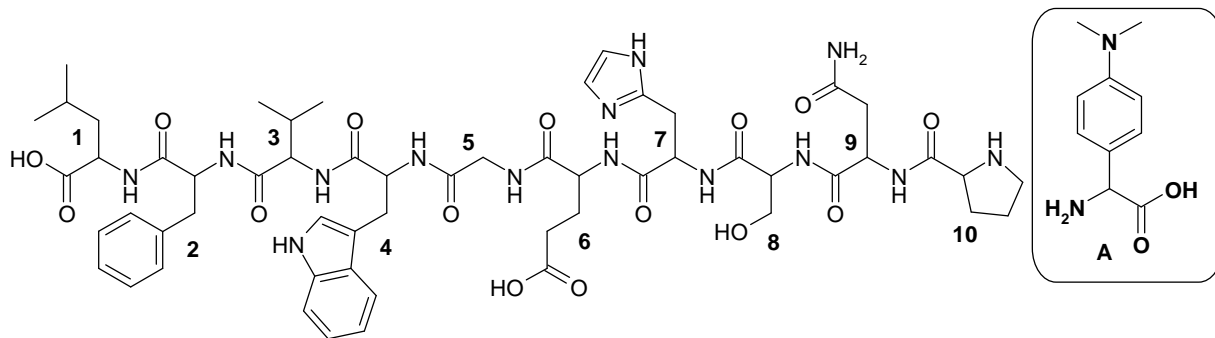
Найбільш близьке до нейтрального середовища буде мати пентапептид який не містить кислотних та основних центрів у бічному ланцюзі.
Наприклад: Val-Phe-Gly-Ala-Pro

4.4 Пептид має максимальну кількість донорів водневого зв'язку.

Найбільшу кількість донорів буде мати пептид, який містить максимальну кількість ОН та NH груп:
Наприклад: Gln-Thr-His-Asp-Arg

4.5 Пептид має максимальну кількість акцепторів водневого зв'язку.

Найбільшу кількість акцепторів буде мати пептид, який також містить максимальну кількість гетероатомів О та N:
Наприклад: Gln-Thr-His-Asp-Arg



У наведеному вище декапептиді замініть одну з амінокислот на неприродну кислоту А таким чином, щоб:

4.7 Максимально **збільшити основність** водного розчину.

6 на А

4.8 Максимально **зменшити** кількість донорів водневих зв'язків.

9 на А

4.9 Максимально **збільшити** кількість донорів водневих зв'язків.

10 на А

4.10 Максимально **зменшити** кількість акцепторів водневих зв'язків.

6, 7 або 9 на А (зараховується будь який з цих варіантів)

4.11 Максимально **збільшити** кількість акцепторів водневих зв'язків.

1, 2, 3, 5, 10 на А (зараховується будь який з цих варіантів)

Задача 5. Метод К'єльдаля

Нітроген присутній в природних водах в різних формах, в основному у вигляді нітратів, нітритів, солей амонію та нітрогенвмісних органічних сполук. Всі ці форми нітрогену разом з атмосферним азотом взаємно перетворюються в результаті біохімічних реакцій, всі вони є компонентами азотного циклу.

Макрометод К'єльдаля разом з титруванням часто використовується для визначення вмісту органічного нітрогену в стічних водах. До зразка розчину додають концентровану H_2SO_4 , K_2SO_4 та HgSO_4 у якості каталізатору. Після кип'ятіння розчин нейтралізують додаванням концентрованого NaOH . Газ, що виділяється внаслідок такої обробки, поглинають розчином, що містить надлишок борної кислоти, після чого титрують 0,02 н. розчином H_2SO_4 .

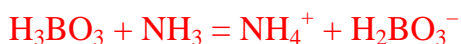
5.1 Ідентифікуйте продукт, що утворюється на стадії кип'ятіння.



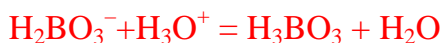
5.2 Ідентифікуйте газ, що вивільняється при додаванні NaOH .



5.3 Запишіть іонне рівняння взаємодії між виділеним газом та борною кислотою.



5.4 Запишіть іонне рівняння взаємодії, що відбувається під час фінального титрування.



5.5 Який з перелічених індикаторів найбільше підходить для фінального титрування:

метилоранж (інтервал переходу рН 3,1 – 3,4)

чи фенолфталеїн (інтервал переходу рН 8,0 – 9,6).

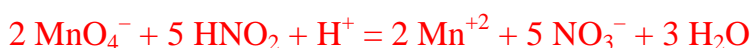
Поясніть ваш вибір.

Метилоранж.

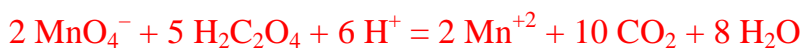
В точці еквівалентності розчин містить борну кислоту та йон амонію, тому потрібен індикатор із кислотним інтервалом переходу.

Відомо, що нітрит викликає захворювання на метгемоглобінемію у дітей. В лабораторії нітрит може бути визначений колориметричним методом. Цей метод вимагає приготування серії стандартних нітритних розчинів. Однак, нітриси легко окиснюються в присутності вологи і тому, щоб подальший аналіз був точним, необхідно спочатку провести стандартизацію заздалегідь заготовлених розчинів. Стандартизацію виконують, додаючи відомий надлишок стандартного розчину KMnO_4 та розчину H_2SO_4 до заготовленого нітритного розчину. Фіолетове забарвлення розчину, що виникає внаслідок надлишку перманганату, знебарвлюють за допомогою відомої кількості $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, і потім суміш знову титрують стандартним розчином перманганату.

5.6 Запишіть іонне рівняння взаємодії нітритного розчину із KMnO_4 .



5.7 Запишіть рівняння іонного балансу для останнього титрування.



5.8 Запишіть математичний вираз для обчислення концентрації нітрогену, використовуючи змінні **A**, **B**, **C** та інші, пояснення яких подано нижче:

A: кількість мг/мл N у заготовленому розчині NaNO_2

B: загальне число мл використаного стандартного розчину KMnO_4

C: молярність стандартного розчину KMnO_4

D: загальна кількість мл стандартного розчину $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

E: молярність стандартного розчину $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

F: кількість мл заздалегідь заготовленого розчину NaNO_2 , взятого для титрування.

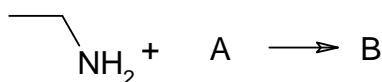
$$A = [5 (B \times C) - 2 (D \times E)] \times 7/F$$

Задача 6. Рідкі солі

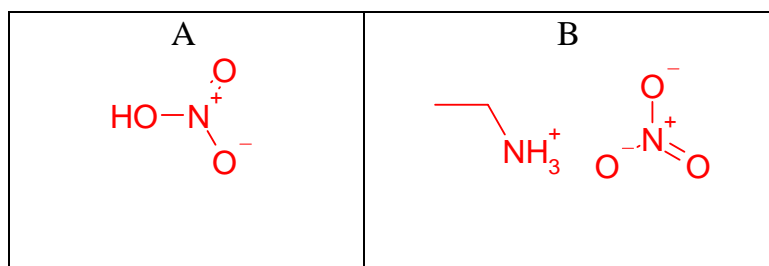
The applications will be limited only by our imagination
John S. Wilkes, "Ionic Liquids in Synthesis"

Іонними рідинами називають солі з температурами плавлення нижче 100 °С. Вони мають низку переваг порівняно з традиційними органічними розчинниками, зокрема є нелеткими, негорючими, піддаються термічному розкладу лише за високих температур (350–450 °С), легко очищуються та регенеруються.

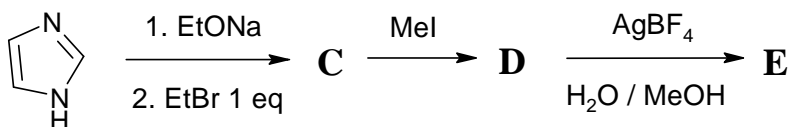
Одним з перших синтезував таку сполуку Поль Вальден у 1914 році, змішавши етиламін з концентрованою кислотою **A**, котра є багатотоннажним продуктом хімічної промисловості. Отримана речовина **B** з температурою плавлення 12 °С має такий склад: $w(C) = 22,2\%$, $w(H) = 7,47\%$, $w(N) = 25,9\%$.



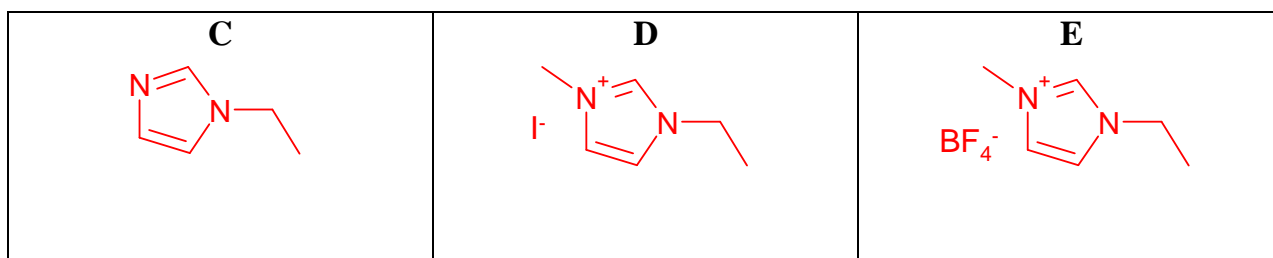
6.1 Розшифруйте речовини **A** і **B** та **наведіть** їх структурні формули.



Іншу іонну рідину **E** з температурою топлення 15 °С можна отримати за схемою:



6.2 Розшифруйте схему перетворень та **наведіть** структурні формули речовин **C**, **D** та **E**.



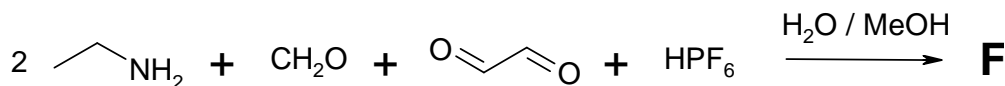
6.3 Який з перелічених реагентів не можна використати для метилювання **C** замість етил йодиду: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$, CH_3F ? Вибір **обґрунтуйте**.

CH₃F, тому що він не є алкілюючим агентом

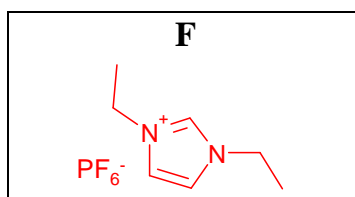
6.4 Чому в синтезі речовини **E** використано саме AgBF₄, а не більш доступну натрієву чи калієву сіль?

Сіль AgI (на відміну від NaI або KI) в умовах реакції випадає в осад, отже, її легко відділити від реакційної суміші

Іонна рідина **F** є аналогом речовини **E** з температурою плавлення 71 °С, катіон якої має площину симетрії та вісь симетрії другого порядку. **F** можна отримати в одну стадію за наступною схемою:



6.5 Наведіть структурну формулу речовини **F**.

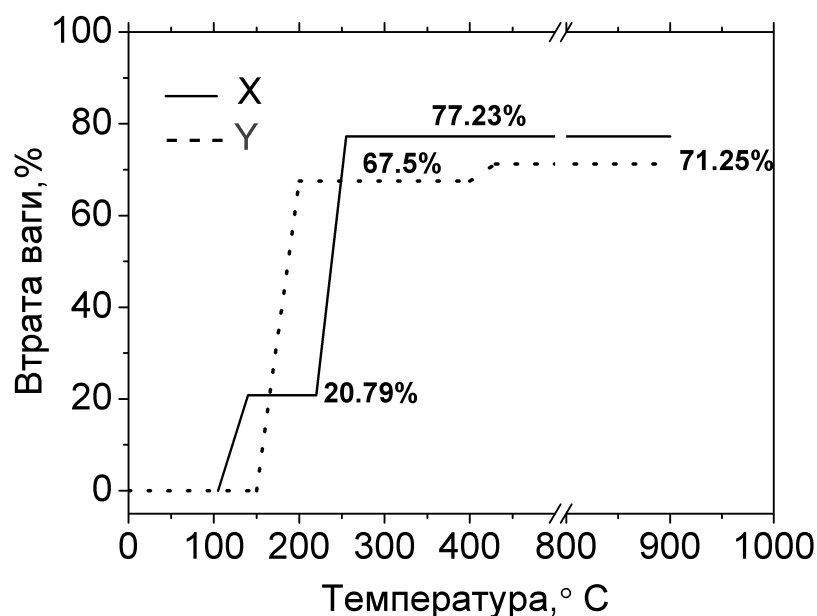


6.6 Скільки сигналів у ¹H ЯМР та ¹³C ЯМР спектрах мають речовини **E** та **F**.

Речовина E	Речовина F
<u>6</u> сигналів у ¹ H ЯМР	<u>4</u> сигналів у ¹ H ЯМР
<u>6</u> сигналів у ¹³ C ЯМР	<u>4</u> сигналів у ¹³ C ЯМР

Задача 7. Термічний аналіз

Кристалічні сполуки **X** (кристалогідрат нітрату тривалентного металу) та **Y** однакового якісного складу піддали термічному аналізу. Отримані дані термогравіметрії виглядають наступним чином:



Відомо, що сіль **Y** можна отримати наступним чином: наважку солі **X** масою 3,03 г розчиняють у воді та доводять об'єм розчину до 10 мл (при цьому утворюється 1М розчин солі з рН=1). До утвореного розчину додають 260 мг цинкових ошукрок (еквівалентна кількість), отриманий розчин витримують 12 годин (до повного розчинення цинку) при 15°C. Поступове охолодження даного розчину призводить до випадання чудових кристалів **Y**, які після фільтрування та висушування важать 1,2 г (вихід 50%). При цьому у фільтраті залишаються три солі: **Y**, **A** та **B** (не дає твердого залишку при нагріванні до 220 °C). Альтернативним методом отримання **Y** є повільне додавання при охолодженні розчину NaOH до солі **X** у еквімолярній кількості, з наступним випаровуванням розчину на 2/3 за об'ємом, охолодженням до 10 °C та фільтрування осаду **Y**.

7.1 Встановіть сполуки **A**, **B**, **X**, **Y** та **Z**, якщо відомо, що бінарна речовина **Z** є кінцевим продуктом термічного розкладу **X**.

Виходячи з методики приготування розчину **X** можна встановити:
 $M(\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 303 \text{ г/моль}$, звідки
X – $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; **Y** – $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; **Z** – Sc_2O_3

X	Y	Z	A	B
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sc_2O_3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3

7.2 Запишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при термічному розкладі сполук X та Y, вказавши також проміжні продукти.

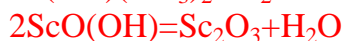
Для X характерні наступні реакції:



та остаточний розклад:



Для Y характерні наступні перетворення:



Слід зауважити, що хоча сполука Y та проміжна сполука термічного розкладу X мають ідентичний кількісний склад, проте їх кристалічна структура суттєво відрізняється (координація нітро та гідроксильних груп), що й призводить до різної поведінки під час термічного аналізу.

7.3 Поясніть низьке значення рН розчину солі X. Якою є концентрація H^+ у даному розчині?



7.4 Запишіть рівняння реакцій, що відбуваються при синтезі сполуки Y.

