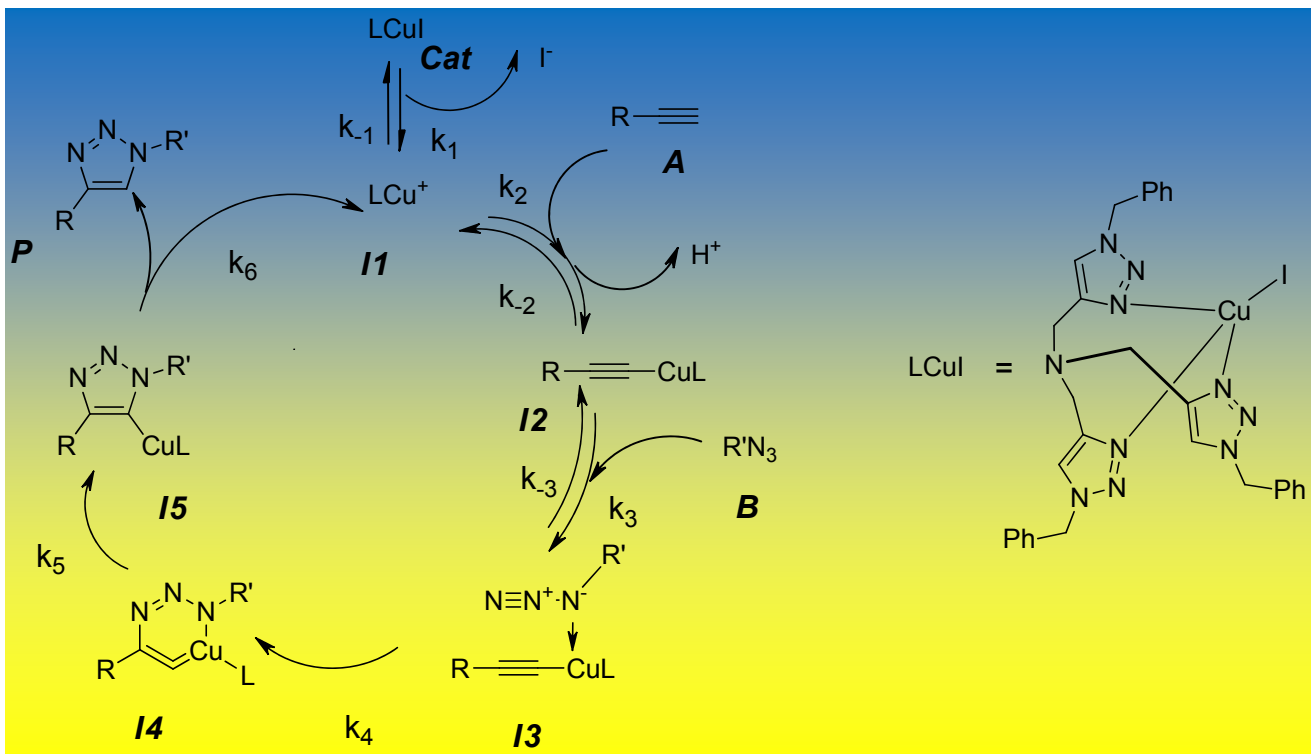




Завдання
теоретичних турів IV етапу

52 Всеукраїнської олімпіади з хімії



Львів
2015

Голова журі	Гавриленко К.С.
Заступники голови журі	Волочнюк Д.М. Неділько С.А.
Куратори	Колосов М.А. Колотілов С.В. Пунін С.В. Усенко О.Ю.
Експерт олімпіади	Холін Ю.В.
Представник Міністерства освіти і науки України, заступник голови оргкомітету	Горлова А.О.

Комплект теоретичних завдань підготовлений предметно-методичною комісією у складі: Холіна Ю., Усенко О., Волочнюка Д., Гавриленко К., Колосова М., Колотілова С., Пуніна С. на основі задач:

Владіслава Андріашвілі	Максима Колосова
Дмитра Волочнюка	Сергія Колотілова
Михайла Виборного	Олександра Корсуна
Сергія Владимірова	Павла Михайлюка
Олександра Григоренка	Олександра Ляпунова
Олексія Григоровича	Микити Оніжука
Ігоря Довганя	Руслана Полуніна
Романа Діденка	Дмитра Радченка
Олега Жикола	Олександра Решетняка
Ірини Запорожець	Василя Стецика
Дмитра Кандаскалова	Наталії Усенко
	Юрія Холіна

© 2015 Предметно-методична комісія
52-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.

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.

ТАБЛИЦЯ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ

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

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:	$G = H - TS$ $\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E_{\text{комірки}}^0$ $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$
Стала Планка:	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	Кількість електрики:	$Q = I \cdot t$
Швидкість світла у вакуумі:	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	Рівняння Арреніуса:	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Ноль за шкалою Цельсія:	273,15 К $1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$ $1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$	Рівняння Фарадея:	$m = E_{\text{ел}} Q / F$ (де $E_{\text{ел}}$ – електрохімічний еквівалент речовини)
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°C , ТИСК 1 атм .	Закон Бера–Бугера– Ламберта:	$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Стандартний тиск:	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$	Інтегральна форма рівняння Клапейрона- Клаузіуса:	$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$
$1 \text{ атм} = 760 \text{ торр} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$		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		

8 клас. 1 тур.

Задача 1. Зелена хмара.

У Першій світовій війні німецькі війська вперше застосували хімічну зброю. 22 квітня 1915 року біля річки Іпр вони розпилили 168 тон газоподібної простої речовини **X** жовтувато-зеленого кольору. Зелена хмара піднялася на висоту 50 м та вразила територію площею майже 56 км².

1.1 **Напишіть** хімічну формулу речовини **X**, якщо відомо, що її густина за нормальних умов складає 3,2 г/л.

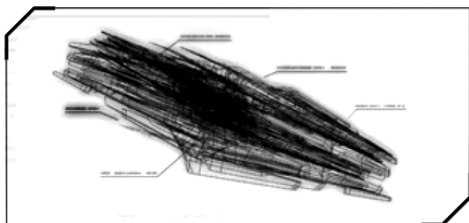
1.2 **Визначте** концентрацію речовини **X**, що утворилася у повітрі (в г/м³). **Обчисліть** у скільки разів вона перевищує гранично допустиму концентрацію. Відомо, що ГДК (**X**) = 0,03 мг/м³. **Обчисліть** кількість молекул речовини **X**, що міститься в 1 мл отруєного повітря.

1.3 Речовина **X** при розчиненні у воді частково взаємодіє з нею. **Напишіть** рівняння двох реакцій **X** з водою, якщо в одній із них під час тривалого опромінення ультрафіолетовим світлом утворюється безбарвна проста газувата речовина **A**.

1.4 При пропусканні газу **X** через гарячий розчин натрій гідроксиду утворюється бінарна сіль **B** та ще одна сіль **D**. Якщо ж замість гарячого розчину взяти холодний, то в результаті можна отримати солі **B** та **E**. Відомо, що солі **D** та **E** мають однаковий якісний склад, а $M_r(D)/M_r(E) = 1,43$. **Визначте формули** солей **B**, **D** та **E** та **приведіть** рівняння згаданих реакцій.

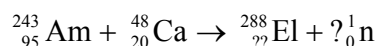
1.5 У 100 г води розчинили 1,48 г речовини **X** і утворений розчин надовго залишили на світлі. При цьому виділилося 17,5 мл речовини **A** (н. у.). Відомо, що з водою взаємодіє 15 % від маси речовини **X** у розчині. **Обчисліть** молярну концентрацію бінарної кислоти в утвореному розчині. Вважайте, що його густина становить 1 г/мл.

Задача 2. «Елерій».



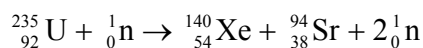
«При бомбардуванні атомів цієї речовини прискореними частинками виробляється колосальна кількість енергії. Можливості практичного застосування майже безмежні... Цей елемент змінить усю земну енергетику. Якщо вдасться його синтезувати, людство вже через кілька десятиріч зможе відмовитися від інших видів палива.»

У 1993 році побачила світ славнозвісна комп'ютерна гра «UFO: Enemy Unknown». Її сюжет описував вигаданий і невідомий на Землі стабільний елемент «Елерій». Ця речовина являла собою унікальне джерело енергії, що не має відомих аналогів. Синтезувати цей елемент вченим вдалось лише 10 років потому. Перші 4 атоми «Елерію» були отримані у 2003 р. в Об'єднаному інституті ядерних досліджень в ході реакції:



2.1 Визначте заряд ядра нового елемента, закінчіть рівняння реакції. Наведіть сучасну назву «Елерію».

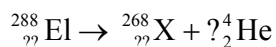
У наш час найпоширенішим джерелом ядерної енергії є реакція вимушеного поділу урану. Так виглядає один з варіантів цього процесу:



2.2 Розрахуйте енергетичний вихід при поділі 1 моль урану згідно наведеної реакції (використовуйте точні значення мас нуклідів, які наведено в кінці задачі).

2.3 Кількість енергії, що виділяється в реакторі, приблизно на 12% більша за розрахунок. Поясніть цей факт.

Атоми «Елерію», отримані в 2003 році, проіснували близько 100 мілісекунд, і зазнавши серію альфа-розпадів, перетворились на відносно стабільний елемент X:



2.4 Визначте елемент X, закінчіть рівняння реакції. Розрахуйте енергетичний вихід (у перерахунку на 1 моль) перетворення ${}^{288}\text{El} \rightarrow {}^{268}\text{X}$.

2.5 Поясніть, чи виправдали властивості «Елерію» очікування творців гри щодо «колосальної кількості енергії» та «можливості практичного застосування»?

Для довідки: рівняння Ейнштейна: $E = mc^2$, маси нуклідів (а.о.м.):

${}_{92}^{235}\text{U}$: 235,04392	${}_{54}^{140}\text{Xe}$: 139,92164	${}_{38}^{94}\text{Sr}$: 93,91536	${}_0^1\text{n}$: 1,00866
${}_{??}^{288}\text{El}$: 288,19249	${}_{??}^{268}\text{X}$: 268,12545	${}_2^4\text{He}$: 4,00260	

Задача 3. Трохи теорії

Усі елементи не схожі між собою. Деякі з них дуже подібні, інші навпаки – кардинально відрізняються. Але кожен елемент має свою, притаманну лише йому, будову ядра та електронної оболонки. Пропонуємо Вам перевірити, наскільки міцними є ваші знання про будову атома.

3.1 В наведених рядах елементів розташуйте їх у порядку:

- зростання розміру атома;
- зменшення електронегативності;
- зменшення енергії іонізації;

Елементи: O, F, Se, Br, Sn	Елементи: H, Ba, Ca, B, N
----------------------------	---------------------------

3.2 Поясніть як залежить розмір ізоелектронних частинок від заряду ядра? Розташуйте приведені частинки – As^{3-} , Br, Kr, Rb^+ , Sr^{2+} – в порядку зменшення їх радіусу.

--

3.3 Закінчіть вираз та **наведіть** назви основних алотропних модифікацій наступних елементів (у дужках наведена кількість алотропних модифікацій, які потрібно вказати).

Алотропія –	
O (2 алотропні модифікації):	
S (2 алотропні модифікації):	
P (3 алотропні модифікації)	
C (3 алотропні модифікації)	

3.4 Зобразіть просторову будову молекул алотропних модифікацій Оксигену, будь-яких двох алотропних модифікацій Карбону, а також поданих нижче у таблиці бінарних сполук.

Алотропна модифікація Оксигену 1	Алотропна модифікація Оксигену 2	Алотропна модифікація Карбону 1
Алотропна модифікація Карбону 2:	Бінарна сполука Карбону та Нітрогену	Бінарна сполука Нітрогену та Флуору
Бінарна сполука Гідрогену та Силіцію (містить 1 атом Si)	Бінарна сполука Нітрогену та Оксигену (w(N) = 63,65 %)	Бінарна сполука Нітрогену та Оксигену (w(N) = 30,45 %)
Бінарна сполука Карбону та Сульфуру (w(S) = 84,2 %)	Бінарна сполука Гідрогену та Бору (містить два атоми Бору)	Бінарна сполука Сульфуру та Флуору (w(S) = 21,95 %)

Задача 4. Паливо та екологія.

Не зважаючи на пошуки та використання нових джерел енергії (таких як вітрова, сонячна, тощо), використання класичних джерел енергії – вугілля, газу та нафти постійно зростає. Основною речовиною, що згорає у вугіллі, є вуглець C, а у природному газі – метан CH₄.

4.1 Напишіть рівняння реакцій повного та неповного згорання вугілля та природного газу на повітрі?

Окрім Карбону у складі вугілля є Сульфур, Гідроген, Нітроген, Оксиген та інші елементи. Наприклад, характеристика вугілля одного з родовищ в Україні наступна (масові частки): S – 4,1 %, C – 24,7 %, H – 3,6 %, N – 1,0 %, O – 5,0 % та інші негорючі компоненти. Сульфур при згоранні вугілля переходить у SO₂, Гідроген – у воду, а Нітроген – у N₂ та NO₂.

4.2 Розрахуйте маси речовин, що утворюються при згоранні 1 т вугілля, якщо Карбон на 98% переходить у CO₂ та на 1,5 % - у CO, Сульфур повністю переходить у SO₂, а Нітроген на 99,5 % (за кількістю атомів Нітрогену) - у N₂ та на 0,5 % - у NO₂

Взаємодія оксидів Сульфуру та Нітрогену, що утворюються при спалюванні вугілля, з водою у присутності кисню повітря призводить до утворення кислот, які складають основу "кислотних дощів".

4.3 Напишіть рівняння реакції утворення двох кислот (речовини А та Б, Mr(A)>Mr(B)) – основних компонентів "кислотних дощів"? Визначте маси кислот, які можуть утворитися з SO₂ та NO₂, отриманих у питанні 2 (якщо Ви не отримали відповідь на питання 2, прийміть m(SO₂) = 60 кг, m(NO₂) = 2 кг)

4.4 Еквімолярна суміш солей кислот А та Б що містять однаковий катіон металу Ц при нагріванні до 500 °С втрачає 5,81 % своєї маси. При цьому окрім твердого залишку, утворюється лише індивідуальна газоподібна речовина Д. **Встановіть** формулу металу Ц та речовини Д.

Для підвищення якості автомобільного палива до нього раніше додавали сполуку Г, що містить за масою 29,71 % Карбону, 6,23 % Гідрогену та елемент Х, що належить до головної підгрупи (молярна маса Г менше 400 г/моль, молекула містить один атом Х). Проте, оскільки сполуки елементу Х є високотоксичними, починаючи з кінця ХХ сторіччя використання сполуки Г заборонили в багатьох країнах. Замість Г тепер додають інші добавки, у тому числі – **фероцен** (64,56 % Карбону, 30,02 % Феруму та Гідроген).

4.5 **Визначте** брутто-формулу сполуки Г та фероцену.

Задача 5. Кристалогідрати.

Велика кількість солей утворюють кристалогідрати, деякі з них можуть утворювати ряд кристалогідратів із різним вмістом води у їх складі. Окремі представники мають тривіальні назви.

5.1 Встановіть відповідність між тривіальною назвою кристалогідрату та його формулою:

1.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	а)	Гірка сіль (епсоміт)	
2.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	б)	Гіпс	
3.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	в)	Глауберова сіль	
4.	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	г)	Залізний купорос	
5.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	д)	Сіль Мора	
6.	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	е)	Мідний купорос	
7.	$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ж)	Залізо-амонійні галуни	
8.	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	з)	Сода кристалічна	

5.2 Натрій карбонат окрім декагідрату утворює ще декілька кристалогідратів, такі як сполука **А** із масовою часткою Оксигену 68,94 % та сполука **Б** із масовою часткою Оксигену 51,61 %. **Визначте** формули цих кристалогідратів.

Деякі кристалогідрати, до складу яких входять йони 3d-металів, що мають незаповнений d-підрівень, змінюють своє забарвлення із втратою води. Так, гексагідрат хлориду невідомого металу (речовина **Д**) втрачаючи всю воду (втрата маси складає 45,43 %) змінює своє забарвлення із рожевого на синій. Якщо зневоднений хлорид цього металу залишити на повітрі, то через деякий час він знову стане рожевим.

5.3 **Визначте** формулу кристалогідрату **Д**. **Поясніть**, чому на повітрі зневоднений хлорид металу стає рожевим?

Окрім води, при кристалізації речовин у якості лігандів можуть виступати і інші молекули, зокрема, молекули розчинника. При цьому в залежності від розчинника кількість сольватованих молекул може змінюватися. Так, з водного розчину кальцій перхлорату кристалізується сполука **X**, у складі якої кількість атомів Оксигену більша у 1,5 рази кількості атомів Гідрогену, а із розчину у рідкому амоніаку кристалізується сполука **Y**, у складі якої кількість атомів Оксигену менша у 2,25 рази кількості атомів Гідрогену. Видалення частини молекул амоніаку із складу **Y** веде до утворення сполуки **Z**, у складі якої кількість атомів Оксигену менша у 1,5 рази кількості атомів Гідрогену.

5.4 Визначте формули сполук **X**, **Y** та **Z**.

Задача 6. Новий елемент.

Наприкінці 19 століття відомі хіміки Вільям Рамзай та лорд Релей проводили експеримент по встановленню невідомого на той час компонента повітря. Їхній експеримент складався з багатьох етапів.

На першому етапі 50 л повітря (за температури 20 °С та нормального тиску) пропускали крізь трубку з фосфор(V) оксидом. В результаті реакції маса трубки збільшилася на 0,4867 г.

6.1 Встановіть, масу якого компоненту повітря визначили вчені у такий спосіб? **Складіть рівняння** реакції та **обчисліть об'єм** (н. у.) цього компонента.

На другому етапі суміш, що залишилася, пропустили крізь трубку з розпеченою міддю. По закінченню реакції маса трубки збільшилася на 13,7773 г.

6.2 Встановіть, масу якого компонента повітря визначили вчені у такий спосіб? **Складіть рівняння** реакції та **обчисліть об'єм** (н. у.) цього компонента.

На останньому етапі суміш протягом 10 діб пропускали крізь трубку з розпеченим магнієм. По закінченню реакції маса трубки збільшилася на 44,9011 г, а в газометрі залишився газ об'ємом 419,3 мл (н. у.) та масою 0,7478 г, який був невідомою на той час речовиною.

6.3 Встановіть за рахунок якого компонента повітря збільшилася маса трубки з магнієм. **Складіть рівняння** відповідної реакції та **обчисліть об'єм** (н. у.) цього компонента..

6.4 Визначте речовину, що залишилася у газометрі.

6.5 Встановіть склад повітря в об'ємних відсотках, що встановили вчені.

Задача 7. Суміш лужних металів.

Еквімолярну суміш трьох лужних металів розчинили у надлишку води. В результаті виділився газ, об'єм якого (за н.у) перевищував сумарний об'єм вихідної суміші металів у 363 рази. Дані для довідки:

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Густина, г/см ³	0,534	0,968	0,863	1,532	1,873	2,3

7.1 Запишіть загальне рівняння реакції лужних металів з водою. **Вкажіть**, який з них буде реагувати найбільш активно?

7.2 Встановіть які метали входили до складу суміші?

7.3 Обчисліть масові частки металів у суміші

Суміш металів масою 10 г розчинили у 150 мл води. Газ, що при цьому виділився, зібрали, помістили в герметичну посудину об'ємом 2 л (з якої попередньо викачали повітря) та нагріли до 500 С.

7.4 Обчисліть масові частки розчинених речовин в утвореному розчині

7.5 Обчисліть тиск всередині посудини при 500 °С

8 клас. 2 тур (демонстраційний).

Завдання 1. Кольорові осаді

Перегляньте демонстрацію, заповніть таблицю і дайте відповіді на запитання.

Бал

I До кожного з розчинів додають розчин солі X, що містить метал.

Напишіть формулу X.

1 Формула X Na_2S

II Додавання X до розчинів солей викликає утворення осадів.

Використовуючи інформацію щодо кольорів реагентів та продуктів реакції, визначте склад кожного осаду.

	Колір розчину	Колір осаду	Формула осаду	
2	Безбарвний	Білий		<input type="text"/>
3	Безбарвний	Рожевий		<input type="text"/>
4	Безбарвний	Жовтий		<input type="text"/>
5	Безбарвний	Жовтогарячий		<input type="text"/>
6	Безбарвний	Коричневий		<input type="text"/>
7	Безбарвний	Чорний		<input type="text"/>
8	Блідо-зелений	Чорний		<input type="text"/>
9	Блакитний	Чорний		<input type="text"/>
10	Зелений	Чорний		<input type="text"/>
11	Рожево-червоний	Чорний		<input type="text"/>

Завдання 2. Різноманіття форм

Перегляньте демонстрацію, заповніть таблицю і дайте відповіді на запитання.

		Бал
I	<i>3 в 1</i>	
	Проста речовина A вперше була отримана алхіміком Геннігом Брандом. Згодом були отримані прості речовини B і C .	
1	Який елемент утворює A , B і C ? Назвіть прості речовини A , B і C .	<input type="text"/>
	Колір/зовнішній вигляд речовини	Назва
2	A : Білий, шматочки	<input type="text"/>
3	B : Темно-червоний порошок	<input type="text"/>
4	C : Чорний порошок	<input type="text"/>
	<i>Здатність займатися відображає реакційну здатність речовини.</i>	
5	Розташуйте речовини A–C у порядку зменшення їх реакційної здатності.	<input type="text"/>
6	Напишіть реакцію горіння речовини A .	<input type="text"/>
7	Що в перекладі з грецької означає назва елемента, який утворює A , B і C ?	<input type="text"/>
8	Як називається здатність одного елемента існувати у вигляді декількох форм?	<input type="text"/>
II	<i>Горіння під водою</i>	
	Бертолетова сіль реагує з сульфатною кислотою з утворенням жовтого ClO_2 :	
	$3\text{KClO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KClO}_4 + 2\text{ClO}_2\uparrow + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
	ClO_2 є дуже сильним окисником і бурхливо окиснює A навіть під водою. Напишіть рівняння цієї реакції.	
9		<input type="text"/>

Завдання 3. Кольорове полум'я

Перегляньте демонстрацію, заповніть таблицю і дайте відповіді на запитання.

*Колір полум'я.***Ia**

Спостерігайте за кольором полум'я. Визначте елементи за характерним забарвленням.

	Колір полум'я	Метал
	Li, Na, K, Cs	
1	Жовтий	<input type="text"/>
2	Блідо-фіолетовий	<input type="text"/>
3	Фіолетово-синій	<input type="text"/>
4	Малиновий	<input type="text"/>

Iб**Ca, Cu, Ba, In, Sr**

5	Цегляний, жовтогарячий	<input type="text"/>
6	Жовто-зелений	<input type="text"/>
7	Яскраво-червоний	<input type="text"/>
8	Синьо-зелений	<input type="text"/>
9	Синій	<input type="text"/>

II*Трохи історії.*

Поясніть походження назв вищенаведених металів.

10	Li	<input type="text"/>
11	Na	<input type="text"/>
12	K	<input type="text"/>
13	Cs	<input type="text"/>
14	Ca	<input type="text"/>

15 Sr

16 Ba

17 Cu

18 In

Завдання 4.



Перегляньте демонстрацію, заповніть таблицю і дайте відповіді на запитання.

Йдеться про три метали, які розташовані в одній групі, і відомі людству здавна. Кожен з них буде отримано у вільному вигляді.

		Бал
I	<i>Поступове відновлення</i>	
1	A: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
2	B: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
3	Рівняння A→B:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
4	C: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
5	Рівняння B→C:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
6	D: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
7	Рівняння C→D:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
8	Рівняння D→C:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
9	E: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
10	Рівняння D→E:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
IIa	<i>«Свет мой ... скажи»</i>	
11	W: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
12	X: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
13	Рівняння W→X:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
14	Y: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
15	Рівняння X→Y:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>
16	Z: Колір/стан: Формула:	<input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/>

17 Рівняння $Y \rightarrow Z$:

IIб

9×12

Розчин солі W реагує з безбарвним розчином (сіль Калію, утворена двома елементами) з утворенням забарвленого осаду:

18 Колір/стан продукту:

Формула:

19 Утворення:

20 Розклад:

21 *Назви багатьох елементів походять від географічних об'єктів. Проте цей метал (Z), навпаки, призвів до появи сучасної назви однієї країни. Назвіть її.*

III

Кассієв пурпур

22 Колір/стан продукту:

Формула:

23 Рівняння:

IV

Кожному з отриманих металів відповідає певний алхімічний символ (небесне тіло). Наведіть їх.

24



25



26



9 клас. 1 тур.

Задача 1. Шпигунські чорнила

1917-го року в Парижі була затримана відома шпигунка Мата Харі. При обшуку її готельного номеру була знайдена пляшечка розчину солі **A**, яка, як було показано, використовувалась як безбарвні чорнила. При легкому нагріванні паперу з'являвся текст синього кольору. Це стало одним з доказів у розкритті її шпигунської діяльності.

Для визначення солі був проведений аналіз. Об'єм пляшечки – 50 мл. Були взяті три аліквоти по 10 мл. До першої аліквоти додали розчин лугу, причому утворилось 0,279 г рожево-фіолетового осаду. До другої аліквоти додали розчин лугу при кип'ятінні та при пропусканні кисню. При цьому утворився бурий осад масою 0,276 г. До третьої аліквоти додали розчин аргентум нітрату, випав осад масою 0,861 г.

1.1 За допомогою розрахунків визначте сіль **A**, розчин якої використовувався як безбарвні чорнила, враховуючи, що жоден з осадів не є кристалогідратом.

1.2 Запишіть рівняння усіх реакцій, що відбулися.

1.3 Визначте масу солі, яка була у пляшечці, та її молярну концентрацію.

1.4 Поясніть, чому при стоянні розчину **A** може утворюватись рожевий осад. Наведіть рівняння реакції.

1.5 Наведіть хімічне рівняння процесу появи тексту при нагріванні паперу.

Задача 2. Електроліз

Під час електролізу 6,8 г водного розчину, що містить по 5 % KF та 5 % деякої бінарної неорганічної речовини **X**, протягом 40 хв. при постійному струмі 1 А на катоді виділився безбарвний газ **Y** (не має запаху) при температурі 25°C та тиску 101,3 кПа, а на аноді – газ **Z** (не має запаху) за аналогічних умов (виходи на електродах вважати за 100 %). Масова частка KF в розчині після проведення електролізу складала 5,23 %.

2.1 Встановіть X , Y та Z , якщо відомо, що після завершення електролізу речовини X у системі не було, а рН отриманої рідини дорівнював 7.

2.2 Запишіть рівняння реакцій, що відбуваються на електродах.

--	--

2.3 Розрахуйте об'єми газів, що виділилися на електродах.

2.4 Яку роль відіграє фторид калію?

Задача 3. В усіх напрямках

Періодичний закон, відкритий ще в 1869 році, ще й дотепер дозволяє передбачати властивості нових елементів і матеріалів, а також шляхи їхнього отримання. У 2012 році в таблиці Менделєєва з'явилися два нових елемента – № 114 (Флеровій) і № 116 (Ліверморій), період напіврозпаду ядер яких не перевищує 3 с. На практиці їхні хімічні властивості ще не досліджені, але вони можуть бути передбачені на основі Періодичного закону.

3.1 Вкажіть ненульові ступені окислення, які мають бути характерні для цих елементів? Для кожного елемента **вказіть** найбільш характерний ступінь окислення.

3.2 Якісно **зобразіть** залежність енергії іонізації від порядкового номера для елементів 2-го періоду. **Поясніть** причини появи локальних мінімумів, що відповідають бору і оксигену.

Діагональна подібність — схожість елементів, що знаходяться в Періодичній системі по діагоналі один від одного.

3.3 Поясніть, чим обумовлена діагональна подібність?

3.4 Для кожного елемента **наведіть** по 1 рівнянню реакцій, що підтверджують схожість хімічних властивостей у парах Li–Mg і Be–Al.

Задача 4. Блакить

При взаємодії 5,03 г 50%-го розчину речовини **A** з бінарною сполукою **B** (24,26 % кисню) утворилося 1,52 г суміші двох газів **X** та **Y** (густина суміші за воднем 18,85), молекули кожного з яких містять лише два елементи, та сполука **Z** (вміст деякого елемента 38,7 %). Внаслідок пропускання отриманої газової суміші крізь охолоджувану трубку отримують тверду речовину **C** блакитного кольору.

4.1 Визначте всі зашифровані речовини, якщо відомо, що єдиним продуктом взаємодії газу **X** з киснем є газ **Y**, а відомо, що речовина **A** прореагувала повністю.

4.2 Наведіть рівняння хімічних реакцій, про які йдеться в умові.

4.3 Наведіть структурні формули 2-х можливих ізомерів речовини **C**. **Зазначте**, яка з них реалізується насправді?

Задача 5. Ентальпія

У таблиці наведено стандартні енергії зв'язку.

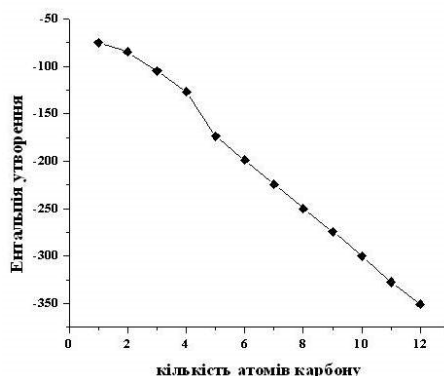
Тип зв'язку	Енергія дисоціації (кДж/моль)
C-C	344
C(графіт)	716
C-H	415
C=C	615
H-H	436

5.1 Запропонуйте загальну формулу для розрахунку стандартної ентальпії утворення молекул алканів C_nH_{2n+2} .

5.2 На основі даних таблиці **розрахуйте** ентальпії утворення ($\Delta H_{\text{утв}}^\circ$) газоподібних молекул циклогексану (C_6H_{12}), гексану (C_6H_{14}) та бутадієну-1,3 (C_4H_6).

5.3 Вкажіть, для якого з отриманих значень можна очікувати суттєвого відхилення з експериментальними даними. **Поясніть**, чому.

На графіку наведено експериментально знайдені теплоти утворення *n*-алканів:

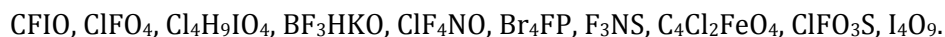


5.4 Поясніть, чому у діапазоні $n = 1-5$ спостерігається нелінійна залежність?

Задача 6. Хімічна естетика

Приємне здивування є неодмінною потребою нашого життя. Квіти, листівки з поздоровленнями, улюблені парфуми та інші дрібнички, якими люди висловлюють свою приязність, є такими радісними!

Подібні ж почуття викликають формули деяких неорганічних речовин, при першому погляді на які навіть незрозуміло, як вони можуть існувати! Нижче наведено формули деяких неорганічних речовин:



6.1 Вкажіть ступені окиснення кожного з елементів у вказаних сполуках. Якщо атоми одного і того самого елемента мають у складі однієї речовини різні ступені окиснення, **вказіть**, які саме.

6.2 Наведіть структурні формули вказаних речовин, **вказіть** тип гібридизації некінцевих атомів складних іонів або молекул.

6.3 Наведіть по одній реакції синтезу вказаних речовин.

--	--

Задача 7. Цікавий газ

Нагрівання простої твердої блискучої речовини **А** масою 10,0 г у надлишку газу **Б** призводить до утворення твердої сполуки **В**. При нагріванні простої твердої забарвленої речовини **Г** у надлишку газу **Б** був отриманий газ (н. у.) **Д**. При взаємодії синтезованої кількості речовини **В** і стехіометричної кількості речовини **Д** утворюється бінарна сіль **Е** масою 23,19 г та газ **Б** масою 3,31 г.

7.1 Визначте зашифровані речовини, якщо валентності елементів у складі солі **Е** рівні.

7.2 Наведіть усі рівняння реакцій.

7.3 **Чи реагують** сполуки В та Д з водою? Якщо так, **наведіть** рівняння реакцій. **Вкажіть**, яким буде рН водної фази в кожному випадку і **поясніть** причини цього.

7.4 **Як** отримують газ Б? **Вкажіть**, де він використовується?

9 клас. 2 тур.

Задача 1. Кислотні дощі

Кислотні дощі досить сильно погіршують навколишню екологічну обстановку, оскільки вони поступово знищують рослинність на суші та підвищують кислотність рік та озер, що призводить до загибелі водної флори та фауни. В екологічно чистих умовах дощова вода має слабо кислу реакцію за рахунок розчиненого газу **A**. Промислові відходи забруднюють повітря, в основному, двома шкідливими газами **B** та **C**. Вказані три гази утворюють при взаємодії з водою суміш 4-х кислот **D**, **E**, **F** та **G**. Повне окиснення цієї суміші киснем повітря призводить до утворення суміші трьох кислот **E**, **F** та **H**, причому поміж останніх лише **F** легко розкладається. При взаємодії газу **B** з концентрованою кислотою **E** утворюється кислота **H** та газ **C**.

1.1 Розшифруйте невідомі речовини, якщо гази **A**, **B** та **C** є бінарними з однаковим стехіометричним складом.

1.2 Напишіть рівняння згаданих реакцій.

--	--

1.3 Наведіть геометричну будову молекул газів **A**, **B**, **C**, **вказіть** гібридизацію центрального атома.

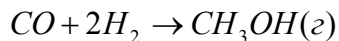
1.4 Напишіть одну хімічну реакцію, продуктами якої є лише гази **A**, **B**, **C** та вода.

1.5 Обчисліть рН водних розчинів кислот **D** та **E** з молярною концентрацією 0,01 моль/л, якщо $K_{a1}(D) = 1,58 \times 10^{-2}$, $K_{a2}(D) = 6,31 \times 10^{-8}$.

Задача 2. Закон Гесса

Закон Гесса – один з найзначніших законів хімічної термодинаміки, з появою якого зникла необхідність в експериментальному визначенні термодинамічних величин для більшості хімічних процесів.

2.1 Використовуючи закон Гесса та наведені довідкові дані, **розрахуйте** щонайменше двома різними способами тепловий ефект реакції синтезу газоподібного метанолу.

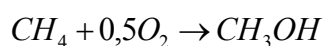


Реакція	ΔH° , кДж/моль	Речовина	S° , Дж/(моль·К)
$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$	-49,60	H ₂	130,68
$CH_3OH(p) \rightarrow CH_3OH(g)$	37,10	C	5,74
$C + 2H_2 + 0,5O_2 \rightarrow CH_3OH(p)$	-238,40	O ₂	205,15
$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	-110,53	H ₂ O(г)	188,84
$H_2O(p) \rightarrow H_2O(g)$	40,68	H ₂ O(р)	69,95
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O(g)$	41,16	CO ₂	213,79
$CH_3OH(p) + 1,5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(g)$	-720,13	CO	197,66
$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O(p)$	-282,51	CH ₃ OH(г)	239,90
$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	-282,99	CH ₃ OH(р)	127,20

Для практичних цілей часто необхідно розрахувати енергію Гіббса, а не тепловий ефект.

2.2 Розрахуйте зміну енергії Гіббса для процесу синтезу газоподібного метанолу, про який йшлося у п. 1, при 298К, 350К і 500К. *Вважайте термодинамічні величини незалежними від температури. Температура кипіння метанолу складає близько 65°С. Якщо вам не вдалося розрахувати значення ΔH° в п 2.1, вважайте, що воно складає 100 кДж/моль).*

2.3 Передбачте, тепловий ефект яких реакцій було б найзручніше вивчити на практиці для того, щоб, використовуючи закон Гесса, розрахувати значення теплового ефекту реакції:



Задача 3. Оксидні плівки

Поверхня більшості металів за звичайних умов вкрита оксидною плівкою. Якщо об'єм оксидної плівки перевищує об'єм металу, з якого вона утворилася, більше, ніж у двічі, то така плівка деформується і не має захисних властивостей.

У таблиці 1 наведено склад оксидних плівок на поверхні металів, а також густини металів і відповідних оксидів.

Метал	Be	Mg	Al	Ti	Mo	W
Густина металу, г/см ³	1,85	1,74	2,70	4,5	10,2	19,3
Оксид	BeO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MoO ₃	WO ₃
Густина оксиду, г/см ³	3,01	3,58	3,97	4,2	4,7	7,2

3.1 Вкажіть, які з цих оксидних плівок і чому проявляють захисні властивості по відношенню до металу (використовуйте значення атомних мас з точністю до цілих)?

Відомо, що з метою захисту основної частини сталевих корпусів морських кораблів певні деталі виготовляють з інших металів, а після їхнього розчинення замінюють на нові.

3.2 Поясніть, яким чином змінна деталь корпусу судна може захистити основний сталевий остов? **Які** метали з наведених у таблиці придатні для цього (**врахуйте** поняття «токсичність» та «вартість»)? **Наведіть** рівняння реакцій, що відбуваються в процесі розчинення (корозії) такої деталі.

3.3 Для кожного із вказаних у таблиці металів **вказіть** по 2 різних галузі застосування (або застосування їхніх сполук).

3.4 **Вкажіть** по одному способу промислового отримання вказаних металів (**наведіть** рівняння реакцій).

--	--

Задача 4. Мінерал

Деякий мінерал є однією з основних копалин, яка містить метал **X**. Наважку цього мінералу масою 2,00 г нагріли в струмені інертного газу. При цьому маса зразка зменшилась на 1,334 г та утворилась лише безбарвна кристалічна речовина **A**. При охолодженні утвореної газової суміші утворюється лише 26,89% розчин речовини **B**, який є сильною неорганічною кислотою. Додавання до цього розчину нітрату аргентуму викликає утворення білого сирнистого осаду. Якщо ж над наважкою мінералу пропускати струмінь нагрітої газоподібної речовини **B**, то його маса зменшується на 53,18 %, а у твердому залишку залишається лише бінарна речовина **B**. При електролізі розтопу речовини **B** масою 3,00 г на аноді виділяється лише 0,706 л забарвленого газу **Г** (н. у). Речовину **A** можна отримати взаємодією речовин **B** та **Д** у масовому співвідношенні 2,36 : 1.

4.1 **Встановіть** мінерал та речовини **X**, **A**–**Д**, якщо жодна зі згаданих речовин не є основною сіллю.

--

4.2 **Запишіть** рівняння відповідних хімічних реакцій.

--	--

4.3 Вкажіть, де раніше використовувався **A. Відзначте**, яку будову ця речовина має у твердому стані.

Задача 5. Рівновага

Дисоціація пероксиду барію BaO_2 характеризується наступною залежністю рівноважного тиску кисню від температури:

t, °C	600	700	790	840	900
p _{р_{ів}} , кПа	1	9	21	100	250

5.1 Запропонуйте умови (тиск, температура): а) синтезу BaO_2 з BaO з використанням чистого кисню; б) синтезу BaO_2 з BaO з використанням повітря; в) розкладу BaO_2 на повітрі.

5.2 Розрахуйте, в якому випадку синтез BaO_2 з BaO буде ефективніший: на повітрі (2МПа, 700 °С) чи в чистому кисні (500 кПа, 840 °С)?

Відомо, що елементи можуть утворювати з киснем такі типи сполук: оксиди, пероксиди, надоксиди (надпероксиди), озоніди.

5.3 Наведіть по одній реакції синтезу чистої речовини для кожного із вказаних типів сполук.

--	--

5.4 Вкажіть, де використовуються надоксиди (надпероксиди)? **Наведіть** відповідні рівняння хімічних реакцій.

Задача 6. Платівка

Мідну платівку масою 5,88 г занурили у розчин, що містить 15,92 г сульфату деякого металу. Через деякий час (що відповідало перетворенню невідомого сульфату на 91,67 %)

платівку витягнули, висушили і зважили. Її маса зменшилася на 2,32 г. Платівку розчинили в концентрованій сульфатній кислоті. Після упарювання розчину виділили лише 13,99 г синіх кристалів.

6.1 Визначте невідомий сульфат, **наведіть** рівняння реакцій.

Об'єм розчину після витягнення платівки становив 520 мл.

6.2 Визначте молярні концентрації всіх іонів у розчині.

Через розчин отриманої кількості синіх кристалів та 20 г хлориду натрію у надлишку води пропускали діоксид сульфуру до закінчення реакції, причому утворився безбарвний осад, який, якщо його не висушити, на повітрі швидко набуває зеленого кольору.

6.3 Наведіть рівняння реакції, яка відбулася. **Розрахуйте** масу безбарвного осаду, що утворився. **Чому** він зеленіє на повітрі (**наведіть** рівняння реакції)?

Задача 7. Отрута

Безбарвний газ **А** з різким запахом при опроміненні реагує із забарвленим газом **Б**, при цьому утворюється єдина отруйна рідина **Х**, широко вживана в органічному синтезі. Ця сполука гідролізується водою, утворюючи суміш двох сильних кислот у мольному співвідношенні 2 : 1. Якщо до утвореного розчину додати BaCl_2 до припинення утворення білого осаду **Г**, то в розчині залишається індивідуальна речовина **В**. Існує ще одна рідина **У**, яка має той самий якісний склад, що й **Х**, яку також часто використовують в органічному синтезі.

7.1 Розшифруйте невідомі речовини **А** – **Г**, **Х**, **У**, якщо відомо, що $M_B/M_A = 1,107$?

7.2 **Запишіть** рівняння згаданих у задачі реакцій, а також **наведіть** рівняння гідролізу речовини **Y**.

--	--

7.3 **Розрахуйте** масові частки всіх речовин у розчині, утвореному при розчиненні 2 г рідини **X** у 100 мл 36,5 % розчину **B** з густиною 1,19 г/мл.

Примітка. Використовуйте округлення молярної маси елементів до 0,5 г/моль.

--

7.4 **Вкажіть**, яка з речовин – **X** або **Y** – більш чутлива до дії води? **Поясніть**, чому?

--

Юний хімік розлив невелику кількість рідини **X** на підлогу.

7.5 **Яким** реактивом може скористатись Юний хімік для її знешкодження? Відповідь **підтвердіть** рівняннями хімічних реакцій.

--

7.6 **Наведіть** просторову будову молекул **X** та **Y**, **назвіть** форму молекул та в обох випадках **вказіть** тип гібридизації центрального атома.

--

10 клас. 1 тур.

Задача 1. «Синтез перброматної кислоти»

У тefлонову колбу помістили 1.2 л 20% розчину NaOH додали до нього 260 г NaBrO₃. Через розчин стали пропускати молекулярний фтор до моменту, коли розчин стане слабо - кислим (розчин містить приблизно 50 г пербромату). Після цього розчин випарили у 10 разів та охолодили. В результаті утворився **осад 1**, який відфільтрували. До утвореного розчину додали надлишок AgF. Утворений **осад 2** відфільтрували, а до розчину додали надлишок Ca(OH)₂. Утворений **осад 3** відфільтрували знов. Отриманий розчин пропустили через H⁺-обмінну смолу (полімер, який затримує лужні та лужноземельні катіони, а в розчин переходять протони). Після фільтрування розчину та його випаровування до 50 мл отримали розчин перброматної кислоти.

1.1 **Запишіть** рівняння реакцій, склад утворених осадів та **поясніть** необхідність використання декількох етапів очистки розчину перброматної кислоти (містить 44.14% кисню).

1.2 **Які домішки** можуть міститись у розчині перброматної кислоти?

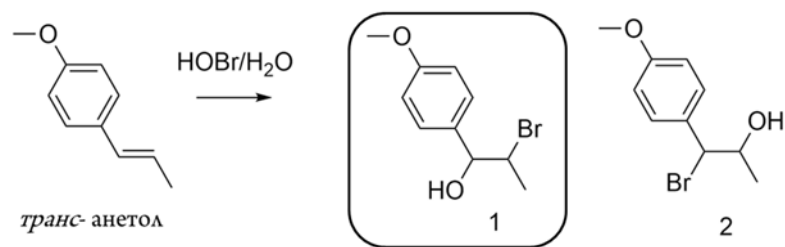
1.3 **Встановіть** молярну концентрацію утвореного розчину.

Окрім фтору для синтезу перброматів лужних металів та перброматної кислоти використовується бінарна сполука **A**, що містить 22.45 % фтору або електрохімічне окиснення броматів.

1.4 **Визначте** речовину **A**, якщо відомо, що одним з продуктів реакції сполуки **A** з броматом є газувата речовина.

Задача 2. «Приєднання HOBr»

У водному середовищі гіпобромітна кислота (HOBr) досить легко приєднується по C=C зв'язку. Ця реакція характеризується дуже високою стеріо- та регіоселективністю. Наприклад, реакція HOBr з *транс*-анетолом (схема нижче) теоретично може призвести до утворення двох сполук (**1** та **2**), кожна з яких має два центри хіральності. Хоча в реальності сполука **1** є основним продуктом реакції.



2.1 Як розподілені заряди між атомами у молекулі HOBr?

2.2 Зобразіть усі можливі хіральні ізомери для сполуки **2** та **назвіть** конфігурацію кожного з атомів згідно *R,S* – номенклатури.

2.3 Чи є сполуки **1** та **2** стерео- чи регіоізомерами? На прикладі реакції *транс-анетолу* з HOBr **поясніть** терміни регіо- та стереоселективність.

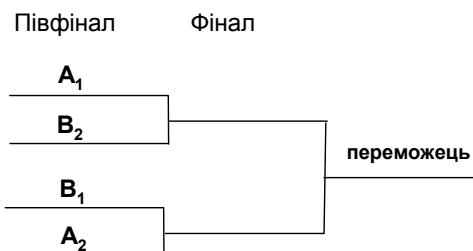
Відомо, що сполука **1** отримується як рацемат (*1R,2S*) та (*1S,2R*) 2-бromo-1-(4-метоксифеніл)пропан-1-олу.

2.4 Зобразіть дані ізомери. **Чи** є вони продуктами анти- чи син- приєднання?

2.5 Запропонуйте механізм приєднання HOBr, який би пояснював наведені результати.

Задача 3. Олімпійські ігри-2009

Група А		Група В	
речовина	С, моль/л	речовина	С, моль/л
Na ₂ C ₂ O ₄	0,05	H ₂ O	---
NaHSO ₃	0,10	NaHCO ₃	0,075
H ₂ C ₂ O ₄	10 ⁻⁴	CH ₃ CO ₂ Na	0,6
H ₂ CO ₃	0,1	H ₂ SO ₄	10 ⁻⁵



З груп А та Б в півфінал проходять по 2 речовини з кожної групи, рН розчинів, яких найкисліший. Причому найкислішим розчином з кожної групи дається шифр А₁ та В₁, а іншим двом А₂ та В₂ відповідно. В півфіналі між собою змагаються А₁ з В₂ та В₁ з А₂ за наступним принципом: до кожного з розчинів по краплинах додають розчин солі кальцію однакової концентрації, в якому з двох розчинів раніше почне утворюватись осад та речовина проходить у фінал (таких 2). У фіналі проводять аналогічний дослід, але додають сіль барію. Той розчин де швидше почне утворюватись осад – переможець (див. схему).

Довідкові дані:

Кислота	pK ₁	pK ₂
CH ₃ CO ₂ H	4,76	---
H ₂ CO ₃	6,35	10,32
H ₂ C ₂ O ₄	1,25	4,27
H ₂ SO ₃	1,85	7,20

$$DP(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}; DP(\text{BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10};$$

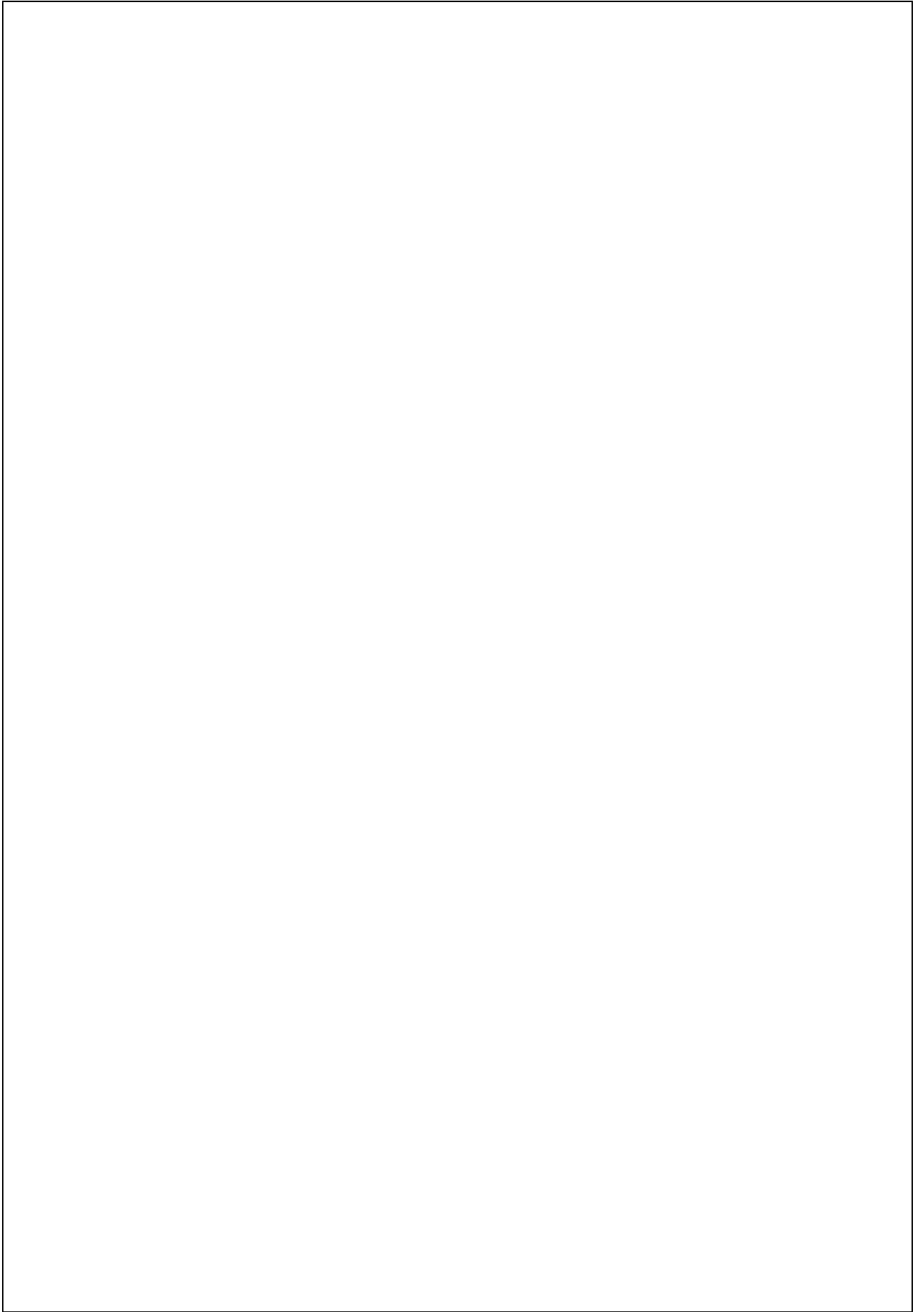
$$DP(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}; DP(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7};$$

$$DP(\text{CaSO}_3) = 3,2 \cdot 10^{-7}; DP(\text{BaSO}_3) = 8 \cdot 10^{-7};$$

$$DP(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6,5 \cdot 10^{-6}; DP(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}; DP(\text{BaSO}_4) =$$

$$1,1 \cdot 10^{-10}$$

3.1 Розрахуйте рН розчинів. Ваші міркування підтверджуйте розрахунками. **Вкажіть** всі спрощення, які ви використовували для розрахунку. **Визначте** напівфіналістів.



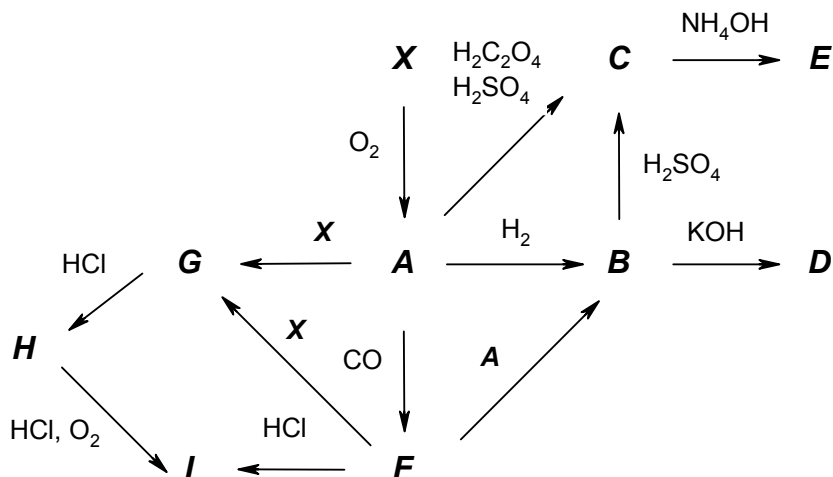
3.2 Визначте, які речовини стануть фіналістами і яка з цих речовин буде переможцем.

3.3 Яка концентрація води?

3.4 **Наведіть** приклад розчину кислоти та її солі, рН якого майже не залежить від концентрації компонентів. **Як називається** такий розчин?

Задача 4. Панхроміум

Перехідний елемент **X** був уперше відкритий в Мексиці при дослідженні свинцевих руд і спершу отримав назву Панхроміум завдяки своїм різнокольоровим сполукам. Інша його назва – Еритроніум пов'язана з тим, що більшість його солей при нагріванні стають червоними.



На схемі наведені перетворення елемента **X**. Якщо спалити **X** у кисні, то в основному утворюється вищий оксид **A** оранжево-жовтого кольору, який у промисловості використовується як каталізатор різноманітних процесів окиснення. При обережному відновленні **A** воднем утворюється інший оксид **B** синього кольору ($w(X)=61.45\%$), який проявляє амфотерні властивості. З KOH **B** реагує з утворенням бурої солі **D** ($w(X)=47.89\%$). З сульфатною кислотою **B** реагує з утворенням солі, яка з розчину виділяється у вигляді синього кристалогідрату **C** ($w(X)=20.16\%$; $w(H_2O)=35.57\%$). Речовина **C** також може бути отримана реакцією **A** з H_2SO_4 і $H_2C_2O_4$. При додаванні до **C** водного розчину аміаку випадає осад **E**. Відновлюючи **A** оксидом карбону (II) можна отримати чорний оксид **F**. При сплавленні **F** і **A** без доступу кисню можна отримати **B**. При сплавленні **A** або **F** з **X** отримують інший оксид **G** чорного кольору. Речовина **F** реагує з HCl з утворенням зеленого кристалогідрату **I** ($w(X)=19.19\%$; $w(H_2O)=40.69\%$). При реакції **G** з HCl також утворюється фіолетовий кристалогідрат **H** ($w(X)=22.17\%$; $w(H_2O)=46.96\%$), який при стоянні переходить в **I**.

4.1 **Розшифруйте** схему перетворень, відповідь підтвердіть розрахунками. **Напишіть** рівняння всіх реакцій, що згадувались у умові задачі.

<i>X</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>

4.2 **Зобразіть** просторову будову молекул **C, G, H**.

<i>C</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
----------	----------	----------

4.3 Сполука **F** реагує з гідросульфатом калію з утворенням подвійної солі **J** ($w(X)=7,59\%$; $w(H_2O)=32,14\%$). **Визначте** формулу **J**. Наведіть тривіальну назву цього типу подвійних солей.

--

Задача 5. Розчинність солей

При 25°C розчинність AgCl у воді становить $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, розчинність AgBr – $7,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

5.1 **Розрахуйте** добутки розчинності $K_{so}(\text{AgCl})$ і $K_{so}(\text{AgBr})$.

У дистильовану воду одночасно внесли тверді AgCl і AgBr .

5.2 **Розрахуйте** розчинність цих солей за таких умов.

У розчин NaCl з концентрацією 10^{-2} моль/л одночасно внесли тверді AgCl і AgBr .

5.3 **Розрахуйте** розчинність AgBr у цьому розчині та **оцініть** зміну концентрації хлорид-іонів у розчині порівняно з початковою.

5.4 Використовуючи принцип Ле-Шательє **поясніть** вплив введення NaCl у розчин на розчинність AgBr . Утворенням у розчині комплексів Ag^+ з іонами Cl^- і Br^- знехуйте. Вважайте, що об'єм розчину не змінюється.

5.5 **Розрахуйте** розчинність солей AgCl і AgBr у 0,1 М розчині амоніаку. $\beta_2 = 1,6 \cdot 10^7$. **Зробіть** необхідні припущення. **Яка** розмірність константи β_2 ?

Задача 6. Електроліз

Для електролітичної очистки металу **X**, забрудненого домішками двох металів **Y** і **Z**, пластину масою 100.0 г помістили в електроліт, що містить сірчану кислоту, та пропустили струм силою 16.0 А протягом 5 годин 11 хвилин 35 секунд до повного розчинення пластини. При цьому на катоді виділилося 98.5 г металу **X**, а в осад випало 0,6 г металу **Y**.

6.1 Встановіть метал **X**, відповідь підтвердіть розрахунками.

--

Для визначення металу **Y** осад цього металу розчинили у соляній кислоті у присутності хлору. Після видалення залишків кислоти та вільного хлору шляхом багатократного випаровування реакційної суміші вдалося виділити 0.878 г сполуки **A**. Зразок **A** поділили на 2 частини. Нагрівання першої частини сполуки **A** на повітрі веде до поступового розкладу, кінцевим продуктом розкладу є метал **Y** (з 0.439 г **A** можна отримати 0.21 г **Y**). У той же час нагрівання другої частини сполуки **A** у тоці хлору веде до утворення твердої речовини **B** (з 0.439 г сполуки **A** можна отримати 0.323 г **B**). Відомо, що взаємодія розчину **A** з хлоридом заліза(II) у присутності соляної кислоти веде до утворення забарвленого колоїдного розчину металу **Y**, причому забарвлення розчину залежить від співвідношення реагентів.

6.2 Визначте метал **Y**, сполуки **A** та **B**. **Наведіть** рівняння вказаних реакцій. **Яка будова** аніону у сполуці **A** та молекули сполуки **B**?

Y	A	B
Будова аніону A		Будова B

6.3 Які елементи другого та третього періоду можуть утворювати бінарні сполуки з хлором з таким же співвідношенням елементів як і у сполуці **Б. Зобразіть** будову цих сполук.

6.4 Встановіть метал **Z**, якщо додавання до електроліту (після електролізу) великого надлишку сульфідру натрію призвело до утворення 1.341 г білого осаду. **Запишіть** рівняння реакцій, які пройшли в експерименті з утворення цього осаду.

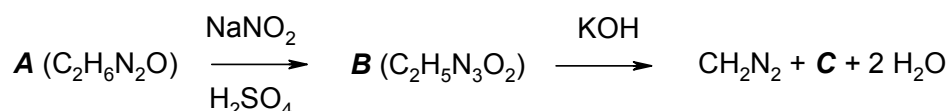
10 клас. 2 тур.

Задача 1. «Карбени»

Карбени - нейтральні речовини з двокоординованим атомом карбону, що має секстет електронів на зовнішньому рівні. Завдяки незаповненому зовнішньому рівню карбени, як правило, короткоживучі та реакційно здатні частинки. Найпростіший карбен CH_2 , який ще називають метиленом, можна легко згенерувати термічним або фотохімічним розкладом діазометану CH_2N_2 , який було відкрито німецьким хіміком Гансом фон Пекменом у 1894 році.

1.1 Наведіть всі можливі структури Льюїса для діазометану.

Поштовхом в вивченні хімії діазометану була розробка препаративного метода його отримання, що наведений на схемі нижче. Це було зроблено іншим німецьким хіміком Фріцем Георгом Арндтом у 1930 році.



1.2 Розшифруйте схему перетворень, якщо відомо:

- ✓ сполука **A** у своєму складі має три протони, що здатні обмінюватись з дейтероводою при записі ПМР спектра, а ті протони, що не обмінюються у спектрі, проявляються одним синглетом;
- ✓ сполука **C** містить 17,27% азоту;

A	B	C

Карбени можуть існувати у двох формах - синглетній та триплетній (синглетна форма має спарені електрони, а триплетна є бірадикалом). При фотолізі діазометану спочатку утворюється частинка у стані X_1 , яка потім за рахунок зіткнень з молекулами азоту та діазометану «губить» 42 кДж / моль енергії і переходить у стан X_2 . Крім того, спектральними методами у газовій фазі було встановлено, що кут Н-С-Н у X_1 становить 102° , а у X_2 140° відповідно.

1.3 Вкажіть мультиплетність та гібридизацію метилену у станах X_1 та X_2

Стан	Мультиплетність	Гібридизація
X_1		
X_2		

У 1956 році видатний американський хімік Вільям фон Еггерс Дерінг експериментально довів, що метилен у стані X_1 настільки реакційно здатний, що може реагувати з алканами з вклиненням по С-Н зв'язку. Крім того, метилен у стані X_1 є найбільш неселективною реакційною часткою у органічній хімії, що призводить до статистичного розподілу продуктів реакції (швидкість вклинення метилену залежить лише від кількості С-Н зв'язків, а не від їх типу).

1.4 Оцініть приблизний склад суміші, що утвориться при дії на *n*-пентан продукту фотолізу діазометана в мольному співвідношенні 1:1 (утворились лише C₆ – вуглеводні).

У тому ж 1956 році інший видатний американський хімік Роберт Вудворд продемонстрував інший тип реакційної здатності метилену у станах X₁ та X₂. Виявилося, що у метилен у стані X₁ стереосетективно реагує з *цис*- та *транс*-буненом-2 з утворенням циклопропанів Y₁ та Y₂ відповідно, в той час як метилен у стані X₂ в обох випадках давав суміш Y₁ та Y₂.

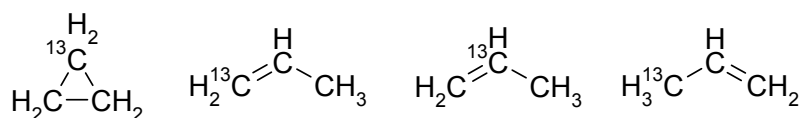
1.5 Наведіть структури Y₁ та Y₂.

Y ₁	Y ₂
----------------	----------------

1.6 Оберіть вірне пояснення селективності реакції метилену у стані X₁ з алкенами

- Реакція перебігає з синхронним утворенням двох зв'язків
- Реакція перебігає з послідовним утворенням зв'язків, але утворення другого зв'язку відбувається настільки швидко, що у проміжних частинах не встигає відбутись обертання
- Селективність пояснюється напруженістю циклопропанового циклу.

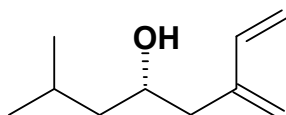
У 1995 році вже відомий Вам Вільям фон Еггерс Дерінг за допомогою ¹³C міченого діазометану довів оберненість гомолітичного розриву зв'язку C-C у циклопропані на прикладі фотолітичної реакції ¹³CH₂N₂ з етиленом у газовій фазі. В результаті цієї реакції була отримана суміш продуктів, що наведена нижче:



1.7 Наведіть механізм реакції, що провів Дерінг

Задача 2. «Агрегаційний феромон»

У 1966 році у Каліфорнії було виділено і охарактеризовано сполуку, яка є феромоном відомого шкідника дерев – жука-короїда. Ця сполука отримала назву **(S)-Ipsenol**. Важливість цього відкриття підтверджується тим, що результати цього дослідження були опубліковані у найпрестижнішому науковому журналі Science. Річ в тім, що розуміння мови «хімічної комунікації» комах відкриває великі перспективи для сільського господарства як у збільшенні продуктивності корисних комах, так і у боротьбі зі шкідниками. Звісно, екстракція з комах є важкою, довгою та клопітною роботою, тому синтез феромонів є привабливою альтернативою для їх отримання з метою подальшого вивчення і використання.



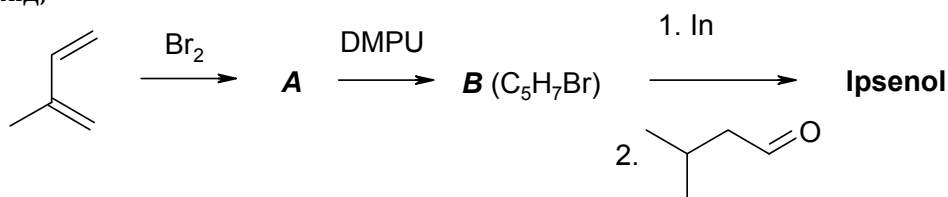
(S)-Ipsenol



Жук короїд

У 2003 році хіміки з Бразилії розробили ефективний метод синтезу цього феромону виходячи з промислового ізопрену. Розшифруйте цю схему якщо відомо:

- ✓ - сполука **A** утворюється в умовах термодинамічного контролю;
- ✓ - DMPU це 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагідропіримідон
- ✓ - Реакція з індієм є аналогом реакції реактивів Гріньяру, тільки дає вищу селективність та вихід;



2.1 Наведіть структури **A** та **B**.

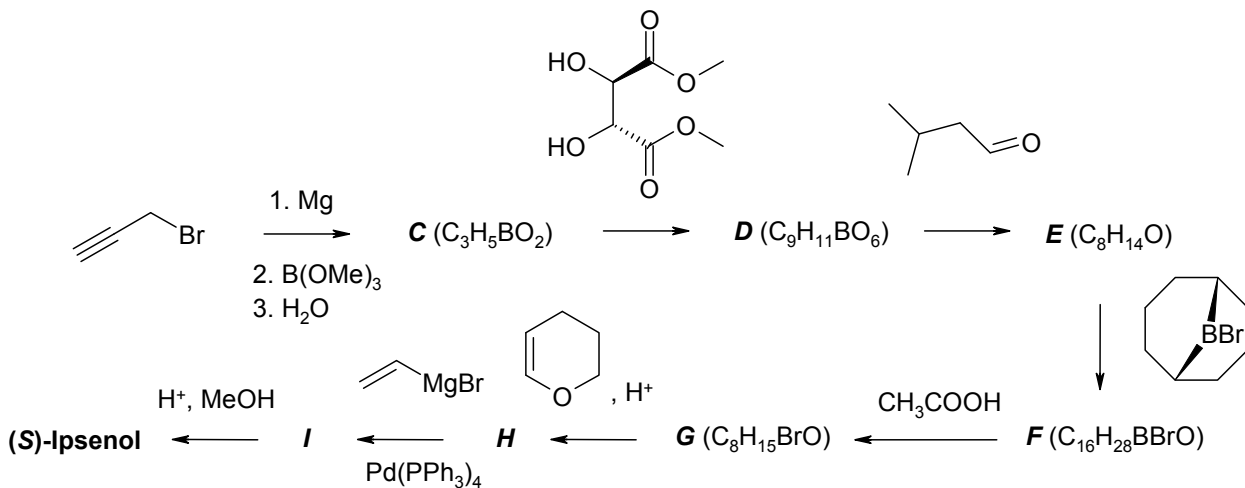
A	B
----------	----------

2.2 Однак, не дивлячись на привабливість метода, останній має суттєвий недолік. Оберіть цей недолік з наданих варіантів.

- Індію є дуже дорогим металом

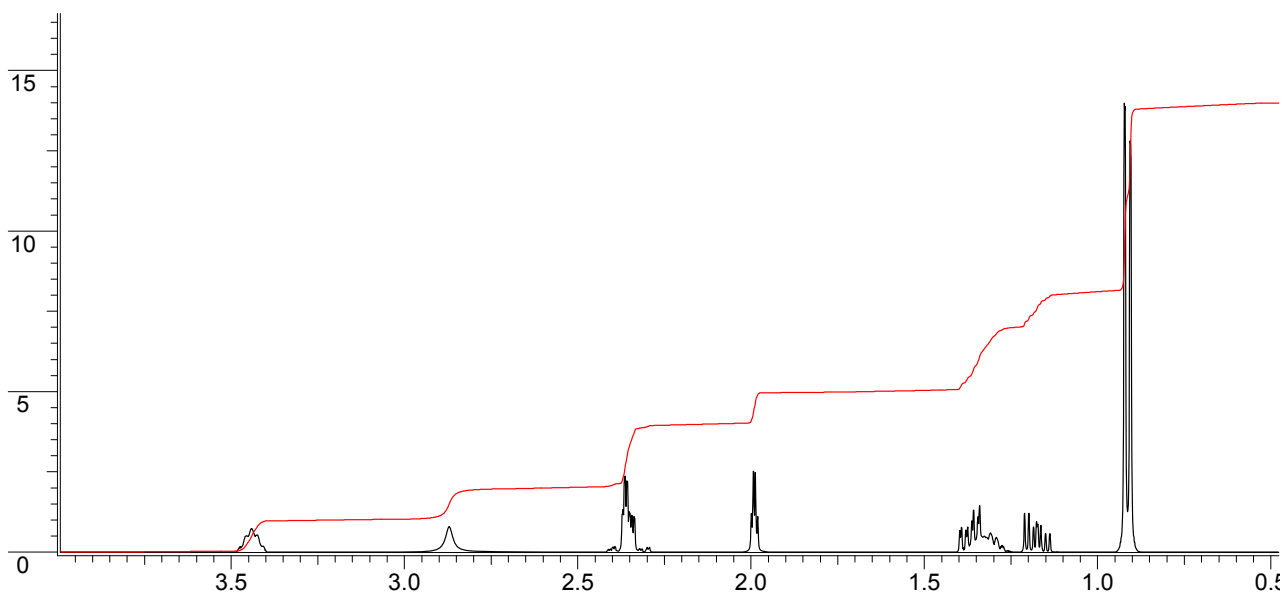
- Послідовність стадій дає високі виходи на малих кількостях вихідних речовин, а при їх збільшенні виходи різко падають
- Послідовність стадій дає рацемат, а біологічно активний лише один енантіомер.

Нижче наведено альтернативний підхід, який не має головного недоліку першого і був розроблений японськими вченими.

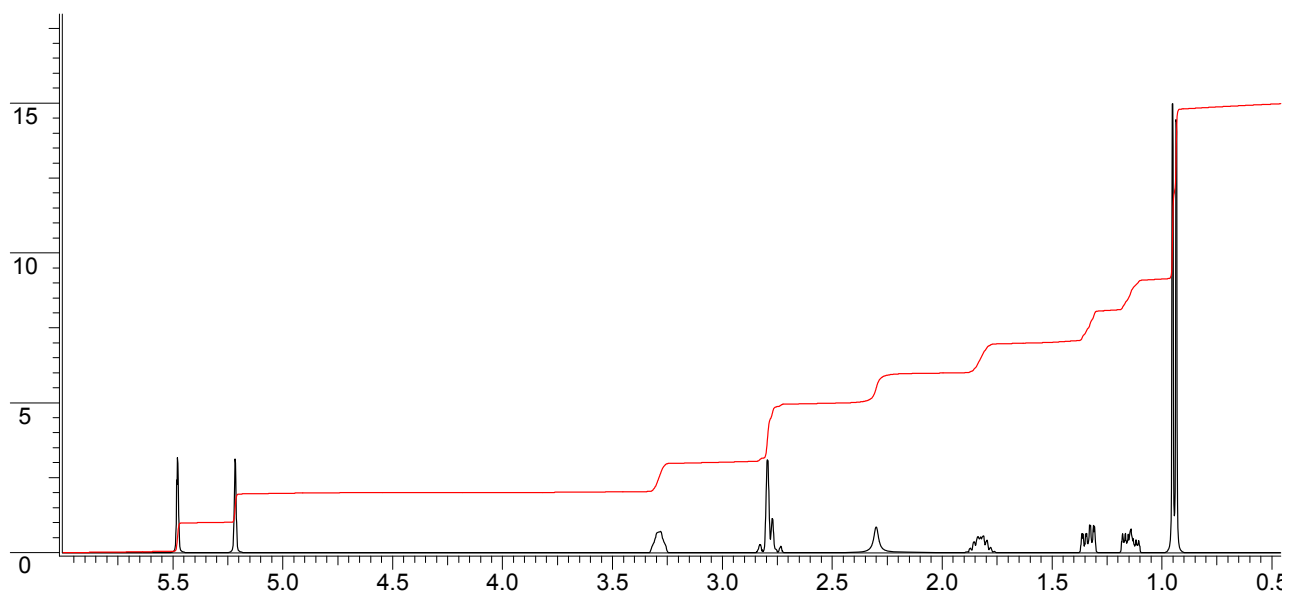


2.3 Розшифруйте цю схему якщо відомо:

- ✓ - сполука **C** у ПМР спектрі має 4 сигнали, один з яких інтенсивністю в 2 протони швидко обмінюється з D_2O ;
- ✓ - сполука **E** містить фрагмент термінального алкіну
- ✓ - відомі ПМР спектри сполук **E** та **G** (див. нижче)



1H ЯМР спектр сполуки **E** ($CDCl_3$, 400 MHz), сигнал при 2.8 м.ч обмінюється з водою



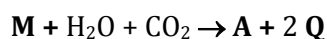
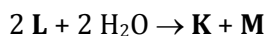
^1H ЯМР спектр сполуки **G** (CDCl_3 , 400 MHz), сигнал при 2.3 м.ч обмінюється з водою

C	D	E
F	G	H
I		

Задача 3. Добрива

Природний мінерал **A** розкладається при 1000°C , причому 44% вихідного матеріалу переходить в газуватий продукт **B** (густина за н.у 1,94 г/л). У залишку ідентифікується твердий продукт **D**, що реагує з вуглецем при високій температурі даючи інший твердий продукт **E** та газ **G** (ізоелектронний до CN^-). Продукт **E** легко реагує з водою з утворенням легкозаймистого газу **J** та сполуки **K**, що проявляє властивості основи. Також можливо ввести **E** у реакцію з нітрогеном при $1000 - 1100^\circ\text{C}$ (реакція екзотермічна). Окрім елементарного карбону утворюється реакційно здатна сполука **L**, що містить 14,99% карбону та 34,97% нітрогену.

Гідроліз **L** дає сполуку **K** та інтермедіат **M**, який надалі реагує з CO_2 та водою з утворенням **A** та твердого **Q**.



Можливі два ізомери **Q**, один з яких симетричний. Але реально існує лише несиметричний, що має в ІЧ-спектрі характерні смуги поглинання при 2220 та 2260 cm^{-1} . Сполуку **Q** використовують для синтезу добрив. Її гідроліз веде до сполуки **R**. Сама по собі **R** теж використовується як добриво. У 1828 році Велер синтезував цю сполуку при нагріванні солі **T**. Гідроліз **R** дає можливість отримати сполуки **B** та **X** (характерний різкий запах). Інший спосіб отримати сполуку **Q** – реакція між псевдоінтергалогеном **Z** та сполукою **X**. Як побічний продукт утворюється хлороводень.

3.1 Визначте зашифровані сполуки **A – Z**.

A	B	D	E
G	J	K	L
M	Q	R	T
X	Z		

3.2 Зобразіть можливі структури Льюїса для сполуки **Q** та визначте реально існуючий ізомер.

--

3.3 Наведіть рівняння згаданих хімічних реакцій.

--	--

Сполука **E** має структуру типу NaCl , де катіони займають позиції хлорид іонів у кристалічній ґратці, а аніони, що входять до складу **E**, займають октаедричні пустоти. Густина **E** становить $2,22 \text{ г/см}^3$.

3.4 Розрахуйте відстань між двома катіонами в **E**.

--

Задача 4. Смертоносне масло

Під час Другої Світової війни вояки одного з підрозділів вермахту знайшли металеву діжку без напису з олієподібною густою рідиною. Помилково прийнявши її за оліфу, вони «пофарбували» нею дерев'яні стіни і стелю в казармі і того самого дня розмістились у цьому приміщенні на ніч. До ранку 21 гітлерівець помер, а решта дістали психічні розлади...

Насправді ж у діжці була ніяка не оліфа, як ви вже здогадалися, а речовина **A**. Її отримують при взаємодії легкокиплячої та легкозаймистої рідини **B** (часто використовується як речовина місцевої дії для короткочасного знеболення шкірних покривів) зі сплавом двох металів **M1** і **M2** (10% за масою). При взаємодії 10 г сплаву з надлишком води виділилося 487,2 мл водню (н.у.). Твердий залишок, що не розчинився, розчинили у надлишку розведеної нітратної кислоти. В результаті виділилося 648,65 мл (н.у.) безбарвного газу **B**, що швидко буріє на повітрі. А речовина **B** містить 54,94% Хлору за масою. Молекула **A** має тетраедричну симетрію.

4.1 Розшифруйте згадані речовини. Для сплаву вказіть мольні частки металів. Відповідь підтвердіть розрахунками.

A	B	B	M1
M2	x(M1) = _____ %	x(M2) = _____ %	

4.2 **Напишіть** рівняння згаданих в умові реакцій, в т.ч. окиснення газу В на повітрі.

--	--

4.3 **Чому** на першому кроці аналізу складу сплаву бажано використовувати помітний надлишок води та, бажано, за кімнатної температури? Відповідь **підтвердіть** рівнянням(-и) реакції(-й) та логічними міркуваннями.

--

Гранично допустима концентрація речовини А у повітрі складає 0,005 мг/м³. Нехай солдати вермахту ночували на складі взимку і температура у ньому була 10°C і підтримувалась постійною протягом ночі.

4.4 **Перевірте**, чи дійсно вміст отрути у повітрі перевищив ГДК. Довідкові дані:
 $\Delta H^0_{\text{випаровування}}(\text{A}) = 31,06 \text{ кДж/моль}$, $T_{\text{кип}}(\text{A}) = 80^\circ\text{C}$ (за атмосферного тиску).

Якщо Вам не вдалося розшифрувати речовину А, то прийміть її молярну масу за 430 г/моль

--

4.5 **Поясніть**, чому раніше речовина А використовувалась, як антидетонаційна домішка до бензину (відповідь аргументуйте рівнянням(-и) реакції(-й)). Підказка: детонація бензину - вільнорадикальний процес.

--

Задача 5. Бром

Бром є високотоксичною речовиною і являє собою небезпеку в зв'язку з його високою леткістю. При нормальному атмосферному тиску температура його кипіння є 59,2 °С. Але навіть при 9,3 °С тиск його насиченої пари складає $1,333 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

5.1 За наведеними даними **розрахуйте** теплоту випаровування броду $\Delta H^0_{\text{випаровування}}$ у кДж/моль.

--

Бром має високу реакційну здатність по відношенню до багатьох сполук. Багато реакцій елементарного броду перебігають за вільно-радикальним механізмом і відбуваються за участю атомів броду. Такій поведінці сприяє мала енергія дисоціації молекули броду, що дорівнює 192,9 кДж/моль. Для реакції $Br_2 \rightarrow 2Br$ стандартна зміна ентропії $\Delta S^0_{дис} = 104,5$ Дж/моль*К. В той же час, навіть невеликої концентрації вільних радикалів достатньо для початку ланцюгової реакції.

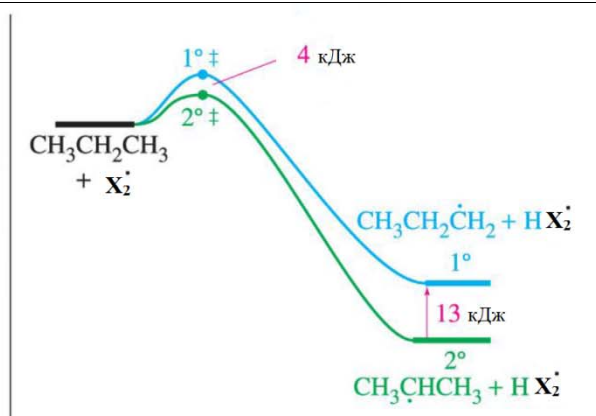
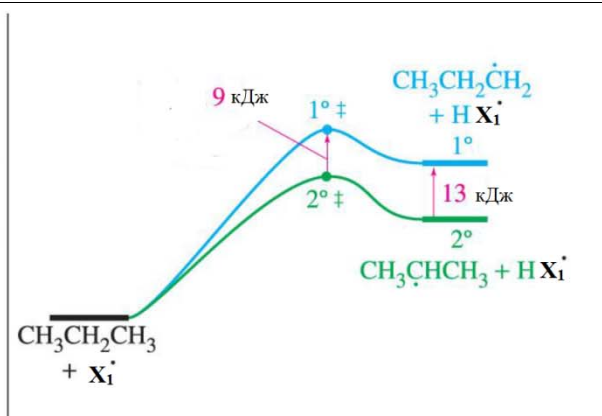
5.2 **Визначте** число атомів броду, що містяться у посудині об'ємом 1,00 л з парами молекулярного броду при температурі кипіння та нормальному тиску. **Розрахуйте** процентний вміст атомарного броду у парі.

5.3 **Розрахуйте** температуру, при якій концентрація атомів броду у парі складе $10^{-6}\%$ від концентрації молекулярного броду. Визначте загальний тиск та число атомів у таких умовах. Критична температура броду 311°C . При розрахунках вважайте пари броду ідеальним газом. Температурною залежністю ентальпії та ентропії знехтуйте.

Нижче наведені енергії дисоціації СН-зв'язків у пропані та енергії дисоціації зв'язків НСl, НВr та Cl₂:

Процес	$\Delta H^0_{\text{дис}}$ кДж / моль
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}\cdot$	410
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} + \text{H}\cdot$	397
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot$	430
$\text{HBr} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Br}\cdot$	368
$\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot$	193
$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$	242

5.4 а) Базуючись на цих даних **співвіднесіть** два порівняльних енергетичних профілю реакцій радикального галогенування пропану, відповідь **підтвердіть** розрахунком.



X1 = _____

X2 = _____

5.46 **Заповніть** таблицю на відповідність твердженням щодо радикального галогенування алканів (вірне «+», невірне «-»).

	Хлорування	Бромування
Перехідний стан за структурою подібний до продуктів		
Перехідний стан за структурою подібний до вихідних сполук		
Висока регіоселективність		
Низька регіоселективність		

Задача 6. Кінетика

Реакція окиснення оксиду азоту киснем: $2 \text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{г})$ може описуватись наступним кінетичним рівнянням:

$$v = k c(\text{NO})^2 \cdot c(\text{O}_2)$$

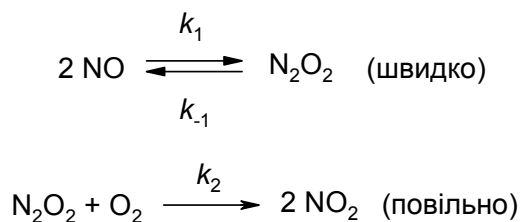
6.1 **Як змінюється** швидкість реакції зі зміною концентрації, **заповніть** таблицю.

#	Зміна концентрації	Зміна швидкості
1	$c(\text{O}_2)$ збільшилась у 4 рази	
2	$c(\text{NO})$ збільшилась у 4 рази	
3	$c(\text{NO})$ зменшилась у 2 рази	
4	$c(\text{O}_2)$ зменшилась у 2 рази а $c(\text{NO})$ збільшилась у 4 рази	
5	$c(\text{NO})$ зменшилась у 2 рази а $c(\text{O}_2)$ збільшилась у 4 рази	

Початкова швидкість вищезгаданої реакції не змінюється у випадку коли температура збільшується з 460°C до 600°C, а концентрації обох реагентів зменшуються вдвічі.

6.2 **Розрахуйте** енергію активації реакції.

Вищезгадана реакція у газовій фазі перебігає за наступним механізмом



6.3 **Виведіть** рівняння швидкості реакції що відповідає наведеному механізму і має вигляд:

$$\text{Швидкість утворення NO}_2 = \frac{dc(\text{NO}_2)}{2dt} = k_{obs} c^a(\text{NO}) \cdot c^b(\text{O}_2) \cdot c^c(\text{NO}_2),$$

де k_{obs} виражена через k_1 , k_{-1} та k_2 .

6.6 Виходячи з цих даних **розрахуйте** K з. Для зручності значення лінеаризованих (або інших) величин можете записувати у вільних комірках таблиці.

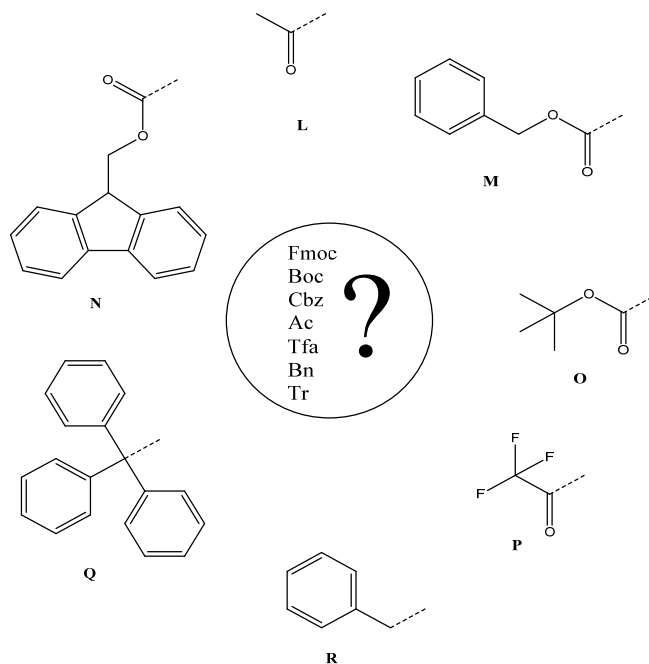
--

11 клас. 1 тур.

Задача 1. Захисні групи

Захисна група за визначенням це функціональна група, яка вводиться у молекулу хімічної сполуки для забезпечення регіо- та хемоселективності проведення певної хімічної реакції.

На малюнку наведено сім найпоширеніших захисних груп, що використовуються в органічному синтезі. Це карбоксибензильна (бензилоксикарбонільна), *трет*-бутилоксикарбонільна, флуоренілметилоксикарбонільна, трифенілметильна (тритьна), трифторацетильна, бензильна та ацетильна захисні групи.



1.1 Співвіднесіть структурні формули (L – R), скорочені (в центрі кола) та повні назви для цих захисних груп.

Повна назва	Скорочена назва	Структурна формула
карбоксибензильна (бензилоксикарбонільна)		
<i>трет</i> -бутилоксикарбонільна		
флуоренілметилоксикарбонільна		
трифенілметильна (тритьна)		
трифторацетильна		
бензильна		
ацетильна		

Важливою властивістю захисної групи є її здатність утворюватися («ставитися») та бути стабільною в певних умовах, але легко відщеплюватися («зніматися») за інших умов. Так, відомо що бензильна група легко знімається за допомогою каталітичного гідрування; всі групи, що містять *трет*-бутильну групу, нестабільні в кислому середовищі; а ацетильна група настільки стабільна, що може бути прогідролізована кислотою чи лугом лише в жорстких умовах.

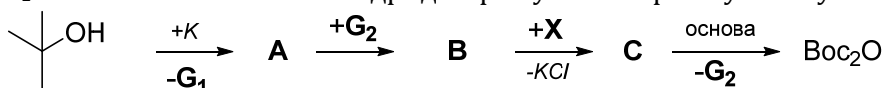
1.2 Заповніть пропуски в таблиці найбільш поширених в органічному синтезі захисних груп для аміногрупи та умов за яких вони стабільні.

Назва	Захисна група стабільна за наступних умов					
	Водн. р-н, pH < 1		Водн. р-н, pH > 14		H ₂ , Pd/C	C- нуклеофіли (RMgX)
	20 °C	100 °C	20 °C	100 °C		
Fmoc	+					-
Boc	-		+	-		-
Cbz	+					-
Ac	+					-
Tfa	+					-
Bn		+			-	
Tr			+	+		

У промисловості більшість реагентів для постановки оксикарбонільних захисних груп синтезується з відповідних спиртів та дуже токсичної сполуки X.

1.3 Запишіть на прикладі Fmoc-Cl рівняння реакції спирту з X.

Для постановки Boc-групи використовується реакція не відповідного хлориду, а ангідриду - Boc₂O - з аміном. А сам ангідрид отримують з трет-бутанолу за наступною схемою:



Відомо, що K та KCl - це калій та калій хлорид, G₁ та G₂ - неорганічні гази. Ніяких інших продуктів чи реагентів, окрім зазначених на схемі, не використовується.

1.4 Знайдіть речовини A, B, C, G₁, G₂, X.

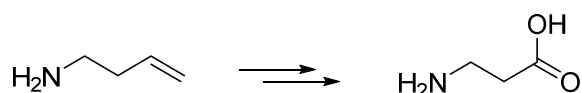
A	B	C	G ₁	G ₂	X

Постановка захисту зазвичай відбувається в результаті реакції аміну та відповідного реагенту (наприклад, Fmoc-Cl або Boc₂O) в присутності слабкої основи (наприклад, триетиламіну) для зв'язування утвореної кислоти.

1.5 Наведіть для кожної захисної групи приклад постановки захисту.

--	--

1.6 **Запропонуйте** методику (у декілька стадій) зображеного на схемі перетворення. **Яку** захисну групу потрібно використати? **Зазначте** рН середовища, в якому відбуваються реакції.



Задача 2. Трохи кінетики

Перебіг реакції окиснення ацетоїну ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) киснем повітря в кислому середовищі у присутності фероцену можна контролювати за поглинанням кисню (за сталого значення тиску кисню 1 атм і температури 35°C). Дані, отримані в одному з експериментів, наведені в таблиці (вказано об'єм кисню, який поглинувся).

Час, год	5	8	12	18	22
$V(\text{O}_2)$, мл	150	244	365	550	660

2.1 **Наведіть** реакцію окиснення ацетоїну, якщо на 1 моль ацетоїну витрачається 0,5 моль кисню, а сполука, що утворюється, має лише 1 синглет в спектрі ПМР.

2.2 **Розрахуйте** порядок реакції окиснення ацетоїну, якщо концентрація ацетоїну в момент часу $t = 22$ години становить $0,1578 \text{ M}$, а об'єм реакційної суміші становить 1000 мл . Запишіть кінетичне рівняння реакції.

2.3 **Які** параметри експерименту не можна змінювати, щоб чисельне значення k залишилося без змін? Відповідь аргументуйте.

2.4 **Поясніть** роль фероцену в окисненні ацетоїну, враховуючи, що аналогічна реакція без фероцену проходить приблизно у 100 разів повільніше.

Задача 3. Привіт від Ван Гога

Детальний рентгеноструктурний аналіз однієї з картин серії «Пшеничні поля» (кінець XIX ст.) Вінсента Ван Гога допоміг встановити механізм поступового знебарвлення картин, що містять пігмент **X** червоного кольору (латинська назва – *мініум*). Відомо, що **X** також часто містить домішки *глету*. В залежності від умов зберігання картини, створені на основі **X**, набувають чорного (пояснюється утворенням мінералів *платтнеріту* чи *галеніту*) або ж білого забарвлення. Білий колір звичайно асоціюється з утворенням *англезиту* або *гідроцеруситу* чи *церуситу*. Проте найсучасніші виміри показали, що перетворення **X** на згадані церусити відбувається поступово, шляхом утворення інтермедіату (дуже рідкісної сполуки *пльомбонакрит*). Відомо, що усі описані сполуки містять крім кисню один спільний елемент **Y**. Масовий вміст **Y** у сполуках, відмічених курсивом, складає 68,34%, 77,54%, 80,14%, 81,83%, 86,6%, 90,67%, 92,83% (зауважте, що числа наведені не в тому порядку, в якому сполуки згадуються в тексті).

3.1 **Встановіть** **X**, **Y**, а також формули семи мінералів (відмічені курсивом), якщо усі перетворення відбуваються на повітрі.

X	Y	<i>глет</i>	<i>платтнерит</i>	<i>галеніт</i>
<i>англезит</i>	<i>гідроцерусит</i>	<i>церусит</i>	<i>плюмбонакрит</i>	

3.2 Яку тривіальну назву має **X**?

3.3 Поясніть поступове перетворення **X** у *церусит*.

3.4 Які з перелічених факторів і як впливають на знебарвлювання картин на основі пігменту **X**:

а) вологість та освітлення приміщення, б) бактеріальна активність, в) підвищений вміст CO₂/SO₂, г) підвищений вміст органічних сполук у повітрі.

Задача 4. Радіохімія

На початку серпня виповнюється 70 років від дня атомного бомбардування Японії. Механізм вибуху тогочасних бомб пов'язаний із двома металічними елементами **X** та **Z**, здатними безпосередньо взаємно перетворюватися. Перший з них входив до складу ядра бомб. В таблиці наведено властивості нуклідів елемента **X**, а також дані про стандартні зразки нуклідів у вигляді водного розчину X(NO₃)₆, які пропонує американський National Institute of Standards and Technology (NIST).

Нуклід X	236	237	238	239	240	241	242	244
T _{1/2}	2,85 р.	45,3 діб	87,7 р.	24100 р.	6540 р.	14,36 р.	3,76·10 ⁵ р.	8,1·10 ⁷ р.
Тип розпаду	α	α	α	α	α	β ⁻	α	α
Об'єм, мл	-	-	5	3	-	5	5	-
Ціна, US \$	-	-	1706	1611	-	1750	1661	-
Активність розчину, Бк/г	-	-	40	40	-	250	25	-

4.1 Вкажіть найдешевший стандартний зразок. **Визначте** елементи **X** та **Z** і **поясніть**, чому саме вказаний зразок є найдешевшим.

4.2. Запишіть рівняння перетворень нуклідів ²³⁹X та ²⁴¹X.

Вперше елемент **X** було виділено у вересні 1942 р. у формі оксиду в Металургійній лабораторії Чикагського університету. В одному з експериментів 4,45 мкг оксиду X_2O_3 розчинили у гарячій сульфатній кислоті; виміряна активність розчину склала 11,2 кБк за α -випромінюванням.

Радіоактивність A пропорційна кількості атомів N елемента, $A=\lambda N$, де стала λ пов'язана із періодом напіврозпаду $T_{1/2}$ таким чином: $\lambda =\ln 2/T_{1/2}$. Радіоактивність вимірюється в беккерелях (Бк), 1 Бк = 1 розпад за секунду.

4.3 Визначте з яким саме нуклідом **X** працювали дослідники.

Свого часу планувалося створити ще один стандартний зразок — еквімолярну суміш ^{239}X та ^{242}X , хоча зараз такого зразку в переліку немає.

4.4 Визначте питому активність такого зразка у формі $X(NO_3)_6$ в Бк/г. Як ви гадаєте, **чому** цей зразок не було прийнято?



На фотографії наведено кільце з металу **X** (чистота 99,96%) масою 5,3 кг. Візьміть за оцінку його розмірів внутрішній діаметр 10 см, товщину стінки 1,0 см та висоту 7,7 см. Цього металу достатньо для виготовлення ядра бомби.

4.5 Що відбудеться при спробі розтопити цей метал? Чому цей процес не відбувається, коли метал сформовано у вигляді кільця?

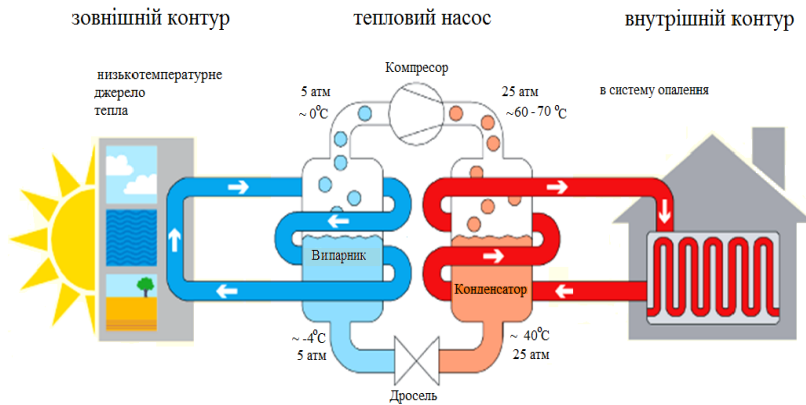
4.6. Оцініть густину металу.

4.7. Обчисліть, скільки атомів металу припадає на 1 елементарну комірку (примітивна моноклінна), якщо вона має об'єм 0,3199 нм³.

4.8. Запишіть формулу сполуки елемента **Z**, у складі якої з водного розчину здатні осаджуватися катіони натрію та наведіть рівняння відповідної реакції.

Довідковий матеріал: об'єм циліндра $V=\pi R^2h$, де R – радіус, h – висота.

Задача 5. Тепловий насос



Теплові насоси на даний час визнані найефективнішим методом опалення приміщень. Вони характеризуються дуже високими коефіцієнтами перетворення витраченої електричної енергії в теплову порівняно з традиційними електричними та газовими котлами. Такі країни, як Швеція і Японія, на теперішній час більше половини теплової енергії виробляють за допомогою теплових насосів.

Тепловий насос – це прилад, який відбирає теплоту від низькотемпературного джерела теплоти (повітря, ґрунт, підземні води тощо) і передає теплоту теплоносію з вищою температурою (теплоносій йде в систему опалення будинку). Процес відбувається циклічно.

На початку циклу рідкий холодоагент (фреон) у випарнику знаходиться при температурі дещо нижчій, ніж температура зовнішнього низькотемпературного джерела теплоти (наприклад води, що циркулює в теплообміннику і має температуру підземного ґрунту, тобто $\sim 7^\circ\text{C}$). Тож, за рахунок передачі тепла від води фреон може випаровуватися. У вигляді пари фреон подається в компресор, який адіабатично стискає пару до високого тиску, при цьому пара розігрівається. Далі стиснена розігріта пара фреону приводиться в контакт з теплоносієм системи опалення, при цьому поступово охолоджується і конденсується. Надалі рідкий фреон, що знаходиться в стиснутому стані пропускається через вузьку трубку (дросель), при цьому тиск падає до початкового, а рідина сильно охолоджується (температура також падає до вихідної), цей етап самочинний, енергія в ньому не витрачається. Після цього цикл повторюється спочатку. Основне джерело витрат техногенної енергії в такому циклі – робота компресора, що стискає фреон.

Вам пропонується зробити деякі розрахунки для насосу, що працює на фреоні R22, тобто сполуці CHF_2Cl . Фреон R22 має температуру кипіння -41°C , теплоту випаровування $21,20 \text{ кДж/моль}$, та теплоємність при сталому тиску $55,86 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$. В першому наближенні вважайте пару фреону ідеальним газом.

Довідковий матеріал:

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса:
$$\ln p_{\text{нас}} = -\frac{\Delta_v H}{RT} + \text{const};$$

Рівняння оборотного адіабатичного процесу:
$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \text{ або } T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}; \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Співвідношення Майєра:
$$c_p = c_v + R$$

Робота ідеального газу в адіабатичному процесі в:
$$W = \Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$$

5.1 Розрахуйте температуру кипіння R22 при тисках 5 атм та 25 атм.

5.2 **Яку** кількість теплоти треба відібрати у води з температурою 7°C, щоб випарувати 1 моль R22 при тиску 5 атм? **Чи достатню** температуру має для цього вода, що циркулює в зовнішньому контурі?

5.3 Користуючись рівнянням оборотного адіабатичного процесу, **розрахуйте** яку температуру прийме пара фреону з вихідною температурою 0°C, якщо її адіабатично стиснути від тиску 5 атм до тиску 25 атм?

5.4 **Оцініть**, яку роботу виконує компресор, адіабатично стискаючи 1 моль фреону від 5 до 25 атм.

5.5 **Оцініть**, яку кількість теплоти отримає система опалення від охолодження та конденсації 1 моль стиснутої до 25 атм пари фреону R22.

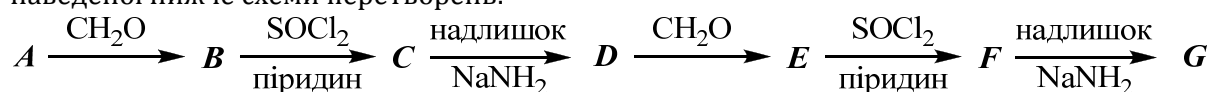
5.6 **Оцініть** коефіцієнт перетворення електричної енергії в теплову ($K_{\text{перетв}} = \frac{\text{кількість отриманої теплоти}}{\text{кількість витраченої електроенергії}}$), вважаючи, що основна частка електрики витрачається на роботу компресора (нехтуючи витратами енергії на роботу циркуляційних насосів, що прокачують теплоносії в зовнішньому і внутрішньому контурах, а також можливими втратами енергії при роботі електричного обладнання; внаслідок недосконалої теплоізоляції; внаслідок особливостей устрою теплообмінників тощо). Чи не порушує робота теплового насосу перший закон термодинаміки?

5.7 Монреальським протоколом, що почав діяти з 1989 року, заборонено промисловий випуск низки хлор- та бромвмісних фреонів і обмежено використання R22, а з 2010 року фреон R22 заборонений для промислового випуску в США та країнах Європи. Для роботи холодильного обладнання, теплових насосів тощо були розроблені інші фреони, що не містять атомів хлору та броду. **Чому?** Відповідь **підтвердіть** відповідними рівняннями реакцій.

--

Задача 6. Interstellar

Бінарні сполуки **A**, **D** та **G** мають однаковий якісний елементний склад і є учасниками наведеної нижче схеми перетворень:



При обробці **G** розчином NH_4Cl при -70°C утворюється вуглеводень **H**, що самодовільно вибухає при нагріванні до кімнатної температури. При реакції **G** із надлишком CH_3I утворюється вуглеводень **I** (5,9% гідрогену), що, на відміну від **H**, є напрочуд стійким (так, його точка топлення складає 128°C). Цікаво, що у 2006 році аніон **H** було зафіксовано у міжзоряному просторі.

6.1 Встановіть **A - I**.

Розрахунок формули **I**

Розрахунок формули I		
A	B	C
D	E	F
G	H	I

6.2 Назвіть вказані нижче сполуки за номенклатурою ІЮПАК:

B	C	E
F	H	I

6.3 Якщо повторити послідовність перетворень, описану в умові, достатньо велику кількість разів, можна отримати деякий полімер. **Зобразіть** його елементарну ланку. **Яку назву** має цей полімер?

--	--

Задача 7. Клік хімія. Частина 1

У 1960-х роках німецьким хіміком Ролфом Хьюсеном було відкрито новий клас хімічних реакцій які зараз називають 1,3-диполярним циклоприєднанням або реакціями Хьюсена. Однією з таких реакцій була реакція фенілазиду з фенілацетиленом, яка проводилася нагріванням двох компонентів у киплячому толуені протягом доби з утворенням двох продуктів **X1** та **X2** майже в рівному співвідношенні. Така неселективність реакції відклала її подальше вивчення майже на 40 років.

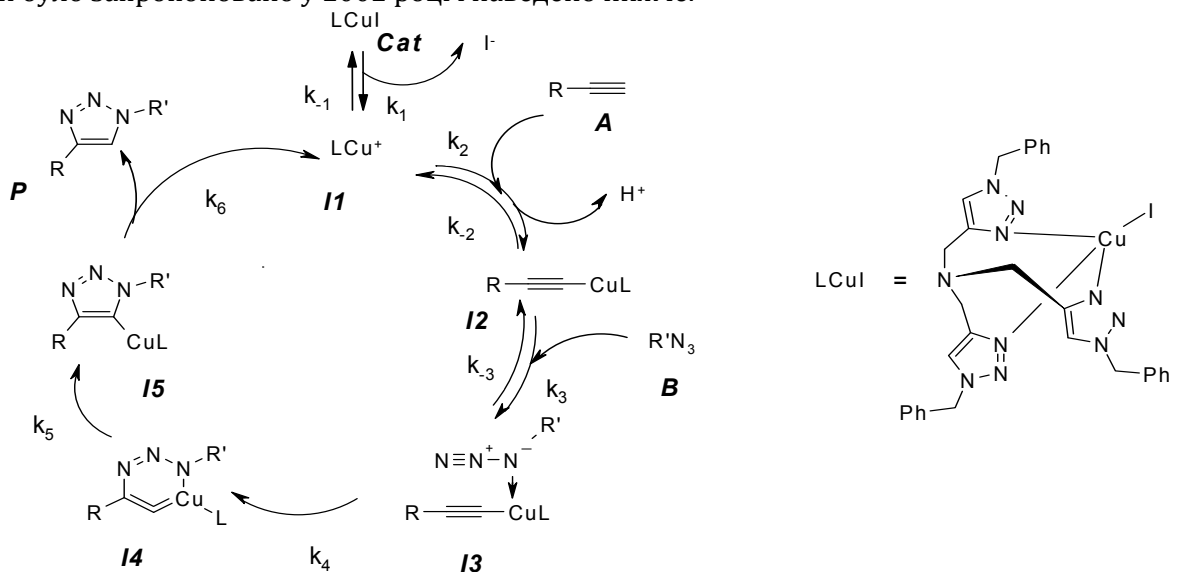
7.1 Наведіть всі можливі структури Льюїса для метил азиду та позначте, яка з них вказує на поведінку азидів як 1,3-диполів.

--

7.2 Наведіть структури сполук **X1** та **X2**

--

Наступним науковим проривом у вивченні цієї реакції було відкриття у 2001 році її регіоселективного варіанту у випадку термінальних алкінів. Це відкриття було зроблено на той час вже нобелівським лауреатом Барі Шарплесом і було основане на каталізі реакції солями міді. Пояснення високої швидкості і селективності реакції можна знайти у механізмі реакції, який було запропоновано у 2002 році і наведено нижче.



7.3.1 Наведіть систему кінетичних рівнянь у квазістаціонарному наближенні, що описує даний каталітичний цикл. Також наведіть рівняння матеріального балансу за каталізатором.

--

7.3.2 **Наведіть** рівняння залежності швидкості реакції від концентрації **A**, **B** та **Cat** у припущенні, що швидкість лімітуючою стадією є перетворення **I3** в **I4**, а рівновага між **Cat**, **I1**, **I2** та **I3** швидко встановлюється.

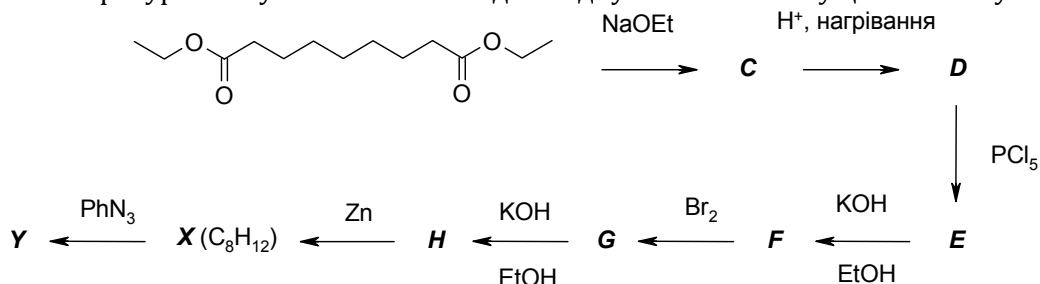
7.3.3 У 2005 році експериментально виміряне рівняння швидкості реакції виявилось таким:

$$dP / dt = kC_A C_B C^2 \text{cat}$$

З **чим** це на Вашу думку **пов'язане** (відмітьте один з запропонованих варіантів):

- у вище запропонованому механізмі є дві швидкості лімітуючі стадії
- вище запропонований механізм невірний, і у реальному механізмі у проміжних інтермедіатах знаходяться два мідних центри
- каталізатор існує у вигляді димеру

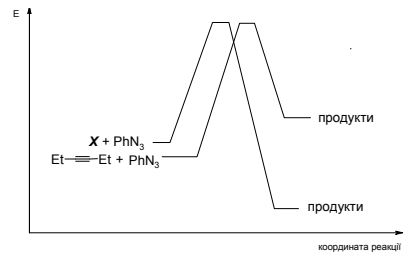
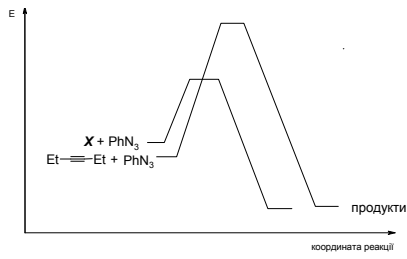
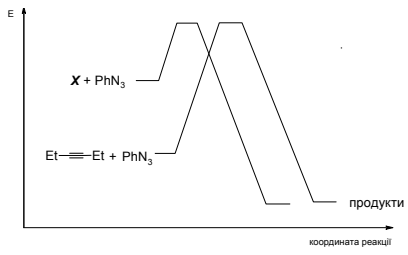
Іншим несподіваним розвитком реакції Хьюсгена було відкриття, зроблене видатним хіміком Віттігом у 1961 році. Тоді було виявлено, що алкін **X** (C_8H_{12}) реагує з фенілазидом при кімнатній температурі з вибухом. Нижче наведено одну зі схем синтезу цього алкіну.



7.4 **Розшифруйте** схему перетворень, якщо відомо, що масова частка хлору у **E** та **H** становить 39,15% та 15,86%, відповідно, а масова частка бром у **H** – 35,74%. Також **наведіть** структуру продукту (**Y**) реакції алкіну **X** з фенілазидом.

C	D	E	F
G	H	X	Y

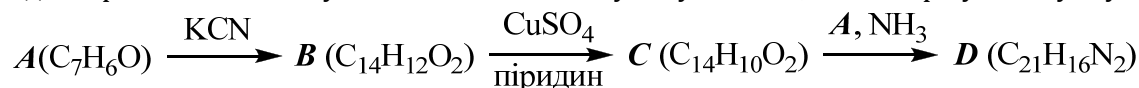
7.5 З трьох наведених порівняльних енергетичних профілів реакцій фенілазиду з гексином-3 та з алкіном **X**, **оберіть** той, що найбільше відповідає даним, описаним у задачі.



11 клас. 2 тур.

Задача 1. Народжені у Львові

У 1872–1914 роках у Львівському університеті (тепер Львівський національний університет імені Івана Франка) працював видатний хімік Броніслав Радзішевський. Його ім'ям було названо дві цілковито різні реакції. Першу з них було описано у 1882 році. Її прикладом є взаємодія карбонільних сполук **A** та **C** з аміаком в сухому етанолі, яка завершує наступну схему:



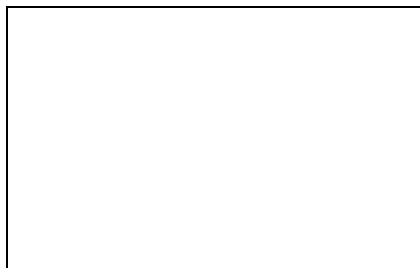
Друга ж реакція була опублікована дещо пізніше – у 1885 році. Вона полягає у взаємодії сполук типу **E** з лужним спиртовим розчином пероксиду водню. У випадку **E** утворюється продукт **F** (C_7H_7NO).

В наш час як **A**, так і **E** у промисловості отримують з вуглеводню **X**: **A** – хлоруванням при освітленні з наступним гідролізом, а **E** – окисненням киснем повітря у присутності аміаку при 400–450 °С. У лабораторії ж **E** іноді отримують дегідратацією **F**.

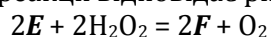
1.1 Встановіть **A** – **D** та **X** якщо відомо, що у спектрах ^{13}C сполук **A**, **B** та **C** є 5, 10 та 5 сигналів відповідно

A	B	C		
D		E	F	X

1.2 Цікаво, що для речовини **D** (яка в той час була відома під назвою «лофін») Радзішевський помилково запропонував альтернативну таутомерну структуру, гетероциклічний фрагмент якої був неароматичним, а атоми нітрогену – еквівалентними. **Що це за структура?**



У 2002 році було показано, що утворення сполук типу **F** за реакцією Радзішевського має другий порядок за будь-якого співвідношення H_2O_2 та **E** (навіть за надлишку одного з реагентів). Більше того, стехіометрія реакції відповідає рівнянню:

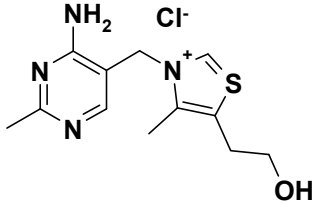
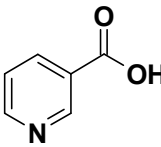
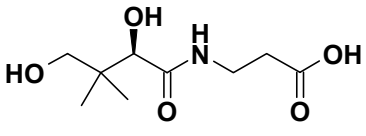
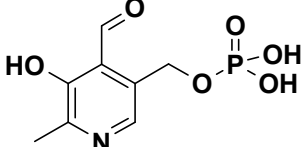


1.3 Наведіть механізм утворення **F**, який пояснював би ці дані.

Утворення сполуки **B** з **A** у присутності ціаніду було відкрито у 1832 році відомими німецькими хіміками Лібіхом та Веллером. Каталітичний варіант цієї реакції був розроблений російським хіміком Зініним у 1840 році.

1.4 Наведіть механізм цього перетворення.

1.5 Серед природних сполук, що наведені нижче, **позначте** ті, що на вашу думку можуть каталізувати конденсацію **A** у **B**.

 <p>Вітамін B₁</p>	 <p>Вітамін B₃</p>	 <p>Вітамін B₅</p>	 <p>Вітамін B₆</p>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Задача 2. Метал Місяця

Метал **X** був відомий людству ще за стародавніх часів. В Ассирії й Вавилоні **X** вважався священним і був символом Місяця. У древніх греків він був атрибутом Артеміди – богині Місяця, астрологи ставили в відповідність **X** Місяць, а у середньовічних алхіміків знаком цього металу був напівмісяць. Нині ж сполуки **X** широко використовуються в найрізноманітніших галузях науки, техніки, медицини.

Метал **X** реагує з концентрованою нітратною кислотою з утворенням солі **A** (широко використовується в аналітичній хімії). При реакції 50 мл 0,1 М розчину **A** з невеликим надлишком розчину NaBr утворюється 0,939 г осаду **B**. **B** розчиняється в аміачній воді з утворенням **C** (48,64% X, 12,63% N) та в розчині натрій тіосульфату з утворенням **D** (26,89% X, 31,98% S, 23,93% O). Сіль **A** при реакції з калій роданідом утворює осад **E**, при подальшому додаванні KSCN можливо отримати комплексні сполуки **F** (41% X) та **G** (23,58% X). При

додаванні до **C**, **F**, **G** розчину сульфіді калію випадає чорний осад **H** (12,94% S), який розчиняється під дією концентрованого розчину KCN з утворенням **I** (54,2% X).

2.1 Розшифруйте всі речовини, позначені літерами.

X	A	B	C	D
E	F	G	H	I

2.2 Напишіть рівняння хімічних перетворень.

2.3 Встановіть тип гібридизації центрального атома та геометричну форму катіону сполуки **C**.

--

2.4 Яку масу калій сульфіді необхідно додати до 1 л розчину з концентраціями NH_3 0,1 моль/л та **C** 0,01 моль/л, щоб сполука **H** почала випадати в осад? $DP(\text{H}) = 7,2 \cdot 10^{-50}$, константа нестійкості катіона **C** $K_{\text{нест.}} = 9,31 \cdot 10^{-8}$. Примітка: аміаком, утвореним від дисоціації комплексу, можна знехтувати, а концентрацію самого комплексу вважати незмінною.

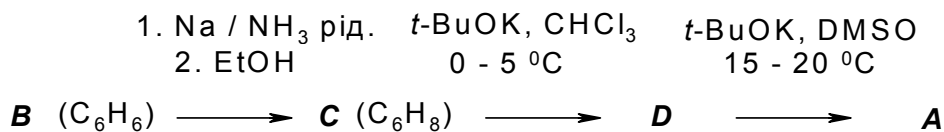
--

2.5 Де раніше використовували сполуку **B** та її властивість розчинятись в розчині натрій тіосульфату?

--

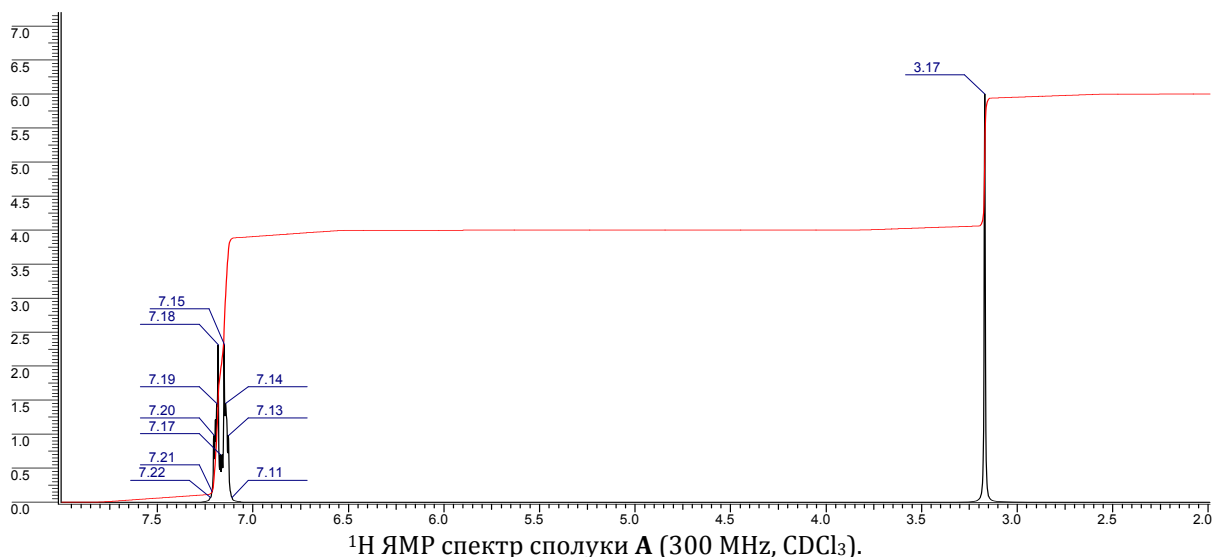
Задача 3. Тигр у клітці

У 1960-х роках був відкритий новий клас органічних сполук, який потім був названий циклопропаренами. Родоначальний вуглеводень **A** даного класу вперше був отриманий у 1965 році в університеті м. Кельн (Німеччина). Сполука **A** являє собою безбарвну, з сильним запахом, рідину із вмістом Карбону 93,29%. Препаративний метод отримання сполуки **A** був розроблений у Техасі (США) у 1976 році (наведено на схемі):



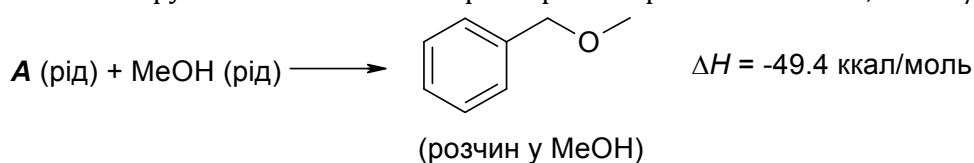
3.1 Розшифруйте схему перетворень, якщо відомо:

- ✓ сполука **B** має вісь симетрії 6-го порядку;
- ✓ сполука **C** має два сигнали у спектрі ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР;
- ✓ у мас-спектрі сполуки **D** спостерігається співвідношення інтенсивності піків $M^+ : (M^++2) : (M^++4) \sim 9 : 6 : 1$
- ✓ сполука **A** має 4 сигнали у спектрі ^{13}C ЯМР, а його ^1H ЯМР спектр наведено нижче.



A	B
C	D

3.2 Сполука **A** є термодинамічно нестійкою. **Розрахуйте** її енергію напруження, якщо відомо, що у присутності йонів Ag^+ сполука **A** кількісно реагує з метанолом з утворенням бензилметилового етеру. Ентальпія такого перетворення при 25°C $\Delta H = -49,4$ ккал / моль.



Для оцінки енергії напруження використовуйте дані, наведені нижче:

- стандартна ентальпія утворення метанолу_(р) $\Delta_f H^\circ = -56,98$ ккал / моль

Таблиця 1. Ентальпії процесів при 25°C

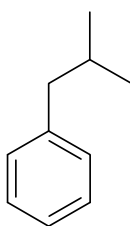
	Процес	ΔH , ккал / моль
1	Розчинення PhCH ₂ OMe у метанолі	0,70
2	Випаровування А	9,00
3	Випаровування PhCH ₂ OMe	9,30
4	Випаровування метанолу	1,96

Таблиця 2. Інкременти ентальпії (інкременти Бенсона) утворення атомних угруповань (ккал/моль).

	Угрупування	$\Delta_f H^\circ$		Угрупування	$\Delta_f H^\circ$
1	C-(H) ₃ (C)	-10,20	20	C-(C _B)(C)(H) ₂	-4,86
2	C-(H) ₂ (C) ₂	-4,93	21	C-(C _d)(C) ₂ (H)	-1,48
3	C-(H)(C) ₃	-1,90	22	C-(C _B)(C) ₂ (H)	-0,98
4	C-(C) ₄	0,50	23	C-(C _d)(C) ₃	1,68
5	C _d -(H) ₂	6,26	24	C-(C _B)(C) ₃	2,81
6	C _d -(H)(C)	8,59	25	C-(O)(C) ₃	-6,60
7	C _d -(C) ₂	10,34	26	C-(O)(C) ₂ (H)	-7,20
8	C _d -(C _d)(H)	6,78	27	C-(O)(C)(H) ₂	-8,10
9	C _d -(C _d)(C)	8,88	28	C-(O)(H) ₃	-10,08
10	C _d -(C _B)(H)	6,78	29	C-(O)(C _B)(H) ₂	-8,10
11	C _d -(C _B)(C)	8,64	30	C-(O)(C _d)(H) ₂	-6,50
12	C _d -(C _d) ₂	4,60	31	C _B -(O)	-0,90
13	C _B -(H)	3,30	32	O-(C) ₂	-23,20
14	C _B -(C)	5,51	33	O-(C)(H)	-37,90
15	C _B -(C _d)	5,68	34	O-(C _d) ₂	-33,00
16	C _B -(C _B)	4,96	35	O-(C _d)(C)	-30,50
17	C-(C _d)(C)(H) ₂	-4,74	36	O-(C _B) ₂	-21,10
18	C-(C _B) ₂ (H) ₂	-4,29	37	O-(C _B)(C)	-23,00
19	C-(C _d)(C _B)(H) ₂	-4,29	38	O-(C _B)(H)	-37,90

Note 1. Інкременти Бенсона не враховують взаємодію між групами (тобто напруження, гіперкон'югацію та т. д.) і використовуються для розрахунку $\Delta_f H^\circ$ у газовій фазі.

Note 2. Приклад розрахунку $\Delta_f H^\circ$ для ізобутилбензолу наведено нижче.



$$\begin{aligned}
 5 \text{ C}_B\text{-(H)} &= 16,50 \\
 1 \text{ C}_B\text{-(C)} &= 5,51 \\
 1 \text{ C-(C}_B\text{)(C)(H)}_2 &= - 4,86 \\
 1 \text{ C-(C)}_3\text{H} &= - 1,90 \\
 2 \text{ C-(C)(H)}_3 &= - 20,40
 \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{gas}) = - 5,15 \text{ kcal / mol}$$

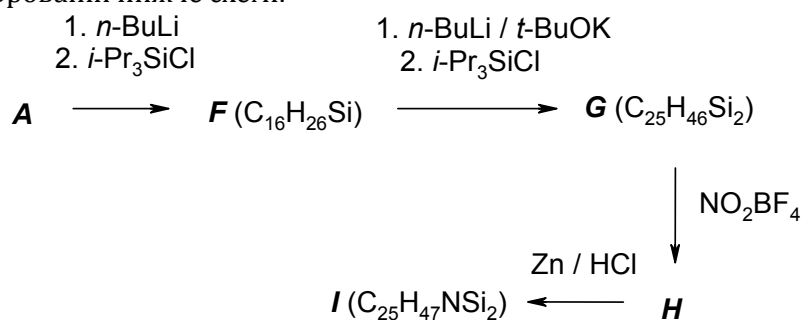
Note 3. Якщо Вам не вдалося розшифрувати структуру сполуки А, то для подальшого розрахунку вважайте, що його оціночна ентальпія утворення, отримана за розрахунками з використанням інкрементів, складає 15,00 ккал/моль.

Якщо до чистої сполуки **A** додати каталітичну кількість солі срібла, то вона кількісно перетворюється на вуглеводень **E**, який має такий же кількісний вміст елементів, але його молекулярний йон має вдвічі більшу масу за **A**, а у його ^{13}C ЯМР спектрі спостерігається 4 сигнали.

3.3 Наведіть структуру сполуки **E**.



Не дивлячись на термодинамічну нестійкість сполуки **A**, кінетично вона досить стійка, і відомий ряд її перетворень, при яких зберігається вуглецевий скелет. Один з таких прикладів наведено у зашифрованій нижче схемі:



3.4 Розшифруйте схему перетворень, якщо відомо, що:

- ✓ сполука **F** має одну площину симетрії,
- ✓ сполука **G** має дві площини симетрії,
- ✓ сполука **I** має один сигнал у спектрі ^{29}Si ЯМР

F	G
H	I

При відновленні сполуки **H** цинком у лужному середовищі утворюються сполука **J**, яка у брутто формулі має на два атоми гідрогену більше ніж **I**, у спектрі ^{29}Si ЯМР сполуки **J**

спостерігається 2 сигнали, а після обробки сполуки J фтороводновою кислотою було виділено пара-толіламін.

3.5 Наведіть структуру сполуки J.

Задача 4. Ці дивні галогеніди металів

ІЧ-спектроскопія є потужним методом встановлення будови комплексних сполук. Положення смуги поглинання визначається як співвідношенням атомних мас елементів, так і координаційним оточенням та електронною будовою центрального атому, можливістю утворення дативних зв'язків тощо.

До складу каталізаторів на основі комплексів перехідних металів (Ni, Pd, Pt) часто входять ліганди, що містять одну або декілька фосфінових груп. Можливими варіантами таких лігандів є сполуки L1 ($\omega(\text{P}) = 26,21 \%$), L2 ($\omega(\text{P}) = 15,55 \%$). До складу всіх сполук входять карбон, гідроген та фосфор, у всіх сполуках відсутні зв'язки P-P, у сполуці L2 присутні як аліфатичні, так і ароматичні групи. На основі вищенаведених лігандів були отримані координаційні сполуки нікелю $[\text{Ni}(\text{L1})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{L2})\text{Cl}_2]$, в яких іон нікелю знаходиться у плоско-квадратному оточенні. Відомо, що в ІЧ-спектрі однієї з цих сполук наявні дві смуги поглинання з максимумами при 341 та 328 cm^{-1} , що відповідають коливанням Ni-Cl, а в ІЧ-спектрі другої сполуки є тільки одна смуга поглинання в області 403 cm^{-1} .

4.1 Визначте формули сполук L1 та L2.

4.2 Наведіть будову комплексів нікелю (якщо Ви не визначили формули лігандів у пункті 4.1, позначте L1 як "P", а L2 – як " $\widehat{\text{P}}$ P"). **Співвіднесіть** смуги поглинання з комплексами, відповідь поясніть. **В якій області** (відносно вищевказаних фосфінових комплексів) будуть проявлятися смуги поглинання зв'язків Ni-Cl у сполуках NiCl_2 (лінійна молекула) та $[\text{Ni}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$ (py = піридин).

4.3 Які зміни положення смуг поглинання зв'язків Ni-Hal у ІЧ-спектрах комплексів нікелю буде викликати заміна хлорид-аніонів на броміди?

Комплексний аніон у сполуці **Y** ($\omega(\text{C}) = 18,94\%$, $\omega(\text{Br}) = 47,26\%$) є симетричним, має заряд (-2), і до його складу входять атоми двох елементів (метал **X** та бром). У якості протиіону знаходяться катіони тетрабутиламонію.

4.4 Встановіть склад сполуки **Y** та будову комплексного аніону, якщо відомо, що метал **X** у даній сполуці знаходиться у двох ступенях окиснення. Скільки нееквівалентних зв'язків M-Br є у цій сполуці?

За останні роки квантово-хімічні розрахунки широко використовуються для передбачення нових речовин. У той час як розрахунки властивостей сполук у розчинах є сильно ускладненими за рахунок неможливості повного врахування ефектів сольватації, для твердих речовин вони мають значно вищу точність, а у ряді випадків були вдало підтверджені експериментом.

Наприкінці 2013 року з'явилося повідомлення щодо теоретичного передбачення нових сполук складу M_xCl_y , у яких співвідношення x/y відрізняється від характерного для хлориду елементу **M** за його положенням у періодичній системі (MCl_z). Сполуки **A1** та **A3** були отримані експериментально за високих тисків. У таблиці наведені масові частки хлору у складі однієї з передбачених сполук та розташування атомів у елементарній комірці:

	MCl_z	A1	A2	A3	A4
$\omega(Cl)$, %				33,95	
Кількість атомів в середині елементарної комірки (M; Cl)	1; 0	1; 0	0; 1	2; 0	2; 0
Кількість атомів на гранях елементарної комірки (M; Cl)	0; 6	0; 12	0; 12	0; 0	2; 0
Кількість атомів на ребрах елементарної комірки (M; Cl)	12; 0	0; 0	0; 0	4; 0	4; 8
Кількість атомів у вершинах елементарної комірки (M; Cl)	0; 8	8; 0	8; 0	0; 8	0; 0

4.5 Визначте метал M та склад сполук MCl_z та A1-A4.

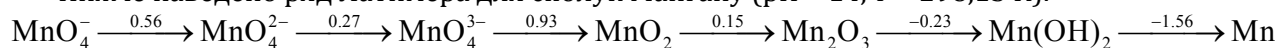
4.6 Назвіть причину підвищення розчинності йоду у воді у присутності йодиду калію. **Яка будова** аніону, що утворюється у такому розчині?

4.7 Відомо, що безводний хлорид хрому(III) повільно розчиняється у воді. **Які з наведених** нижче сполук значно підвищують швидкість його розчинення: NaCl, $CrCl_2$, K_2SO_4 , $ZnCl_2$, Zn? Відповідь **поясніть**.

Задача 5. Шляхами Латимера

Для компактного представлення стандартних електродних потенціалів (E° , В) широко застосовуються ряди (діаграми) Латимера. При використанні діаграм Латимера необхідно пам'ятати, що зміна енергії Гіббса в ході напівреакції прямо пропорційна вольт-еквіваленту відповідної окисно-відновної пари.

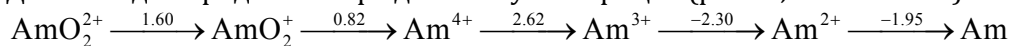
Нижче наведено ряд Латимера для сполук Мангану ($pH = 14$, $T = 298,15$ К).



5.1 При внесенні стехіометричної суміші марганцю та манган (IV) оксиду до лужного розчину утворюється бурий осад. За допомогою розрахунків **встановіть** склад осаду, що утворюється. **Наведіть рівняння** усіх можливих реакцій.

5.2 Деякі оксоаніони мангану схильні до диспропорціонування у розчині. За допомогою розрахунків **встановіть**, який оксоаніон найменш стійкий до диспропорціонування у лужному середовищі. **Наведіть** іонні рівняння відповідних реакцій.

Далі наведено ряд Латимера для сполук Америцію ($pH = 0$, $T = 298,15$ К).



5.3 Америцій відноситься до активних металів. За допомогою розрахунків **встановіть** продукт, що утворюється при обережному розчиненні америцію у розбавленій хлоридній кислоті. **Наведіть** відповідне рівняння реакції.

5.4 За допомогою сильних окисників у кислому середовищі отримують оксокатіони америцію. Для кожного оксокатіону **розрахуйте** максимальне відношення тисків кисню та озону, при якому можливе його утворення у розчині солей америцію(III) (активності усіх інших компонентів дорівнюють одиниці). **Наведіть** іонні рівняння відповідних реакцій.

Для озону: $E^{\circ}(\text{O}_3, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 2,07 \text{ В}$.

Задача 6. Амiачний розчин

Властивості рідкого амоніаку дуже подібні до властивостей рідкої води. Зокрема для нього характерний автопротоліз, утворення міжмолекулярних водневих зв'язків тощо. Також подібними, якщо не повністю аналогічними є деякі хімічні властивості.

6.1 При розчиненні лужних металів в амоніаку отриманий розчин набуває яскраво-блакитного кольору. **Поясніть**, чим зумовлене його виникнення. **Вкажіть** дві головні особливості таких розчинів. **Запишіть** відповідні рівняння реакцій.

Калориметр, поміщений в посудину Дьюара з рідким амоніаком, містить розчин калій аміду в рідкому амоніаку, який знаходиться у рівновазі з паром. У розчин було швидко внесено наважку амоній бромиду, що призвело до випаровування амоніаку та збільшення температури калориметра.

6.2 **Вкажіть**, результатом якого типу реакції є випаровування амоніаку. **Запишіть** відповідні молекулярні та іонні рівняння.

6.3 Вважаючи, що тиск у системі залишився постійним, **розрахуйте** яку роботу виконала система, якщо випарувалось 845 мг NH_3 , а температура газоподібного амоніаку дорівнює кінцевій температурі калориметричної комірки ($-32,70^\circ\text{C}$).

Початкова температура калориметричної комірки становила $-32,93^\circ\text{C}$. Розчин містив 533,4 мг KNH_2 в 20 г рідкого амоніаку. Наважку NH_4Br масою 947,9 мг вносили разом із скляною пробіркою, в якій вона знаходилась. Маса пробірки становила 230 мг. Початкова температура наважки солі становила $+30,75^\circ\text{C}$.

Стала калориметра k (теплоємність калориметричної комірки) становить $113,05 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$. Питомі теплоємності скла ($c_{\text{скла}}$) та NH_4Br ($c_{\text{нав.}}$) становлять $0,837$ та $0,866 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$, відповідно.

6.4 **Розрахуйте** сумарний тепловий ефект хімічних процесів, що відбувалися в калориметричній комірці (розчинення NH_4Br , випаровування NH_3 та реакції, що відбувалася) та зміну ентальпії і внутрішньої енергії реакційної суміші.

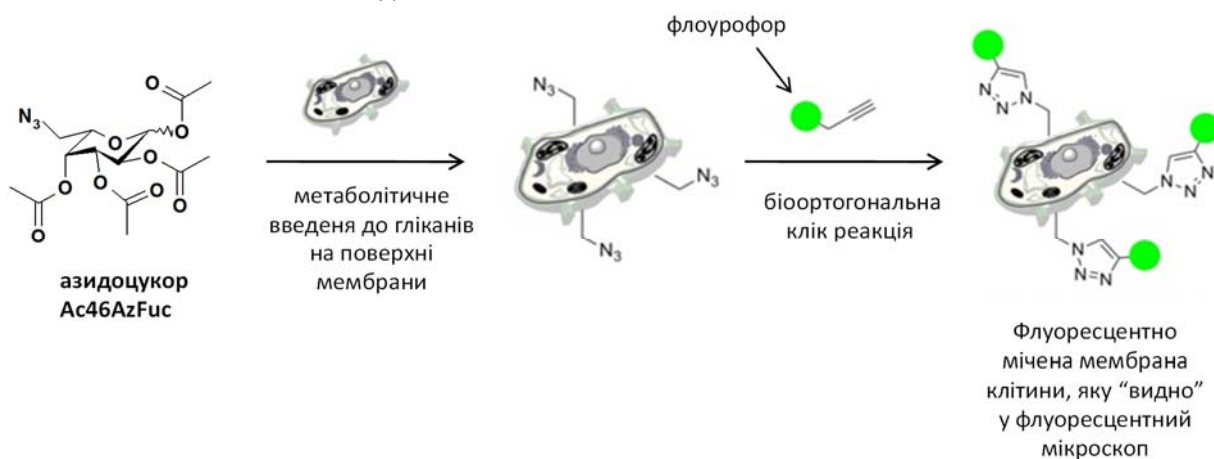
Примітка. Якщо Вам не вдалося відповісти на питання 6.4, то для наступних розрахунків прийміть значення зміни ентальпії реакційної суміші $\Delta H = 10 \text{ Дж}$.

6.5 Розрахуйте молярну ентальпію реакції, яка відбулася в калориметрі, враховуючи, що ентальпія випаровування амоніаку $\Delta_v H(\text{NH}_3)$ дорівнює $23,312 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а ентальпія розчинення амоній броміду в рідкому амоніаку $\Delta_{\text{dis}} H(\text{NH}_4\text{Br})$ становить $-33,89 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

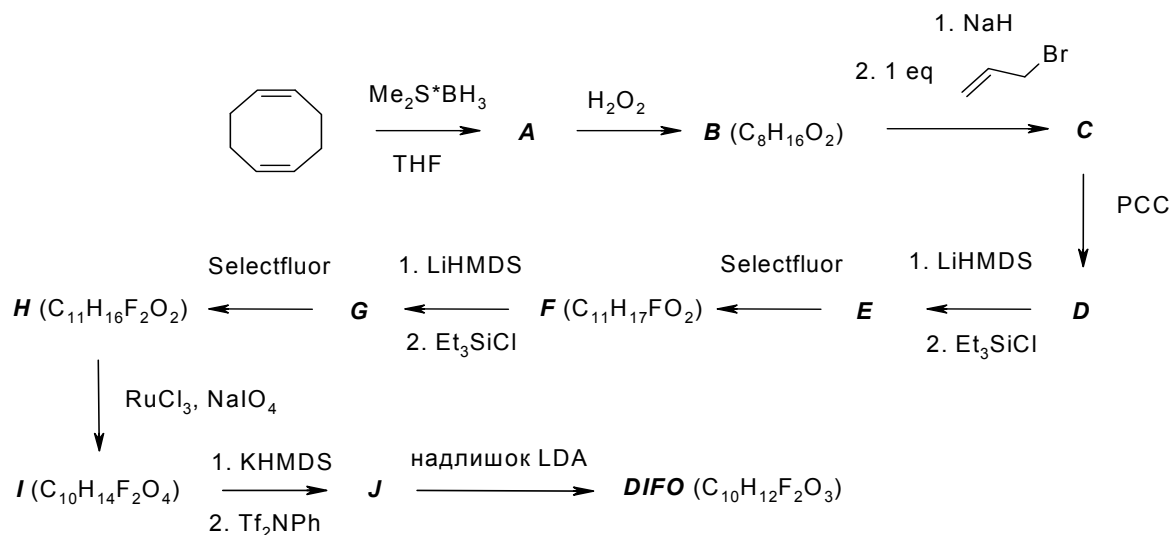
6.6 Розрахуйте якого значення досягне константа автопротолізу амоніаку при його нагріванні під тиском до температури 0°C , якщо за початкової температури описаного вище експерименту її значення становить $1\cdot 10^{-32}$, тепловий ефект реакції в цьому температурному інтервалі не залежить від температури.

Задача 7. Клік хімія. Частина 2

У 2003 році американським хіміком Каролін Бертоззі було започатковано новий напрям хімії, який називається біортогональна хімія. Предметом дослідження цього розділу науки є вивчення реакцій які можуть перебігати всередині живих систем, не заважаючи природним біохімічним процесам. Функціональні групи, які приймають участь у біортогональних реакціях, як правило, не зустрічаються у біомолекулах, швидко та селективно реагують в умовах живої клітини, причому вони є інертними по відношенню до інших сполук, присутніх у організмі. Прикладом практичного застосування таких досліджень є «мічення» протеїнів, за допомогою якого, наприклад, можна «ретельно розглядати» мембрану клітини у мікроскоп. Принципова Схема 1 такого «мічення» наведена нижче.



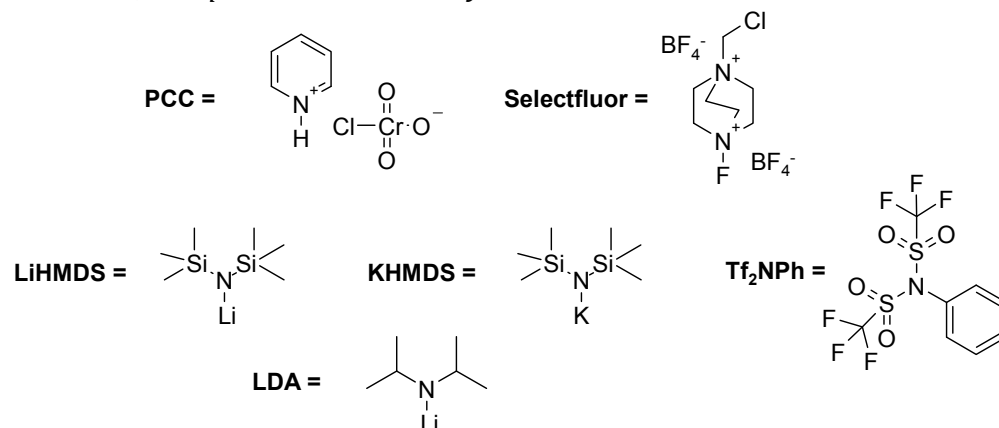
Як видно з наведеної схеми, біортогональною реакцією є циклоприєднання Хьюсена. Але його широковживаний варіант, що каталізується солями купруму, у даному випадку не підходить внаслідок токсичності останніх. Отже, для синтезу флуоресцентно мічених алкінів були розроблені спеціальні реагенти, які з одного боку мають функціональну групу для введення барвника, а з іншого боку мають такий потрібний зв'язок, який дає змогу проводити швидко циклоприєднання без присутності солей міді. Нижче наведено схему синтезу одного з таких реагентів, що називається **DIFO**, виходячи з промислового циклооктадієну.



7.1 **Розшифруйте** схему синтезу **DIFO**, якщо відомо:

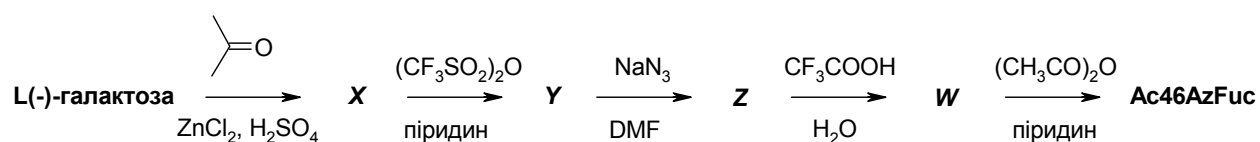
- ✓ сполука **B** має 2 площини симетрії та 3 сигнали у ¹³C ЯМР спектрі;
- ✓ у сполуках **H**, **I**, **J** та **DIFO** два атоми флуору зв'язані з одним і тим же атомом карбону.
- ✓ **DIFO** є карбоною кислотою.

Реагенти, використані для синтезу **DIFO**:



A	B	C	D
E	F	G	H
I	J	DIFO	

Як видно із Схеми 1, крім реагентів типу DIFO для флуоресцентного мічення мембран клітин також важливими є азиди на основі природних вуглеводів. Нижче наведено схему отримання Ac46AzFuc виходячи з природного вуглеводу L(-)-галактози.



7.2 **Розшифруйте** схему перетворень.

L(-)-галактоза	X	Y	Z	W