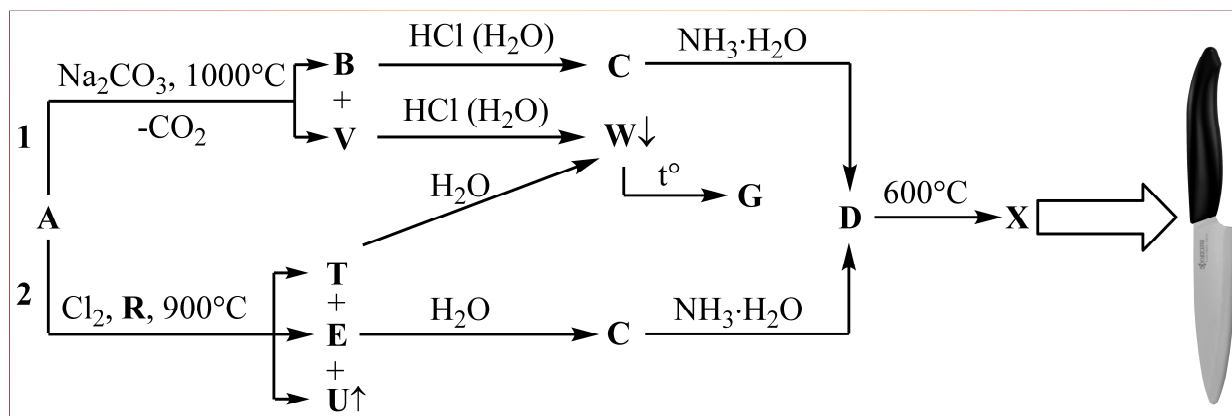




Завдання і розв'язки  
теоретичних турів IV етапу

# 53 Всеукраїнської олімпіади з хімії



Дніпропетровськ  
2016

<b>Голова журі</b>	Гавриленко К.С.
<b>Заступник голови журі</b>	Волочнюк Д.М.
<b>Куратори</b>	Колосов М.А. Колотілов С.В. Пунін С.В. Усенко О.Ю.
<b>Експерт олімпіади</b>	Холін Ю.В.
<b>Представник Міністерства освіти і науки України, заступник голови оргкомітету</b>	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 підставі авторських задач:*

Сергія <b>Алексєєва</b>	Олега <b>Жикола</b>
Олександра <b>Бєди</b>	Дмитра <b>Кандаскалова</b>
Ольги <b>Березан</b>	Максима <b>Колосова</b>
<b>Олега Бородіна</b>	Сергія <b>Колотілова</b>
Дмитра <b>Волочнюка</b>	Олени <b>Коваленко</b>
Михайла <b>Виборного</b>	Олександра <b>Ляпунова</b>
Сергія <b>Владимірова</b>	<b>Олександра Лящука</b>
Олександра <b>Григоренка</b>	Микити <b>Онїжука</b>
Костянтина <b>Гавриленка</b>	Валерії <b>Пирогової</b>
Романа <b>Діденка</b>	Руслана <b>Полуніна</b>
Лілії <b>Дубенської</b>	Дмитра <b>Радченка</b>
Сергія <b>Джавахішвілі</b>	Наталії <b>Усенко</b>

© 2016 Предметно-методична комісія  
53-ї Всеукраїнської олімпіади з  
хімії

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

**Адреса Facebook-сторінки Хімічної олімпіади:**  
<https://www.facebook.com/UkrChemOlimp/>

*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.

## 10. ТАБЛИЦЯ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ

1																	18																												
1 H 1.008																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

Опис	Значення константи/Формула
Константа автопротолізу води (за с.у.)	$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Стала Авогадро	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Універсальна газова стала	$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $0,08205 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Стала Фарадея	$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Стала Планка	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Швидкість світла у вакуумі	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Нуль за шкалою Цельсія	$273,15 \text{ К}$
Заряд електрона	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Нормальні умови (н.у.)	$T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ К};$ $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ Торр} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Стандартні умови (с.у.)	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ К};$ $P = 1 \text{ Бар} = 10^5 \text{ Па}$
Середня молярна маса повітря	$29 \text{ г/моль}$
Розмірність Ньютона	$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
Значення електрон-вольту в Дж	$1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
Зв'язок між ентальпією та внутрішньою енергією	$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ (кількість речовини $n = \text{const}$ )
Об'єм сфери	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$
Рівняння стану ідеального газу	$PV = nRT$
Енергія фотона	$E = hc / \lambda$
Вільна енергія Гіббса	$G = H - TS$
Кількість електрики	$Q = I \cdot t$
Рівняння Арреніуса	$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Рівняння Нернста	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox_i)^{v_i}}{(Red_i)^{v_i}}$
Закон Бера–Бугера–Ламберта	$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Рівняння Клапейрона-Клаузіуса (інтегральна форма)	$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$
Ізобара хімічної реакції	$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
Інтегральна форма ізобари реакції	$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$
Рівняння Фарадея (де $E_{\text{ел}}$ – електрохім. екв. речовини)	$m = \frac{E_{\text{ел}} \cdot Q}{F}$
Залежність між вільною енергією Гіббса, константою рівноваги та потенціалом	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E_{\text{комірки}}^0$

## 8 клас. 1 тур.

### Задача 1. Рідка бінарна сполука.

Рідина **X** є бінарною сполукою, масова частка Нітрогену в якій дорівнює 97,66 %. **X** вибухає при нагріванні. При взаємодії речовини **X** (у водному розчині) з магнієм утворюється дві складні нітрогеновмісні речовини **A**, **B** та азот. Масові частки Нітрогену в сполуках **A** і **B** відповідно становлять 77,57 % та 93,29 % (вважайте, що ці сполуки не є кристалогідратами, тобто не містять води).

#### 1.1. Визначте речовини **X**, **A**, **B**. Відповідь підтвердіть розрахунками.

Оскільки значення масової частки Нітрогену наближається до 100 %, логічно припустити, що **X** - це сполука Нітрогену з Гідрогеном  $N_xH_y$ .

Нехай ми маємо 100 г речовини  $N_xH_y$ . Обчислимо кількість речовини атомів Нітрогену та Гідрогену.

$$n(N) = 97,66:14,01 = 6,9707 \text{ (моль)}, n(H) = 2,32 \text{ (моль)}.$$

$$n(N):n(H) = 6,9707:2,32 = 3:1. \text{ Отже, речовина } X \text{ - це } HN_3 \text{ (азидна кислота).}$$

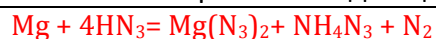
При взаємодії магнію з азидною кислотою утворюються азида-солі азидної кислоти, а тому можна передбачити продукти і стверджувати, що дві складні речовини - це солі.

Речовина **A**: це магній азид  $Mg(N_3)_2$  ( $M(N_3)_x - A_r(M)/x = 12.15$ , при  $x = 2$  відповідає  $Mg$  - одному з реагентів)

Речовина **B** - амоній азид  $NH_4N_3$  (багато Нітрогену - співвідношення Нітрогену до Гідрогену  $N:H = 1:1$ ).

<b>X:</b>	<b><math>HN_3</math></b>	<b>A:</b>	<b><math>Mg(N_3)_2</math></b>	<b>B:</b>	<b><math>NH_4N_3</math></b>
-----------	--------------------------	-----------	-------------------------------	-----------	-----------------------------

#### 1.2. Запишіть рівняння відповідних реакцій.



#### 1.3. Вкажіть ступінь окиснення Нітрогену в сполуках **X**, **A**, **B**.

**X: -1, A: -1, B: -3 та -1**

#### 1.4. Яку геометричну форму має молекула **X**?

Фрагмент  $N-N-N$  лінійний, фрагмент  $H-N-N$  - кутовий.

### Задача 2. О розчинах і не тільки

Для очистки речовин можна використовувати перекристалізацію з різних розчинників, зокрема, з води. У більшості випадків нагрівання призводить до збільшення розчинності, і охолодження розчину, насиченого при високій температурі, приводить до часткового осадження розчиненої речовини. У той час як нерозчинні домішки можна виділити фільтруванням гарячого розчину, кількість розчинних домішок зазвичай настільки низька, що при охолодженні вони залишаються у розчині.

**2.1. Розрахуйте масу**  $PbI_2$ , яку можна отримати з 20 г насиченого розчину цієї сполуки при 100 °С, якщо розчинність  $PbI_2$  у воді при 100 °С складає 0,436 г на 100 г води, а при 20 °С – 0,07 г на 100 г води.

Розрахуємо масу  $PbI_2$  та води у розчині при 100 °С:

$$m(\text{PbI}_2)^{100^\circ\text{C}} = 20 \cdot 0.436 / (100 + 0.436) = 0.087 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 20 \cdot 100 / (100 + 0.436) = 19,913 \text{ г}$$

Оскільки при охолодженні випадає в осад лише  $\text{PbI}_2$ , кількість води у розчині не змінюється, а маса йодиду свинцю рівна:

$$m(\text{PbI}_2)^{20^\circ\text{C}} = 19,913 \cdot 0,07 / 100 = 0,014 \text{ г}$$

$$\text{У осад випаде: } m(\text{PbI}_2) = 0,087 \text{ г} - 0,014 \text{ г} = 0,073 \text{ г}$$

$$m(\text{PbI}_2) = \mathbf{0,073 \text{ г}}$$

**2.2. Як називається** процес осадження йодиду свинцю при охолодженні гарячого розчину цієї сполуки:

**Золотий дощ**

Розрахунки кількості осаджуваної речовини ускладнюються, коли за різних температур у рівновазі з розчином знаходяться кристалогідрати розчиненої солі з різною кількістю води у складі кристалогідрату. Наприклад, розчинність карбонату натрію при  $0^\circ\text{C}$  складає 21,27 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на 100 г води, а при  $100^\circ\text{C}$  – 56,735 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на 100 г води.

**2.3. Розрахуйте мінімальні маси** води та  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , яку потрібно взяти для перекристалізації, щоб отримати 10 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Мінімальні маси речовин відповідають насиченому розчину при  $100^\circ\text{C}$ . Перерахуємо розчинність карбонату натрію на безводну сіль у розчині:  $0^\circ\text{C}$ : 21,27 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на 100 г води відповідає розчинності  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 6,5 %  $100^\circ\text{C}$ : 56,735 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на 100 г води відповідає – 30,94 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Осадження 10 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  веде до зменшення маси розчину на 10 г, а маси розчиненого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – на 3,706 г. Якщо маса розчину при  $100^\circ\text{C}$  складала  $x$  г, то маса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  –  $0,3094 \cdot x$ . При  $0^\circ\text{C}$ :  $0,065 \cdot (x - 10) = 0,3094 \cdot x - 3,706$ ;  $0,065 \cdot x - 0,65 = 0,3094 \cdot x - 3,706$ ;  $0,2444 \cdot x = 3,056$ ;  $x = 12,5$  г. Таким чином, маса розчину при  $100^\circ\text{C}$  складала 12,5 г, у ньому знаходиться 3,868 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , що відповідає 10,44 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Для розчинення такої кількості солі потрібно  $12,5 \text{ г} - 10,44 \text{ г} = 2,06 \text{ г}$  води.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{10,44 \text{ г}}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{2,06 \text{ г}}$$

Для розрахунку співвідношення мас розчинів  $m_1/m_2$  однієї сполуки з відомими масовими концентраціями  $\omega_1$  і  $\omega_2$ , які потрібно взяти для приготування розчину такої сполуки із заданою концентрацією  $\omega_3$ , можна використовувати так зване "правило хреста":

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_3 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_3}$$

**2.4. Виведіть** наведену вище формулу, що виражає "правило хреста".

Маса розчиненої речовини у кінцевому розчині дорівнює сумі мас цієї речовини у вихідних розчинах:  $\omega_1 m_1 + \omega_2 m_2 = \omega(m_1 + m_2)$ ;  $\omega_1 m_1 + \omega_2 m_2 = \omega m_1 + \omega m_2$ ;

$$\omega_1 m_1 - \omega m_1 = \omega m_2 - \omega_2 m_2; m_1(\omega_1 - \omega) = m_2(\omega - \omega_2);$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega - \omega_2}{\omega_1 - \omega}$$

**2.5. Розрахуйте**, які **маси** розчинів з масовими частками розчиненої речовини 15 % та 60 % потрібно взяти, щоб приготувати 30 г розчину з масовою часткою розчиненої речовини 45 %.

Співвідношення мас розчинів дорівнює:

$\frac{m_1}{m_2} = \frac{45-15}{60-45} = \frac{30}{15} = 2$ , тобто маса розчину з масовою часткою 60 % у 2 рази більша за масу розчину з масовою часткою 15 %. Таким чином,  $m_{15\%} = 10$  г,  $m_{60\%} = 20$  г.

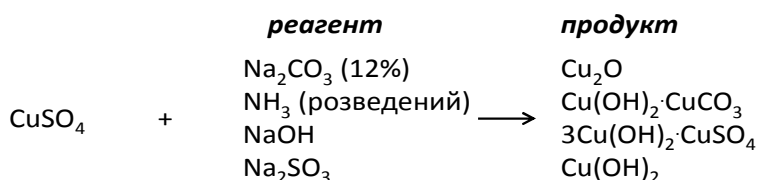
$m_{15\%} = \underline{10}$  г

$m_{60\%} = \underline{20}$  г

### Задача 3. Дещо о міді

Мідний купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) – це водорозчинна сіль, що утворює дивовижні кристали блакитного кольору. Зазвичай, ця сіль широко використовується у хімічних лабораторіях. Проте існують і більш креативні способи її застосування. Одним з найвідоміших витворів мистецтва з використання мідного купоросу вважається покриття покинутого адміністративного приміщення у Лондоні кристалами цієї сполуки (2008 рік, робота Роджер Хайорнса – перевірте, не пожалкуєте!).

А от у розчині мідний купорос реагує з різноманітними сполуками, утворюючи осади. На схемі нижче наведено деякі реагенти та можливі продукти (зауважте, що продукт може не відповідати реагенту з цього ж рядку).



**3.1. Встановіть** формулу мідного купоросу (значення  $x$  в формулі  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), якщо він містить 25,45% міді.

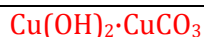
$$\omega(\text{Cu}) = 63.55 / (63.55 + 32.07 + 4 \cdot 16 + x \cdot 18.016) = 0.2545$$

$$249.7 = 159.62 + 18.016x; 18.016x = 90.08; x = 5$$

Формула мідного купоросу:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$x = \underline{5}$

**3.2. Який з перелічених продуктів має назву малахіт?**

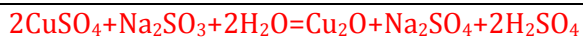
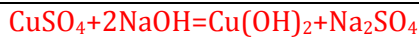


**3.3. Співвіднесіть** реагенти та продукти, що утворюються в результаті реакції. **Поясніть** свій вибір, вказавши, які з реагентів є більш сильними або більш слабкими основами, відновниками або окисниками, тощо.

Взаємодія сульфату міді з сильним лугом  $\text{NaOH}$  веде до утворення осаду гідроксиду міді, у той час як присутність слабого луку – розведеного розчину амоніаку веде до утворення осаду основного сульфату міді. Розчин карбонату натрію є лужним, тому при зливанні розчинів сульфату міді та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  утворюється осад основного карбонату міді. Сульфат-аніон є відновником, тому у його присутності  $\text{Cu}(\text{II})$  відновлюється до  $\text{Cu}(\text{I})$  і відбувається осадження  $\text{Cu}_2\text{O}$  (в залежності від співвідношення та часу витримання серед продуктів крім  $\text{Cu}_2\text{O}$  можуть бути сульфати міді(II,I), у тому числі і основні).

Реагент:	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (12 %)	NH <sub>3</sub> розведений	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Продукт:	Cu(OH) <sub>2</sub> ·CuCO <sub>3</sub>	3Cu(OH) <sub>2</sub> ·CuSO <sub>4</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O

**3.4. Запишіть** рівняння відповідних реакцій.



**3.5.** Сполуки міді мають різноманітні кольори. **Які** саме **кольори** властиві наступним сполукам міді: CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>?

CuO – чорний, Cu<sub>2</sub>O – червоний, CuSO<sub>4</sub> – білий

#### Задача 4. Радіовуглецеве датування

Метод радіовуглецевого датування базується на визначенні вмісту <sup>14</sup>C в природних об'єктах. Базовий принцип закладений у метод ґрунтується на постійності відносного вмісту радіоактивного <sup>14</sup>C у всіх об'єктах залучених у вуглецевий цикл. Після вилучення об'єкту з цього циклу, відносний вміст <sup>14</sup>C поступово зменшується (період напіврозпаду <sup>14</sup>C складає 5730 років), що може бути використано для розрахунку віку зразка.

**4.1. Запишіть** рівняння ядерної реакції що призводить до утворення <sup>14</sup>C на нашій планеті, якщо відомо що це процес опромінення нейтронами атомів <sup>14</sup>N.

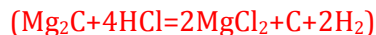
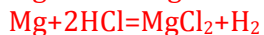
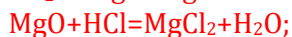
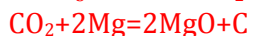
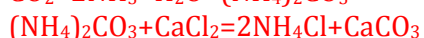


**4.2. Поясніть**, чому вміст <sup>14</sup>C у атмосфері XIXст. зменшився, а у 50-70 роках XXст. значно зріс?

У XIXст. почали інтенсивно спалювати нафту, в якій вміст радіоактивного карбону-14 був зменшений. У 50-70 роках XXст. активно проводились випробування атомних бомб, що слугували джерелом нейтронів, підвищуючи вміст радіоактивного карбону.

Приготування зразка для радіовуглецевого датування включає в себе декілька етапів. Досліджуваний зразок спалюють, а утворені газу пропускають крізь розчин амоніаку. До утвореного розчину додають хлорид кальцію, в результаті чого утворюється білий осад. Цей осад відфільтровують, сушать та додають до нього кислоту. Утворений газ пропускають над нагрітими до 1000°C магнієвими ошурками. До утвореного осаду додають кислоту, осад карбону відфільтровують і сушать.

**4.3. Запишіть** рівняння згаданих у методиці реакцій.





4.4. В отриманому зразку деревини вміст  $^{14}\text{C}$  складав 25% порівняно з вмістом у живих організмах. **Розрахуйте** вік вихідного зразка.

$$N_0/N = 2^{t/T_{1/2}}$$

$$N_0/(0.25 \cdot N_0) = 2^{t/5730}; 4 = 2^2 = 2^{t/5730}; 2 = t/5730;$$

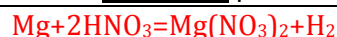
$$t = 2 \cdot 5730 = 11460 \text{ років}$$

Вік зразка: **11460 років**

#### Задача 5. Реакція з нітратною кислотою

В залежності від умов, реакція Mg з 10 – 15% нітратною кислотою може призвести до утворення наступних продуктів:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ .

5.1. **Запишіть** рівняння можливих реакцій Mg з нітратною кислотою.



При додаванні 0.24 г магнію до 100 г 13% нітратної кислоти утворилась суміш чотирьох газів з рівним масовим вмістом кожного з них.

5.2. **Розрахуйте** мольний вміст кожного з газів у суміші.

Знайдемо мольне співвідношення газів у суміші:

$$n(\text{H}_2):n(\text{N}_2):n(\text{NO}):n(\text{N}_2\text{O}) = (m/2.016):(m/28.02):(m/30.01):(m/44.02)$$

$$n(\text{H}_2):n(\text{N}_2):n(\text{NO}):n(\text{N}_2\text{O}) = 21.835 : 1.571 : 1.467 : 1$$

За умови  $n(\text{N}_2\text{O}) = 1$  моль загальна кількість газів: 25,873 моль

Розрахуємо мольні частки:

$$\chi(\text{H}_2) = 21,835 / 25,873 \cdot 100 \% = 84.39 \%, \chi(\text{N}_2) = 6.07 \%, \chi(\text{NO}) = 5.67 \%, \chi(\text{N}_2\text{O}) = 3.87 \%$$

$$\chi(\text{H}_2) = \underline{84.39 \%} \quad \chi(\text{N}_2) = \underline{6.07 \%} \quad \chi(\text{NO}) = \underline{5.67 \%} \quad \chi(\text{N}_2\text{O}) = \underline{3.87 \%}$$

5.3. **Розрахуйте** об'єм утвореної газової суміші за н.у.

Співвідношення кількості речовини магнію до нітратної кислоти:  $0,24 \text{ г} / (24,31 \text{ г/моль}) : 13 \text{ г} / (63,018 \text{ г/моль}) = 9,87 \cdot 10^{-3} : 206 \cdot 10^{-3} = 1 : 20,87$  (нітратна кислота у надлишку)

Співвідношення газів з попереднього питання:  $n(\text{H}_2):n(\text{N}_2):n(\text{NO}):n(\text{N}_2\text{O}) = 21.835 : 1.571 : 1.467 : 1$

Нехай кількість  $\text{N}_2\text{O}$  складає  $q$ : тоді кількість магнію, що прореагувала з утворенням  $\text{H}_2$  складає  $21,835 q$ ;  $\text{N}_2$  –  $7.855 q$ ;  $\text{NO}$  –  $2.20 q$ ;  $\text{N}_2\text{O}$  –  $4 q$ .

Загальна кількість магнію:  $n(\text{Mg}) = 9,87 \cdot 10^{-3} = 35.89q$ ;  $q = 2.75 \cdot 10^{-4}$  моль

Загальна кількість газів:  $25,873q = 7.12 \cdot 10^{-3}$  моль

Об'єм газової суміші складає:  $V = 7.12 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 0,160 \text{ л} = 160 \text{ мл}$

$$V_{\text{суміші}} = \underline{160 \text{ мл}}$$

5.4. Яку геометричну форму мають аніон  $\text{NO}_3^-$  та оксид азоту (I)?

Нітрат-аніон – трикутник з атомом Нітрогену у центрі та атомами кисню – у вершинах  
Оксид азоту (I) – лінійна молекула з атомом нітрогену у центрі

#### Задача 6. Непрості карбонати.

При нагріванні еквімолярної суміші середніх карбонатів (містять однозарядні катіони) до  $200^\circ\text{C}$  втрата ваги склала 47.55%.

6.1 **Встановіть** які карбонати входили до складу суміші.

Окреслимо можливі варіанти однозарядних катіонів: лужні метали, катіон амонію (гідразонію), солі першої (другої) побічної групи. Слід зазначити, що втрата ваги 47.52% є досить суттєва, що нашоухує на думку про присутність карбонату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , який розкладається без сухого залишку.

Перевіримо це припущення: нехай буде по 1 моль кожного карбонату.

$M((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 96,094 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{X}_2\text{CO}_3) = 2q + 60,01 \text{ г/моль}$

Якщо карбонат металу не розкладається:

Втрата маси:  $0,4755 = 96,094 / (96,094 + 2q + 60,01)$ ;  $q = 22,99 \text{ (Na)}$ .

За умови коли розкладається карбонат іншого металу, отримуємо значення  $q = 69,27$  (якщо при розкладанні утворюється  $\text{CO}_2$ , Ga - ні) або  $q = 86,095$  (якщо при розкладанні утворюється  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ; Rb? - ні)

Таким чином, другим компонент суміші карбонат натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Якщо припустити, що одна із сполук -  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (хоч вона і топиться за значно вищих температур) - отримуємо значення  $q = 32$  або  $54$ , що не відповідає можливим однозарядним катіонам, здатним утворювати середні карбонати.

6.2 Які продукти можуть утворюватись при розкладі карбонатів? **Наведіть** три принципово різні приклади.

Не лишається залишку:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

В залишку карбонат:  $\text{K}_2\text{CO}_3$

В залишку лише метал:  $2\text{Ag}_2\text{CO}_3 = 4\text{Ag} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$

В залишку оксид:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

## 8 клас. 2 тур.

**Задача 1.** На уроці хімії учень отримав п'ять пробірок, що містять наступні речовини:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  (розведена),  $\text{KI}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Але він забув підписати ці пробірки. Щоб встановити вміст кожної з пробірок, він почав зливати їх попарно, нотуючи, чи утворюється осад. У таблиці наведено результати попарного злиття цих реагентів.

Пробірка	1	2	3	4	5
1	-	-	-	Осад_1	-
2	-	-	-	Осад_2	?
3	-	-	-	-	-
4	Осад_1	Осад_2	-	-	Осад_3
5	-	?	-	Осад_3	-

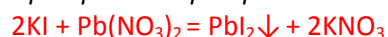
Позначення в таблиці: "-" - немає осаду, "?" – результат залежить від порядку зливання і відносного об'єму реагентів.

**1.1. Вкажіть**, яка речовина містилася в кожній пробірці.

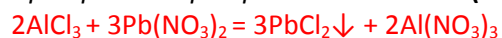
Пробірка 1	Пробірка 2	Пробірка 3	Пробірка 4	Пробірка 5
$\text{KI}$	$\text{AlCl}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaOH}$

**1.2. Наведіть** рівняння утворення осадів 1 - 3

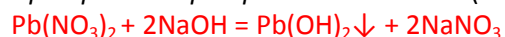
Пробірка 1 + пробірка 4 та навпаки (осад\_1)



Пробірка 2 + пробірка 4 та навпаки (осад\_2)



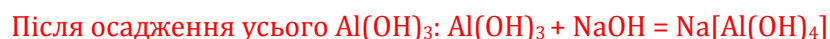
Пробірка 5 + пробірка 4 та навпаки (осад\_3)



**1.3. Поясніть**, чому утворення осаду у випадках пробірок 2 і 5 залежало від порядку зливання розчинів, та наведіть відповідні рівняння реакцій.

При змішуванні розчинів хлориду алюмінію та гідроксиду натрію дуже важливий порядок додавання реагентів: коли додаються перші краплі реагенту 1 в розчин реагенту 2, реагент 2 завжди буде у надлишку. По мірі додавання реагенту 1 до реагенту 2 настане момент, коли в пробірці буде еквівалентна кількість цих реагентів, а далі буде надлишок реагенту 1.

Приливання вмісту пробірки 5 в пробірку 2:



Приливання вмісту пробірки 2 в пробірку 5:



**1.4. Вкажіть** кольори осадів.

Осад_1	Осад_2	Осад_4	Осад "?", (пробірка 2 + пробірка 5)
Жовтий	білий	білий	білий

## Задача 2. Димоутворювач

Проста речовина А, яку іноді використовують як димоутворювач, є однією з алотропних модифікацій елементу Х. Цей же елемент входить до складу низки солей Кальцію В - F, причому ступень окиснення Х в цих солях однаковий.

Масові частки Кальцію та елемента Х в складі F становлять 38,76 % та 19,97 %, відповідно.

Термічний розклад речовин В і D відбувається згідно схем:



Відомо також, що масова частка Кальцію в сполучі E складає 31,88 %, а масова частка Гідрогену в речовині D дорівнює 1,72%.

### 2.1. Назвіть елемент Х.

Масова частка Оксигену в речовині F складає 41,27%.

Якщо є 100 г речовини F, то обчислимо кількість речовини атомів Ca та Оксигену.

$$n(\text{Ca}) = 38,76 : 40 = 0,9671 \text{ (моль)}, n(\text{O}) = 41,27 : 16 = 2,579 \text{ (моль)}.$$

$$n(\text{Ca}) : n(\text{O}) = 0,9671 : 2,579 = 1 : 2,667 = 3 : 8.$$

Отже, формула речовини F буде  $\text{Ca}_3\text{X}_y\text{O}_8$ . Підбором доводимо, що якщо  $y=2$ , то  $A_r(\text{X})=30,99$  (Це Фосфор). Отже речовина F це  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

### 2.2. Запишіть формулу речовини А та опишіть її просторову структуру.

Димоутворююча речовина - білий фосфор  $\text{P}_4$  (тетраедрична структура).

### 2.3. Які хімічні речовини присутні в складі диму, що утворюється при горінні речовини А?

В складі диму є мікроскопічні тверді частинки  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  та дрібні крапельки фосфатних кислот -  $(\text{HPO}_3)_x$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тощо.

### 2.4. Ідентифікуйте солі Кальцію та назвіть їх.

Серед інших відомих оксигеновмісних сполук Фосфору(+5) і Ca виділяємо серед середніх солей  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  та  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , серед кислих -  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Термічному розкладу піддаються кислі солі.

Розрахунками доводимо, що сіль D -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (молярна маса 234 г/моль/), а відповідно сіль В-  $\text{CaHPO}_4$  (молярна маса 136 г/моль):

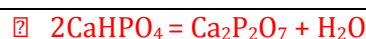
$$W(\text{H}) = 4 \cdot 1,008 : 234,052 = 0,0172.$$

Сіль E -  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ :

$$W(\text{Ca}) = 2 \cdot 40,08 : 254 = 0,3188. \text{ Отже, сіль C - } \text{Ca}(\text{PO}_3)_2.$$

### 2.5. Напишіть рівняння реакцій:

- згідно наведених схем
- Перетворення В у D і навпаки D у В.



## 2.6. Які алотропні модифікації сполуки Х ви знаєте?

Білий фосфор, червоний фосфор, чорний фосфор

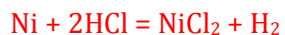
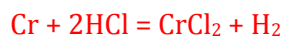
### Задача 3. Статуя Свободи

Статуя Свободи є однією з найвідоміших та найбільших скульптур у світі. Її подарували Сполученим Штатам Америки у 1886 році громадяни Франції до сторіччя Американської революції. Ця велична скульптура є символом свободи, а також символом самої країни – Сполучених Штатів. Гігантська конструкція статуї Свободи (за виключенням основи та п'єдесталу, зроблених з граніту та бетону) складається з сталюого каркасу загальною масою 113.4 т, вкритого листами міді завтовшки 2.4 мм та загальною масою 27.22 т.



**3.1. Розрахуйте**, скільки літрів 15%-й хлороводородної кислоти (густина к-ти 1.15 г/мл) потрібно для розчинення статуї Свободи (без врахування п'єдесталу). Вважайте, що скульптура складається тільки з міді та неіржавкої сталі марки Ferralium, до складу якої входять 66.1% (за масою) залізу, 25% хрому, 5.5% нікеля та 3.4 % молібдену. **Чи вся** статуя розчиниться? Вважайте, що всі компоненти сплаву ведуть себе в хім. реакціях як чисті речовини.

Статуя Свободи розчиниться не повністю, оскільки мідь та молібден у розбавленій хлороводородній кислоті не розчиняється.



$$n(\text{Fe}) = (113.4 \times 10^6 \times 0.661) / 55.85 = 1342 \times 10^3 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cr}) = (113.4 \times 10^6 \times 0.25) / 52.00 = 545.2 \times 10^3 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ni}) = (113.4 \times 10^6 \times 0.055) / 58.69 = 106.3 \times 10^3 \text{ моль}$$

$$n(\text{HCl}) = (1342 + 545.2 + 106.3) \times 10^3 \times 2 = 3987 \times 10^3 \text{ моль}$$

$$m(\text{р-ра}) = (3987 \times 10^3 \times 36.46) / 0.15 = 969.1 \times 10^6 \text{ г} = 969.1 \times 10^3 \text{ кг}$$

$$V(\text{р-ра}) = m/\rho = (969.1 \times 10^3) / 1.15 = 8.4 \times 10^5 \text{ л}$$

**3.2. Який об'єм** газоподібного (н.у.) та рідкого водню можна отримати при розчиненні статуї Свободи у 15%-й HCl? Густина рідкого водню – 0.07 г/см<sup>3</sup>.

$$n(\text{H}_2) = (3987 \times 10^3) / 2 = 1993.5 \times 10^3 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2, \text{г}) = 1993.5 \times 10^3 \times 22.4 = 44.7 \times 10^6 \text{ л} \approx 45 \times 10^6 \text{ л}$$

$$m(\text{H}_2) = 1993.5 \times 10^3 \times 2.016 = 4018.9 \times 10^3 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2, \text{ж}) = m/\rho = (4018.9 \times 10^3) / 0.07 = 57.4 \times 10^6 \text{ мл} \approx 57 \times 10^3 \text{ л}$$

**3.3. Скільки** балонів об'ємом 10 л можна заповнити газоподібним воднем, утвореним в попередньому пункті задачі, щоб тиск всередині балонів після заповнення складав 15 МПа? Вважайте, що водень – ідеальний газ.

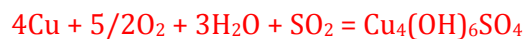
З рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$V = (nRT)/p = (1993.5 \times 10^3 \times 8.314 \times 298) / (15 \times 10^6) = 329.3 \text{ м}^3 \approx 330 \times 10^3 \text{ л}$$

$$N(\text{балонів}) = (330 \times 10^3) / 10 = 33000$$

**3.4. Чому** статуя Свободи, назважаючи на мідну оболонку, має зелений відтінок? **Підтвердіть** відповідь рівняннями(-ями) реакцій.

На повітрі всі мідні вироби зазнають поверхневій корозії з утворенням суги (налету) основних карбонатів та сульфатів зеленого кольору:



**3.5. Вкажіть**, чи правильним є твердження в лівій частині таблиці, вказавши відповідь як **"так"** або **"ні"**.

Збільшення тиску в системі у 2 рази при збереженні її об'єму можна досягти збільшенням температури удвічі	Так
Зростання об'єму системи у 5 разів при збереженні її температури веде до підвищення тиску у 5 разів	Ні
Збільшення температури системи у 3 рази при збереженні тиску у такій системі та її об'єму веде до зменшення кількості газу у 3 рази	Ні
Зменшення температури у 3 рази та підвищення об'єму системи удвічі веде до зменшення тиску у системі у 1,5 рази	Ні
Якщо в результаті реакції у системі кількість газу зросла у 1,5 рази, а тиск виріс у 3 рази при сталому об'ємі, то температура зросла у 2 рази?	Так

#### Задача 4. Відповідності

Нижче наведені деякі факти стосовно наступних елементів: Mg, Pt, Fe, U, Fr.

1. Проста речовина відома вже декілька тисячоліть. Виготовляється шляхом нагрівання мінералу гематиту з вуглецем при високій температурі. Використовується як каталізатор синтезу аміаку з простих речовин (процес Габера).
2. Був передбачений Менделєєвим у 1871 році, але реально відкритий лише у 1939. За оцінками вчених, у всій земній корі міститься приблизно 30 г цього елемента. Атом цього елемента має найбільший радіус 2.7 Å серед усіх відомих членів періодичної системи.
3. Елемент є шостим за поширеністю у земній корі. Проста речовина є важливим компонентом сплавів (використовуються у авіації, оптиці та електроніці) через порівняно низьку густину 1.74 г/см<sup>3</sup>. Проста речовина горить у кисні, азоті та карбон діоксиді.
4. Елемент радіоактивний, але існує у природі, входить до складу мінералів. У XIX ст. – початку XX ст. один з його оксидів використовувався як пігмент для виготовлення зелено-жовтих вікон. Проста речовина є ефективнішим каталізатором процесу Габера, аніж метал з п. 1.
5. У перекладі з іспанської, назва цього елемента означає «маленьке срібло». Проста речовина та похідні сполуки широко використовуються як каталізатори. Варто уваги також їх використання у медицині.

**4.1. Співвіднесіть** елементи з фактами, що приведені вище.

1	2	3	4	5
Fe	Fr	Mg	U	Pt

**4.2. Скільки** атомів елементу з п.2 існує у природі?

30 г францію відповідає 0,1345 моль цього елементу  
 $N(\text{атомів}) = 0,1345 \text{ моль} \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 8,1 \cdot 10^{22} \text{ атомів}$

**4.3. Запишіть** рівняння горіння простої речовини з п.3 у  $N_2$  та  $CO_2$ .

$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$   
 $2Mg + CO_2 = 2MgO + C$

**4.4. Поясніть**, що таке каталізатор?

Каталізатор – речовина, яка збільшує швидкість реакції (або швидкість встановлення рівноваги).

**4.5. Яка формула** гематиту, якщо він містить близько 70% елементу. **Запишіть** відповідне хімічне рівняння, згадане у п.1.

Fe : O = 70/55.85 : 30/16 = 1,253 : 1,875 = 1 : 1,473  $\approx$  2 : 3 –  $Fe_2O_3$ .  
 Залізо каталізує реакцію:  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ .

**4.6.** Чи існують у Україні виробництва по видобуду простої речовини з п.4?

Так, Україна входить у першу десятку країн у світі по обсягам виробництва урану (станом на 2007 рік, загальні джерела)

### Задача 5. Отруйний метал

Метал **X** використовується для легування сплавів, в рентгенотехніці та ядерній енергетиці, його використання обмежується лише відносно високою вартістю та токсичністю сполук цього елемента. Проте, історія відкриття та дослідження **X** була досить непростю. Було встановлено, що оксид металу **X** містить 36,03 % металу, але впродовж довгого часу дослідники помилково вважали, що для **X** характерний ступінь окиснення +3.

**5.1. Визначте** атомну масу елементу **X**, що відповідає ступеню окиснення +3 (це значення довгий час помилково вважалося атомною масою **X**).

$X_2O_3$ :  $2M / (2M + 48) = 0.3603$ ;  $3.55M = 48$ ;  $M = 13.52$

**5.2. Визначте** дійсну атомну масу елементу **X** та **назвіть** цей метал.

Нехай оксид має склад  $X_2O_x$ .  
 Тоді  $M = 4,507x$  – єдиний розв'язок – при  $x = 2$ ,  $M = 9,014$  - берилій

**5.3.** Додаванням до сталі невеликої кількості металу **X** можна отримати сплав, що зберігає пружність в екстремальних умовах. **Знайдіть** склад сплаву, якщо відомо, що масовий вміст **X** та карбону **C** однаковий, а кількість атомів заліза у 18 разів більша за сумарну кількість атомів **X** та **C**.

Нехай маса сплаву складає 100 г, масова частка **Be** та **C** –  $x$ , тоді масова частка **Fe** –  $(100-2x)$ .

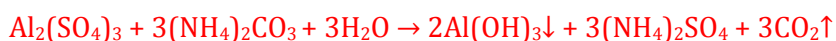
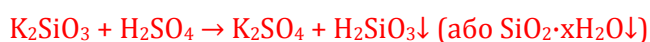
Складемо рівняння:  $(100-2x):55,85 / (x:9,012 + x:12,01) = 18$

$100-2x = 195,26x; 197,26x = 100; x = 0,507$

Таким чином, склад сплаву:  $\omega(\text{Fe}) = 98,986 \%$ ,  $\omega(\text{C}) = 0,507 \%$ ;  $\omega(\text{Be}) = 0,507 \%$ .

**5.4.** Один з мінералів, до складу якого входить сполука **X**, має формулу  $\text{X}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Виділення **X** з цього мінералу проводять в декілька стадій. На стадії 1 мінерал сплавляють з карбонатом калію, і тверду суміш утворених речовин обробляють сірчаною кислотою, що дозволяє відділити кремній. На другій стадії розчин, утворений після стадії 1, обробляють розчином карбонату амонію, що дозволяє відділити алюміній. На третій стадії на утворений розчин діють соляною кислотою, після чого виділяють хлорид металу **X**.

Наведіть рівняння усіх реакцій, що проходять на кожній стадії.



### Задача 6. Періодична система і властивості

Хімічні властивості елементів зумовлені їх електронною будовою. Зокрема, у випадку s- та p-елементів найбільший ступінь окиснення у більшості випадків рівний кількості електронів на зовнішньому електронному рівні. Проте завжди існують виключення.

**6.1.** Наведіть електронні конфігурації зовнішнього рівня елементів 3-го періоду та вкажіть максимальний ступінь окиснення для кожного елементу.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$	$3s^23p^4$	$3s^23p^5$	$3s^23p^6$
+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	0

**6.2.** Вкажіть, для яких елементів з другого періоду максимальний ступінь окиснення не співпадає з максимальним ступенем окиснення його аналогу з третього періоду. Відповідь ИГ.

Максимальний ступінь окиснення не співпадає для елементів 6-ої та 7-ої групи, оскільки Оксиген O та фтор F є найбільш електронегативними серед всіх елементів. Фтор здатний лише приймати електрони з утворенням  $\text{F}^-$  (виключення лише для  $\text{F}_2$ , де у фтору ступінь окиснення 0), а для Оксигена максимальний ступінь окиснення +2 у фтормісних сполуках.

У таблиці наведено енергії іонізації елементів другого періоду.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Енергія іонізації, eV	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,61	17,41	21,56

**6.3.** Поясніть, чому у випадку Бору та Оксигену енергія іонізація зменшується незважаючи на збільшення заряду ядра.

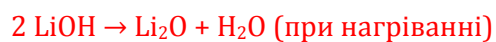


У випадку бору починає заповнюватися р-підрівень, видалення першого електрону з атому бору веде до утворення катіону  $B^+$ , в якому на зовнішньому рівні знаходиться заповнений s-підрівень ( $2s^2$ ). У випадку Оксигену видалення одного електрону веде до утворення напівзаповненого р-підрівня ( $2s^2 2p^3$ ), що є більш стійким на відміну від випадків коли підрівень не є повністю або напівзаповненим.

**6.4.** Як відомо, іноді елементи, що знаходяться у різних групах та періодах проявляють подібні хімічні властивості. Прикладами таких пар елементів можуть бути Li та Mg, Be та Al, B та Si. **Поясніть**, чому це відбувається і **наведіть** по прикладу реакцій, що відображають подібність двох таких пар і відмінність у властивостях у порівнянні з їх аналогами у групах.

Діагональна подібність виникає за рахунок подібності відношення заряду іона таких елементів до його радіусу, що визначає взаємодію такого іону з іншими іонами.

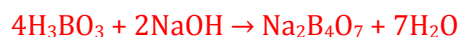
У випадку літію та магнію: гідроксиди цих металів є основними, розкладаються при нагріванні, у розчині проявляють лужні властивості середньої сили, термічна стійкість та розчинність солей цих металів у ряді випадків збігається (хоча є і відмінності).



У випадку берилію та алюмінію: гідроксиди обох металів є амфотерними, перехід від безводних хлоридів до кристалогідратів веде до зміни кристалічної ґратки з молекулярної на йонну.



У випадку бору та кремнію: гідроксиди цих елементів є слабкими кислотами, в залежності від рН можливе утворення аніонів з різною кількістю цих елементів, подібним є утворення фторидних комплексів та гідроліз інших галогенідів у присутності води.



**6.1.** Як називається явище, коли елементи, що знаходяться у різних групах та періодах проявляють подібні хімічні властивості.

Діагональна подібність (Диагональное сходство)

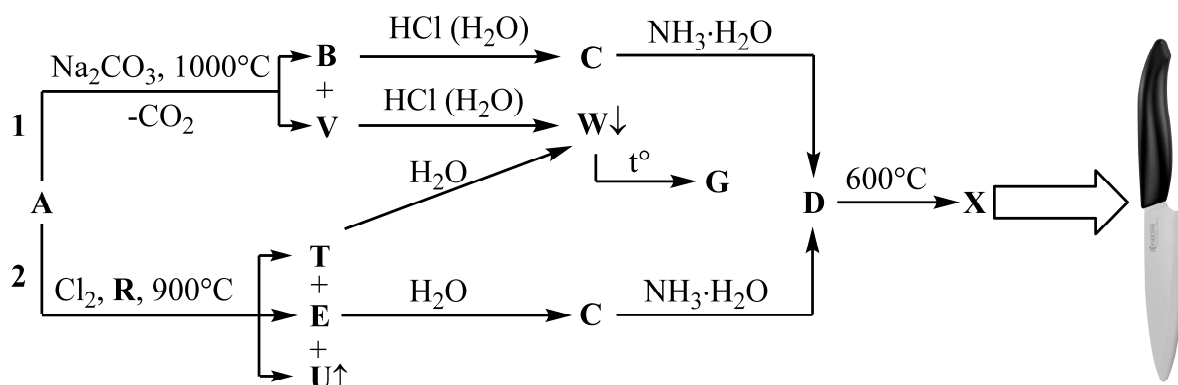
## 9 клас. 1 тур.

«Я – очень строгий острый нож.

Меня за лезвие не трожь»

### Задача 1. «Керамічні ножі».

Перші керамічні ножі в 1985 році випустила японська компанія *Kyocera*. Для їх виготовлення використовується біла тугоплавка речовина **X**. У промисловості **X** технічної чистоти отримують з мінералу **A** за схемою **1** (зверху на рис.). Якщо потрібен **X** високого ступеня чистоти (наприклад, для керамічних підшипників), то його отримують за схемою **2** (знизу на рис.). **T**, **U** і **W** – побічні продукти виробництва.



**1.1** Визначте формули речовин **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **G**, **T**, **R**, **V**, **U**, **W**, **X**, якщо відомо:

- ✓ Мінерал **A** утворений трьома елементами.
- ✓ При прожарюванні **W** утворюється біла, широко розповсюджена в природі бінарна речовина **G**.
- ✓ **A**, **G** і **X** містять один спільний елемент, що є найпоширенішим за масою у Земній корі (масова частка 34,91% і 53,25% в **A** і **G**, відповідно).
- ✓ Речовини **E** та **X** містять однаковий катіон.
- ✓ З 3,82 г чистої речовини **E** утворюється 2,02 г **X**.
- ✓ Речовини **C** та **D** містять однаковий катіон та не містять Нітрогену.
- ✓ Втрата маси при перетвореннях **C**→**D** і **D**→**X** становить 20,7% та 12,7% відповідно.
- ✓ **R** – проста речовина, що використовується для виготовлення олівців.
- ✓ **E**, **T**, **U**, **X** та **G** – бінарні речовини.
- ✓ Речовина **V** використовується для виготовлення канцелярського клею.

Очевидно, що **G** – це оксид. Виходячи з припущення, що він містить 53,25% Оксигену, атомна маса еквівалента другого елемента = 7,02 г/моль (в іншому випадку розв'язку немає). Таким чином, **G** це  $\text{SiO}_2$ .

Оскільки **X** також є оксидом, відповідно **E** може бути тільки хлоридом. Знайдемо атомну масу другого елемента:

$$\frac{3,82}{M + 35,45n} = \frac{2,02}{M + 8n}; M = 22,805n$$

Ступінь окиснення	M, г/моль	Можливий елемент
1	22,805	–
2	45,61	–
3	68,415	–
4	<b>91,22</b>	<b>Zr</b>
5	114,025	–
6	136,83	–

З умови витікає, що мінерал **A** містить Оксиген,

Силіцій і Цирконій.

$$n(\text{O}) = \frac{34,91}{16} = 2,18 \text{ моль}; n(\text{Zr}) = x \text{ моль}, n(\text{Si}) = 1,09-x.$$

$$91,22x + 28,09(1,09-x) = 65,9; x = 0,54. \text{ Формула } \mathbf{A} - \text{ZrSiO}_4.$$

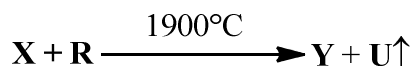
Молярні маси речовин **C** і **D** приблизно дорівнюють 178 і 141 г/моль, що відповідає  $\text{ZrOCl}_2$  і  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ .

При сплавленні **A** з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  відбувається виділення  $\text{CO}_2$ , отже утворюються натрієві солі інших кислот. Оскільки для виготовлення клею застосовується розчин силікату натрію  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (**V**), отже **B** – цирконат Натрію  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
$\text{ZrSiO}_4$	$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	$\text{ZrOCl}_2$	$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	$\text{ZrCl}_4$
<b>G</b>	<b>R</b>	<b>S</b>	<b>T</b>	<b>U</b>
$\text{SiO}_2$	<b>C</b>	$\text{SiC}$	$\text{SiCl}_4$	<b>CO</b>
<b>V</b>	<b>W</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrC}$	

Бінарна речовина **T**, що зазнає гідролізу до силікатної кислоти це  $\text{SiCl}_4$ .

Пізніше компанія *Kyocera* почала випускати ще «міцніші і довговічніші» керамічні ножі чорного кольору, що містять бінарну речовину **Y**, яку отримують за схемою:



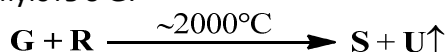
Стехіометрична реакційна суміш містить 77,38% **X**, а втрата маси внаслідок протікання реакції складає 35,16%.

**1.2** Визначте формулу речовини **Y**.

Оскільки **X**, **Y** і **U** – бінарні речовини, **U** – це оксид, в якому міститься Оксиген з **X**.  $m(\text{O}) = 20,1$  г,  $m(\text{U}) = 35,16$  г. Атомна маса еквівалента другого елемента дорівнює 6,0 г/моль, це Карбон, **U** –  $\text{CO}$ . Молярна маса **Y** (за умови, що в **Y** входить один атом Цирконію) дорівнює 103,23 г/моль. Отже, **Y** – карбід Цирконію  $\text{ZrC}$ , **R** – вуглець.

Також спочатку можна визначити молярну масу карбіду Цирконію, знаючи масу оксиду і масу продукту реакції і потім визначити формулу **U**.

Виготовити ніж – це лише півсправи, його ще потрібно заточити. Для чорнової обробки поверхні використовується абразивний матеріал, що складається здебільшого з бінарної речовини **S**, яку отримують з **G**:



**1.3** Визначте формулу **S**, якщо втрата маси стехіометричної реакційної суміші складає 58,3%.

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{58,3}{28 \cdot 2} = 1,04 \text{ моль}. M(\mathbf{S}) = \frac{41,7}{1,04} = 40 \text{ г/моль}. \text{ Це карбід Силіцію } \text{SiC}.$$

Перетворення **G** в **S** перебігає за схемою  $\mathbf{G} \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{S}$  з утворенням проміжних речовин. Усі речовини в ланцюгу містять один спільний елемент, вміст якого спочатку збільшується, а потім знижується.

**1.4** Визначте формули проміжних сполук.

Вміст Силіцію, єдиного можливого спільного елементу, спочатку збільшується, що свідчить про поступове відновлення з утворенням простої речовини.

Проміжні речовини – SiO та Si.

### Задача 2. «Термохімія».

Багато карбонатів є важливими продуктами хімічної промисловості, і тому знання теплових ефектів процесів їх розкладу та утворення мають велике значення. Наприклад, карбонат  $XCO_3$  (X – двозарядний катіон) використовується при виробництві скла. Деякі термохімічні характеристики карбонату та продуктів його розкладу наведено у таблиці.

	$XCO_3$	XO	$CO_2$
$\Delta H$ , КДж/моль	-1096	-603	-394
a	45	47	25
b	0,15	0,01	0,06

**2.1 Розрахуйте** зміну ентальпії розкладу карбонату X при 298K та **вказіть**, екзотермічною чи ендотермічною є дана реакція.

$$\Delta H^f(T) = -394 + (-603) - (-1096) = +99 \text{ КДж / моль}$$

Дана реакція є ендотермічною, оскільки ентальпія реакції додатня.

**2.2 Вкажіть** в яку сторону буде зміщуватись рівновага а) при нагріванні системи, б) при збільшенні тиску? Відповідь аргументуйте.

Згідно принципу Ле-Шательє нагрівання системи призводить до зміщення рівноваги в сторону ендотермічного процесу, тобто в даному випадку розкладу карбонату.

Підвищення тиску призводить до зміщення реакції в сторону де продукти займають менший об'єм, тобто вліво, в сторону карбонату.

**2.3 Обчисліть** ентальпію реакції:  $X + 0,5O_2 \rightarrow XO$

Для реакції:



Ентальпія реакції рівна ентальпії утворення XO, тобто  $\Delta H = -603$  кДж/моль, так як ентальпії утворення простих речовин рівні 0 кДж/моль.

Для знаходження ентальпії при заданій температурі T використовуються дані про теплоємність  $C_p$  (Дж/моль·K). Теплоємність речовини в залежності від температури можна представити в лінійній формі:  $C_p = a + bT$ , де a та b - деякі параметри (значення). Зміна теплоємності  $\Delta C_p$  у ході реакції знаходиться аналогічно розрахунку зміни ентальпії:  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT$ , де  $\Delta a$  та  $\Delta b$  – це зміна параметрів в ході реакції.

**2.4 Розрахуйте** коефіцієнти  $\Delta a$  та  $\Delta b$  для реакції  $XCO_3 = XO + CO_2$

$$\Delta a = a(CO_2) + a(XO) - a(XCO_3) = 25 + 47 - 45 = 27$$

$$\Delta b = b(CO_2) + b(XO) - b(XCO_3) = 0,06 + 0,01 - 0,15 = -0,08$$

**2.5 Розрахуйте** зміну теплоємності  $\Delta C_p$  для даної реакції при 298K та при 1000K.

$$\Delta C_p(298K) = \Delta a + \Delta bT = 27 - 0,08 \cdot 298 = 3,16 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta C_p(1000K) = \Delta a + \Delta bT = 27 - 0,08 \cdot 1000 = -53,00 \text{ Дж/моль}$$

Зазвичай, особливо у вузькому інтервалі температур, ентальпія майже не залежить від температури. Тому часто цією залежністю нехтують. Однак для більш точних розрахунків її варто враховувати. Наприклад, ентальпія утворення  $\text{XCO}_3$  при температурі  $T$  знаходиться за наступною формулою:

$$\Delta H^f(T) = \Delta H^f(298K) + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H^f(298K) + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2)$$

**2.6** Враховуючи, що питома ентальпія утворення при 1000K складає 970,3 Дж/г за абсолютним значенням, **визначте** невідомий метал **X**.

$$\Delta H^f(T) = \Delta H^f(298K) + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) =$$

$$= 99000 + 27 \cdot (1000 - 298) + \frac{-0,08}{2} \cdot (1000^2 - 298^2) =$$

$$= 99000 + 18954 - 36448 = 81506 \text{ Дж/моль}$$

Якщо ми позначимо молекулярну масу невідомого металу як  $x$  ми отримаємо наступний вираз:

$$970,3 \frac{\text{Дж}}{\text{г}} \cdot x \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 81506 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \Rightarrow x = \frac{81506}{970,3} = 84 \text{ г/моль}$$

Отже карбонат, це магній карбонат, тобто метал **X** – Mg

### Задача 3. «Титрування».

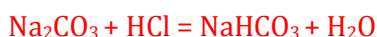
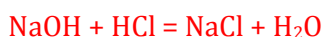
Головною домішкою у технічному натрій гідроксиді є натрій карбонат. Для аналізу зразку технічного натрій гідроксиду відібрали пробу масою 1,0250 г і розчинили у мірній колбі місткістю 250,0 мл. Аліквоту цього розчину об'ємом 25,0 мл титрували 0,09931 М розчином хлоридної кислоти з індикатором фенолфталеїном до зникнення забарвлення і витратили 24,50 мл кислоти. Після цього додали індикатор метиловий оранжевий і продовжували титрувати до зміни його забарвлення. На титрування з метиловим оранжевим витратили 0,58 мл розчину кислоти. Вважайте, що інші домішки не реагують з HCl.

Інтервали переходу індикаторів:  $\Delta \text{pH}(\text{метиловий оранж}) = 3-4,5$      $\Delta \text{pH}(\text{фенолфталеїн}) = 8-10$

Константи дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :     $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,     $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ .

**3.1 Напишіть** рівняння реакцій, які відбулись під час титрування з кожним індикатором.

Фенолфталеїн знебарвлюється у слабколужному середовищі при pH від 8 до 10, а метиловий оранжевий змінює забарвлення в слабкокислому середовищі орієнтовно при pH 4. Тому під час титрування з фенолфталеїном відбуваються реакції:



Після завершення титрування з фенолфталеїном середовище є слабколужним (гідроліз  $\text{NaHCO}_3$ ).

З метиловим оранжевим середовище є слабкокислим (часткове утворення  $\text{H}_2\text{CO}_3$  з розчиненого  $\text{CO}_2$ ):



**3.2 Обчисліть** масові частки натрій гідроксиду та натрій карбонату у зразку технічного NaOH.

Використаємо такі позначення величин:

$V_1 = 250$  мл – загальний об'єм розчину, мл;

$V_2 = 25,0$  мл – об'єм аликвотної частини розчину, мл;

$V_3 = 24,50$  мл – об'єм розчину HCl, витраченої на титрування з метиловим оранжевим, мл

$V_4 = 0,58$  мл – об'єм розчину HCl, витраченої на титрування з метиловим оранжевим, мл;

$C(\text{HCl}) = 0,09931$  М – молярна концентрація HCl, моль/л;

$m_{\text{пр}} = 1,0250$  г – маса проби, г.

Для 25,0 мл розчину проби:

$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_4}{1000} = \frac{0,09931 \cdot 0,58}{1000} = 5,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Такою ж була і вихідна кількість речовини  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , бо після завершення титрування з фенолфталеїном  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  повністю перетворився у  $\text{NaHCO}_3$ .

Маса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  у пробі (250,0 мл вихідного розчину):

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_1}{V_2} = \frac{5,76 \cdot 10^{-5} \cdot 106 \cdot 250,0}{25,0} = 0,0611 \text{ г}$$

Масова частка соди у технічному Натрій гідроксиді:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{пр}}} = \frac{0,0611}{1,0250} = 0,0596 = 5,96 \%$$

3). Масову частку частка NaOH у технічному натрій гідроксиді не можна обчислювати як різницю  $100 \% - 5,96 \% = 94,04 \%$ , оскільки крім  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  проба може містити ще й інші домішки, які не впливають на результати титрування, наприклад, воду.

На титрування NaOH витратили  $\Delta V = V_3 - V_4 = 24,50 - 0,58 = 23,92$  мл розчину HCl. Отже,

$$n(\text{NaOH}) = n'(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot \Delta V}{1000} = \frac{0,09931 \cdot 23,92}{1000} = 0,002375 \text{ моль}$$

Маса NaOH у пробі (250,0 мл вихідного розчину):

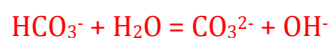
$$m(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_1}{V_2} = \frac{0,002375 \cdot 40 \cdot 250,0}{25,0} = 0,9502 \text{ г}$$

Масова частка NaOH у технічному натрій гідроксиді:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{пр}}} = \frac{0,9502}{1,0250} = 0,927 = 92,7 \%$$

**3.3 Обчисліть** рН у точці еквівалентності розчину після закінчення титрування з фенолфталеїном.

Якщо знехтувати  $K_2$  та автопротолизом води, то рН у точці еквівалентності буде визначатися гідролізом гідрокарбонат-йону:

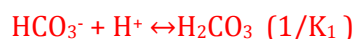


$$K_h = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Звідки  $[\text{OH}^-] = 0,51 \cdot 10^{-5}$

$$[\text{H}^+] = 1,96 \cdot 10^{-9}, \text{ рН} = 8,7$$

Якщо врахувати  $K_2$  та автопротолиз води, то



$$C(\text{H}^+) = C(\text{CO}_3^{2-}) - C(\text{H}_2\text{CO}_3) + C(\text{OH}^-)$$

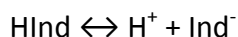
$$C(\text{H}^+) = \frac{K_2 C_{\text{солі}}}{C(\text{H}^+)} - \frac{C(\text{H}^+) C_{\text{солі}}}{K_1} + \frac{K_w}{C(\text{H}^+)}$$

$$C(\text{H}^+)^2 K_1 = K_2 K_1 C_{\text{солі}} - C(\text{H}^+)^2 C_{\text{солі}} + K_w K_1$$

$$(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_2 K_1 C_{\text{солі}} + K_w K_1}{K_1 + C_{\text{солі}}}} \approx \sqrt{K_2 K_1}$$

$\text{рН} = 8,36$

Кисотно-основними індикаторами зазвичай є слабкі органічні кислоти або основи, протонувана і депротонувана форми яких мають різне забарвлення. Спрощено це можна зобразити так:



Як відомо, індикатор змінює забарвлення не миттєво, а поступово, по мірі того, як змінюється співвідношення між концентраціями його протонованої та депротонованої форми. Цей інтервал зміни забарвлення називають інтервалом переходу індикатора і приблизно визначають в одиницях рН за формулою:

$$\Delta \text{рН} = \text{рК}_{\text{HInd}} \pm 1$$

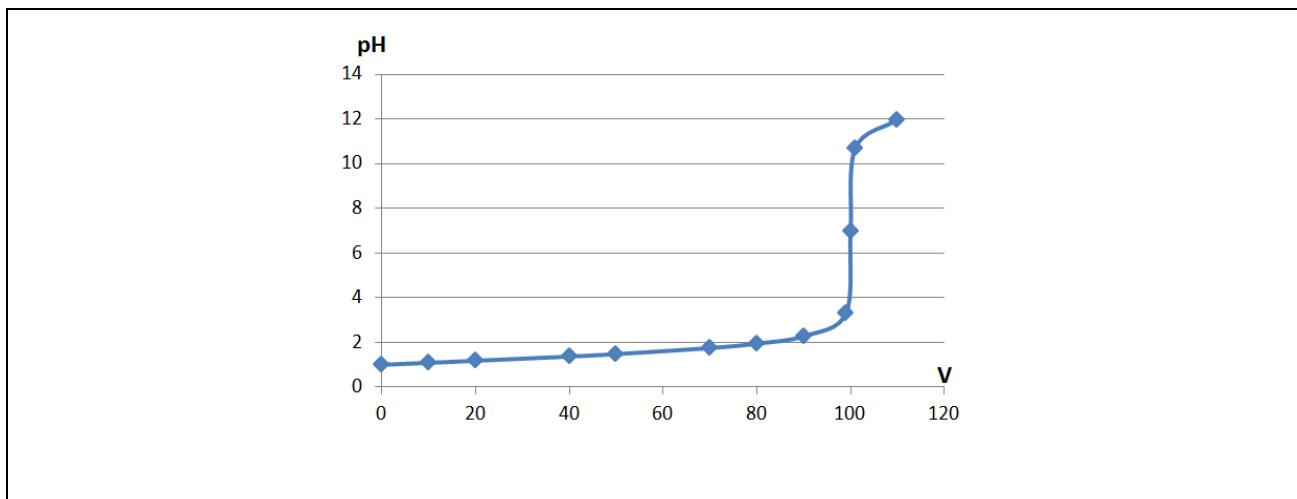
**3.4 Розрахуйте** відношення  $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$  на початку інтервалу переходу фенолфталеїну (при рН=8).

$$\Delta \text{рН} = \text{рК}_{\text{HInd}} \pm 1 = 9 \pm 1, \text{ звідки } \text{рК}_{\text{HInd}} = 9 \text{ тобто } \text{К}_{\text{HInd}} = 10^{-9}$$

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{\text{К}_{\text{HInd}}} = \frac{10^{-8}}{10^{-9}} = 10$$

Важливою характеристикою процесу титрування є крива титрування – графік залежності рН розчину, що титрують від об'єму доданого титранту.

**3.5 Побудуйте** криву титрування 100 мл 0,1М розчину хлоридної кислоти 0,1М розчином NaOH.



#### Задача 4. «Метал з лепідоліту».

Метал **X** вперше був знайдений у мінералі лепідоліті в 1861 році, і є другим елементом, відкритим за допомогою спектрального аналізу. Для вивчення його властивостей першовідкривачам довелось переробити 150 кг мінералу.

Кислотному розкриттю (переведення усіх металічних елементів у розчинну форму) піддали зразок лепідоліту масою 270,3 г. В результаті низки лабораторних маніпуляцій із зазначеної маси лепідоліту вдалося отримати суміш масою 42,0691, що складається з хлориду металу **X** та хлориду його сусіда за підгрупою. Цю суміш обробили надлишком розчину кислоти **A** і отримали суміш солей масою 136,3920 г, що містить 2,0134 г солі **B**. Нагрівання **B** у струмені водню дало чистий хлорид металу **X**, метал **C** (0,6787 г) і бінарний газ **D** (311,7 мл, н.у.). Додавання надлишку розчину аргентум нітрату до розчину хлориду металу **X** призводить утворення 0,9975 г осаду. Описані речовини містять не більше 3-х елементів. Відомо, що газ **D** дуже добре розчиняється у воді, утворюючи розчин, в якому лакмус набуває червоного забарвлення.

#### 4.1 Визначте речовини **A**, **B**, **C**, **D**, **X**.

Виходячи з умови сіль **B** містить 2 метали і Хлор, і очевидно, є подвійною або комплексною сіллю.

При дії водню відновлюється лише один з двох металів (**C**), отже газ **D** – HCl.

Знайдемо атомну масу **C**:

$$M_z(\text{C}) = \frac{0,6787 \cdot 1000 \cdot 22,4}{311,7} = 48,77$$

Отже, **B** складається з PtCl<sub>4</sub> і ще одного хлориду.

Знайдемо його молярну масу:

$$M_z(\text{XCl}_n) = \frac{(2,0134 - (0,6787 \cdot 336,8) / 195,08) \cdot 143,32}{0,9975} = 120,92$$

Звідси, **B** – Rb<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, **A** – H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

Ступінь окиснення	M(C), г/моль	Можливий метал
1	48,77	–
2	97,54	–
3	146,31	–
4	195,08	Pt
5	243,85	–
6	>250	–

Ступінь окиснення	M(X), г/моль	Можливий метал
1	85,47	Rb
2	170,94	–
3	>250	–



**4.2 Визначте** масову частку металу **X** в лепідоліті. **Встановіть** якісний і кількісний склад (масові частки) суміші, що складається з хлориду металу **X** та хлориду його сусіда за підгрупою, отриманої при розкритті мінералу.

Маса хлориду Рубідію, отриманого із зразка:  $m(\text{RbCl}) = 0,8416$  г,  $m(\text{Rb}) = 0,5949$  г.  $\omega(\text{Rb}) = 0,5949/270,3 = 0,0022 = 0,22\%$

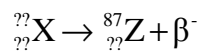
Знайдемо атомну масу другого металу:

$$\frac{42,0691 - 0,8416}{M + 35,45} = \frac{2 \cdot (136,392 - 2,0134)}{2M + 407,78}, M = 39,08 \text{ г/моль. Це Калій.}$$

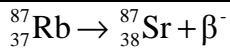
$$\omega(\text{RbCl}) = \frac{0,8416}{42,0691} = 0,02 \text{ або } 2\%$$

$$\omega(\text{KCl}) = 98\%.$$

Більш ніж через 40 років потому була відкрита радіоактивність природного **X**, викликана розпадом одного з його ізоотопів за схемою:



**4.3 Напишіть** рівняння розпаду ізоотопу **X**, **визначте Z**.



Елемент **Z** – Стронцій

**4.4** Природний **X** складається з 2-х ізоотопів, масові числа яких відрізняються на 2 одиниці.

**Розрахуйте** ізоотопний склад (за масою) природного **X**. (При розрахунках вважайте масові числа нуклідів цілими).

Атомна маса Рубідію дорівнює 85,47. Якщо масове число одного ізоотопу 87, тоді масове число другого – 85.

$$\text{Вміст } {}^{85}\text{Rb} = \frac{87 - 85,47}{87 - 85} = 0,765 \text{ или } 76,5\% (76,08\% \text{ за масою})$$

$$\text{Вміст } {}^{87}\text{Rb} = 0,235 \text{ або } 23,5\% (23,92\% \text{ за масою})$$

Час (**t**), необхідний для розкладу певної маси радіоактивного ізоотопу обчислюється за формулою:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{m_0}{m},$$

де **m<sub>0</sub>** – початкова маса ізоотопу, **m** – маса ізоотопу в момент часу **t**, **k** – константа розпаду.

**4.5** З двох ізоотопів тільки один є радіоактивним ( $k=1,42 \cdot 10^{-11}$  років<sup>-1</sup>). **Обчисліть** період напіврозпаду радіоактивного ізоотопу елементу **X**.

$$\frac{m_0}{m} = 2, \text{ тоді } t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = 4,88 \cdot 10^{10} \text{ років}$$

**4.6** Зразок металу **X** чистотою 99,9 % знаходиться в запаяній вакуумованій ампулі.

**Розрахуйте** час, за який відбудеться зменшення чистоти металу **X** до 99 %. Вважайте, що ампула може зберігатися нескінченно довго.

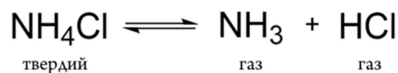
Фактично, в початковий момент часу, в ампулі знаходиться суміш щонайменше трьох речовин:  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{87}\text{Rb}$  і домішки. З часом відбувається зменшення кількості  $^{87}\text{Rb}$ , а, отже, зниження чистоти зразка. Різниця між початковим і кінцевим вмістом Рубідію обумовлена кількістю  $^{87}\text{Rb}$ , що зазнав розпаду.

Час, необхідний для розпаду такої кількості речовини дорівнює:

$$t = \frac{1}{1,42 \cdot 10^{-11}} \cdot \ln \frac{99,9 \times 0,235}{99 - 99,9 \times 0,765} = 2752843559 \sim 2,75 \cdot 10^9 \text{ років}$$

### Задача 5. «Рівновага».

Розглянемо реакцію яка відбувається у закритій посудині при температурі 550 К (у системі завжди є надлишок твердої солі) і в якій досить швидко встановлюється рівновага.



Процес утворення хлориду амонію з амоніаку та хлороводню є екзотермічним, при утворенні 1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  за 550 К виділяється 3290 Дж енергії.

5.1 Розрахуйте зміну ентальпії процесу, наведеного у задачі.

$$\Delta H = 3,29 \text{М}(\text{NH}_4\text{Cl}) = + 176 \text{ кДж/моль}$$

5.2 До системи додали певну кількість  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (тв.). Вкажіть, як зміниться парціальний тиск  $\text{HCl}$  у системі.

збільшиться

зменшиться

не зміниться

5.3 Температуру системи підвищили, об'єм лишився незмінним. Вкажіть, як зміниться маса  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (тв.).

збільшиться

зменшиться

не зміниться

5.4 Об'єм системи збільшили, тиск залишився сталим. Вкажіть, як зміниться парціальний тиск  $\text{NH}_3$ .

збільшиться

зменшиться

не зміниться

5.5 При незмінному об'ємі та температурі у систему додали певну кількість  $\text{HCl}$ (газ). Вкажіть, як зміниться значення константи рівноваги  $K_p$  даної реакції.

збільшиться

зменшиться

не зміниться

5.6 Запишіть вираз для  $K_p$  даної реакції.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}$$

5.7 При незмінному об'ємі та температурі у систему додали певну кількість  $\text{NH}_3$ (газ). **Вкажіть**, як зміниться парціальний тиск  $\text{HCl}$ (газ) у системі після відновлення рівноваги.

збільшиться

**зменшиться**

не зміниться

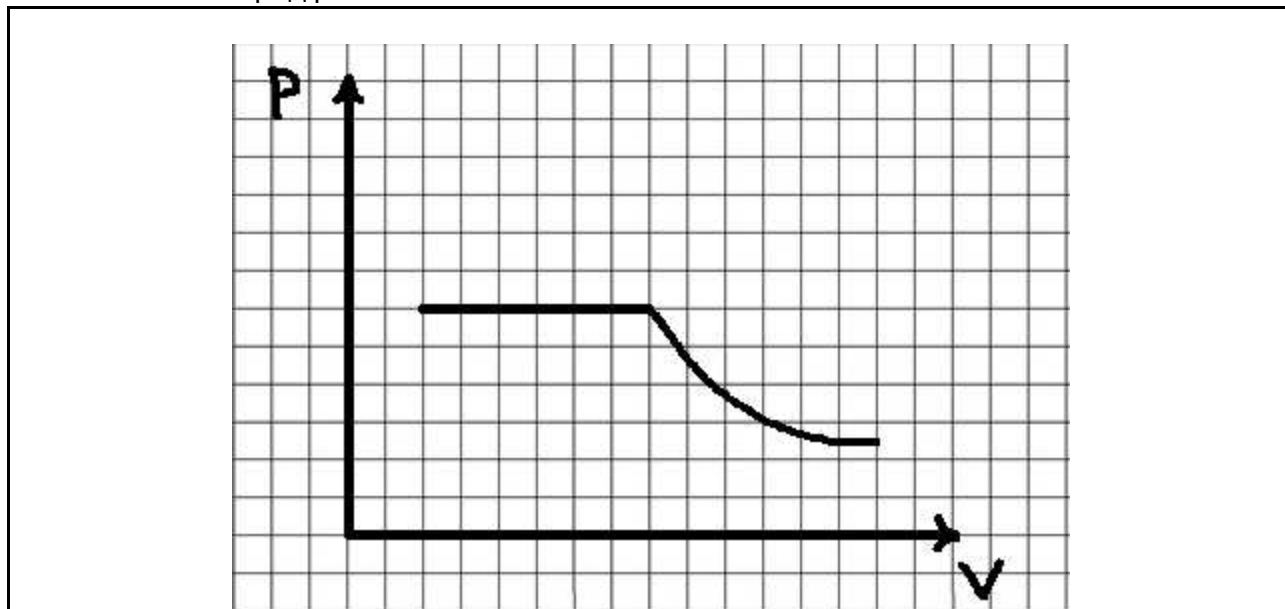
5.8 У систему додали певну кількість  $\text{Ne}$ . Температура та об'єм не змінилися. **Вкажіть**, як зміниться кількість молів  $\text{NH}_3$ (газ) у системі.

збільшиться

зменшиться

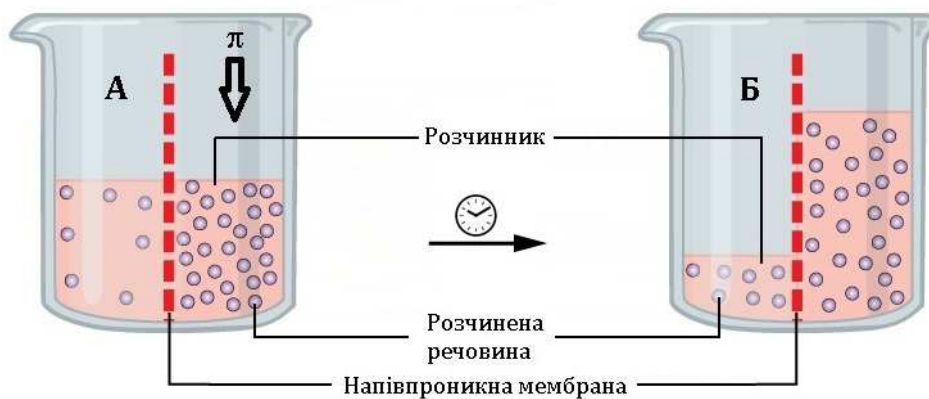
**не зміниться**

5.9 У герметичну посудину, що здатна змінювати об'єм, помістили певну кількість амоній хлориду, нагріли і повільно почали збільшувати об'єм, підтримуючи температуру сталою. Схематично **зобразіть** на графіку залежність загального тиску в посудині від її об'єму. Зверніть увагу, що збільшення об'єму продовжили навіть після того, як весь амоній хлорид розклався.



### Задача 6. «Осмоз».

Осмоз – це явище спонтанного руху розчинника через напівпроникну мембрану в область з більшою концентрацією розчиненої речовини, тобто в напрямку вирівнювання концентрації по обидві частини мембрани. Саме за відкриття осмосу в 1901 році Jacobus van't Hoff отримав першу Нобелівську премію. Ілюстрація осмосу наведена на малюнку, де в склянці з напівпроникною мембраною показано розподіл розчинника та розчиненої речовини до (стакан А) та після встановлення рівноваги за рахунок осмосу (стакан Б).



Кількісною мірою осмосу є осмотичний тиск  $\pi$ , що дорівнює зовнішньому тиску, який треба прикласти для того, щоб не відбувалась міграція розчинника через мембрану. На наведеному малюнку це той тиск, що треба прикласти до правої частини склянки **А** для того щоб рівень розчинника в обох частинах склянки не змінювався з часом. Розрахувати осмотичний тиск можна за наступною формулою:

$$\pi = i \cdot cRT,$$

де  $i$  – ізотонічний коефіцієнт, константа, що характеризує розчинену речовину;  $c$  – молярна концентрація;  $R$  – газова стала;  $T$  – температура (всі величини в одиницях СІ). Фізичний зміст ізотонічного коефіцієнту – це середня кількість частинок, що утворюється (в тому числі за рахунок дисоціації) при розчиненні однієї формульної одиниці речовини. Наприклад, ізотонічний коефіцієнт глюкози дорівнює одиниці, хлориду натрію – двом, а для електроліту складу  $A_nB_m$  зі ступенем дисоціації  $\alpha = 0,6$  він складає 1,6.

### 6.1 Поясніть, що таке напівпроникна мембрана?

Напівпроникна мембрана – це мембрана, що дозволяє певним молекулам/йонам (у прикладі на малюнку – воді) проходити через неї за допомогою дифузії. При цьому інші молекули/йони не в змозі дифундувати через таку мембрану. Тобто, має місце селективна дифузія певних частинок в присутності інших частинок. Звідси походить ще одна назва напівпроникної мембрани – селективно проникна мембрана.

### 6.2 Виведіть формулу, що зв'язує уявний ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт для електроліту $A_nB_m$ .



Нехай ступінь дисоціації даного електроліту складає  $\alpha$  при початковій кількості молекул електроліту  $N_0$ . Тоді рівноважна кількість молекул  $A_nB_m$  складе  $N_0 \cdot (1 - \alpha)$ , катіону –  $N_0 \cdot n \cdot \alpha$ , а аніону –  $N_0 \cdot m \cdot \alpha$ . Таким чином:

$$i = (N_0 \cdot (1 - \alpha) + N_0 \cdot n \cdot \alpha + N_0 \cdot m \cdot \alpha) / N_0 = 1 - \alpha + \alpha \cdot (n + m) = 1 + \alpha \cdot (n + m - 1)$$

### 6.3 Осмотичний тиск 1 М розчину кальцій хлориду за стандартних умов становить 6937,2 Па. Розрахуйте уявний ступінь дисоціації солі.

Для початку розрахуємо ізотонічний коефіцієнт для даної солі в даному розчині:

$$i = \frac{\pi}{cRT} = \frac{6937,2}{1 \cdot 8,314 \cdot 298} = 2,8$$

Використовуючи виведене в п. 1 співвідношення розрахуємо уявний ступінь дисоціації:

$$\alpha = \frac{2,8 - 1}{1 + 2 - 1} = 0,9 \text{ або } 90\%$$

Явище осмосу дуже важливе для всіх живих організмів, оскільки всі клітини оточені зовнішньою мембраною, що є напівпроникною. Наприклад, завдяки осмосу коріння рослини здатне поглинати воду з ґрунту. Одним з варіантів осмосу, що знайшов широке застосування є зворотний осмос – процес розділення, що використовує зовнішній тиск для «продавлювання» розчинника через напівпроникну мембрану, залишаючи з одного боку чистий розчинник, а з іншого – розчин однієї або декількох розчинених речовин. Для того щоб розділення чистого розчинника від розчину відбувалося, зовнішній тиск повинен бути більший за осмотичний тиск в наявній системі. Зворотний осмос використовується для очищення та опріснення води як в промисловості, так і в домашньому господарстві – за допомогою осмотичних фільтрів очищення води.

**6.4 Обчисліть** об'єм прісної води, що можна одержати з 1 л морської, якщо установка для опріснення працює при 97 °С та в змозі створити максимальний зовнішній тиск на мембрану в 60 бар? Вважайте що морська вода складається з розчину 5,55 г кальцій хлориду та 29,25 г натрій хлориду в 1 л води. Вважайте, що вказані солі дисоціюють на 100%.

Перерахувавши на кількості речовини, отримаємо, що в 1 л морської води міститься 0,05 моль кальцій хлориду та 0,5 моль натрій хлориду. Враховуючи повноту дисоціації, маємо:  $i_{CaCl_2} = 3$ ,  $i_{NaCl} = 2$ . Позначимо об'єм кінцевого розчину  $V$ . Процес зупиниться, коли сумарний осмотичний тиск солоного розчину дорівнюватиме:

$$\begin{aligned} \pi &= i_{CaCl_2} \cdot c_{CaCl_2} \cdot RT + i_{NaCl} \cdot c_{NaCl} \cdot RT = (i_{CaCl_2} \cdot \nu_{CaCl_2} + i_{NaCl} \cdot \nu_{NaCl}) \cdot \frac{RT}{V} = \\ &= (3 \cdot 0,05 + 2 \cdot 0,5) \cdot \frac{8,314 \cdot 370}{V} = \frac{3537,6}{V} \end{aligned}$$

Приймаючи, що за умовою зовнішній тиск на мембрану складає 60 бар і вирішуючи рівняння відносно об'єму, отримуємо  $V = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Враховуючи, що знайдений нами об'єм – це об'єм солоного розчину, отримуємо для об'єму прісної води 410 мл.

Альтернативно прісну воду можна отримувати за рахунок дистиляції морської води. Під час дистиляції 1л морської води було отримано 800 мл прісної.

**6.5 Обчисліть** різницю між температурами кипіння розчину на початку та в самому кінці дистиляції. Густина розчину вважайте незмінною і рівною 1 г/мл.

Для довідки: ебуліоскопічна стала води  $k=0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ ; підвищення температури кипіння розчину розраховується за формулою  $\Delta T = i \cdot k \cdot c_m$ , де  $c_m$  – моляльна концентрація розчиненої речовини [моль/кг];  $k$  - ебуліоскопічна стала води [К·кг/моль].

Розрахуємо моляльні концентрації солей та підвищення температури кипіння для початкового та кінцевого розчину.

Вихідний розчин: маса розчину – 1 кг, маса солей – 34,8 г, маса води 965,2 г; кількість речовини хлоридів кальцію та натрію 0,05 та 0,5 моль відповідно. Моляльність  $c_m(CaCl_2) = 0,05/0,9652 = 0,052 \text{ моль/кг}$ ;  $c_m(NaCl) = 0,5/0,9652 = 0,52 \text{ моль/кг}$ .  $\Delta T = 0,52 \cdot 3 \cdot 0,052 + 0,52 \cdot 2 \cdot 0,52 = 0,62 \text{ К}$ .

Кінцевий розчин: маса – 0,2 кг, маса солей – 34,8 г, маса води – 165,2 г; кількість речовини хлоридів кальцію та натрію 0,05 та 0,5 моль відповідно. Моляльність  $c_m(CaCl_2) = 0,05/0,1652 = 0,3 \text{ моль/кг}$ ;  $c_m(NaCl) = 0,5/0,1652 = 3,03 \text{ моль/кг}$ .  $\Delta T = 0,52 \cdot 3 \cdot 0,3 + 0,52 \cdot 2 \cdot 3,03 = 3,62 \text{ К}$ .

Різниця температур кипіння на початку та в кінці дистиляції складає 3 К.

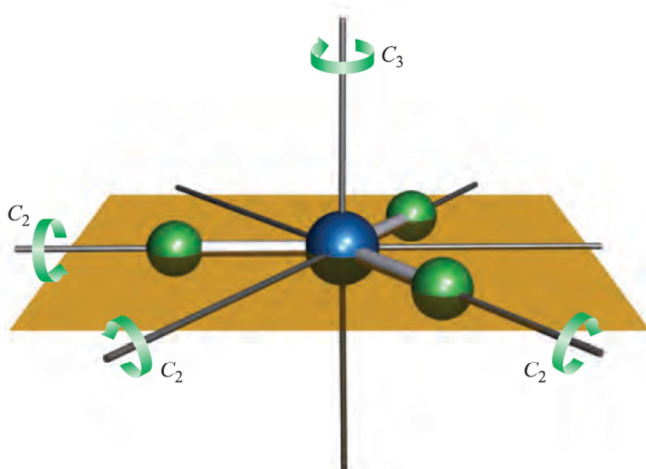
## 9 клас. 2 тур.

### Задача 1. «Молекулярна симетрія».

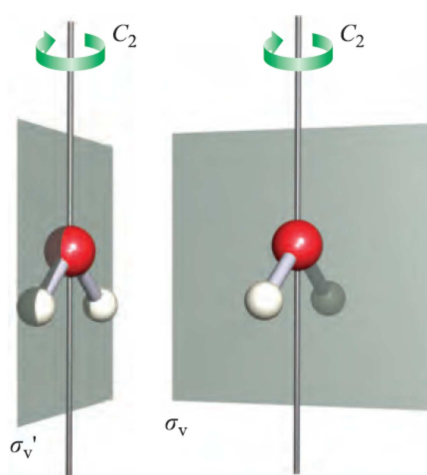
В хімії симетрія відіграє важливу роль як на молекулярному рівні, так і при розгляді кристалічних систем. Розуміння симетрії є базою для цілого ряду фізико-хімічних досліджень, а також квантово-хімічних розрахунків.

Чимало молекул є симетричними, маючи при цьому певний набір елементів симетрії. До основних елементів симетрії відносять такі: вісь симетрії, площину симетрії і центр симетрії (інверсії). Віссю симетрії  $n$ -го порядку називається вісь, що проходить через молекулу таким чином, що при обертанні навколо неї на певних кут, що дорівнює  $360^\circ/n$ , молекула повертається у положення, що не відрізняється від початкового.

Наприклад, молекула  $\text{BF}_3$  має одну вісь 3-го порядку ( $C_3$ ) і три осі 2-го порядку ( $C_2$ ):



Площиною симетрії називається площина, що проходить через молекулу таким чином, що половина молекули по один бік від площини є дзеркальним відображенням іншої половини.

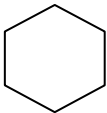

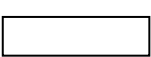


Так, наприклад, молекула води має 2 площини симетрії.

Центром симетрії називається точка всередині предмета, що характеризується тим, що пряма, проведена через неї від будь-якого елемента, при подовженні на рівну відстань

від цієї точки, співпадає з ідентичним елементом. Так, центр шару чи куба є центром симетрії.

**1.1 Визначте**, які елементи симетрії і яка їх кількість характерні для наведених двовимірних фігур. Площину, в якій знаходяться самі фігури, не враховуйте.

Фігура	Вісь симетрії (порядок осі і кількість)	Площина симетрії (кількість)	Центр симетрії (є чи нема)
	1 вісь 6-го порядку; 6 осей 2-го порядку	6	є
	1 вісь 3-го порядку; 3 осі 2-го порядку;	3	Нема
	3 осі 2-го порядку;	2	є

**1.2 Заповніть** всі порожні клітини в таблиці

Молекула	Тип гібридизації некінцевих атомів	Форма молекули відповідно до теорії Гіллеспі	Вісь симетрії (порядок осі і кількість)	Площина симетрії (кількість)	Центр симетрії (є чи нема)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	sp <sup>3</sup>	Кутова форма	1 вісь 2-го порядку;	Дві	нема
<b>BF<sub>3</sub></b>	sp <sup>2</sup>	Плоский трикутник	1 вісь 3-го порядку; 3 осі 2-го порядку;	чотири	Нема
<b>CO<sub>2</sub></b>	sp	Лінійна молекула	1 вісь ∞-го порядку; 1 вісь 2-го порядку	Одна	є
<b>NH<sub>3</sub></b>	sp <sup>3</sup>	Тригональна піраміда	1 вісь 3-го порядку;	Три	нема
	sp <sup>3</sup>	Тетраедр	4 осі 3-го	Шість	Нема

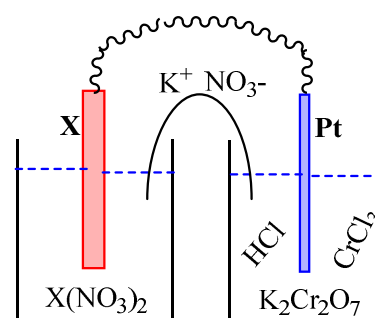
$\text{CCl}_4$			порядку; 6 осей 2-го порядку;		
$\text{SO}_2$	$sp^2$	Кутова форма	1 вісь 2-го порядку;	Дві	Нема
$\text{SF}_4$	$sp^3d$	Дисфеноїд	1 вісь 2-го порядку;	Дві	нема
$\text{PCl}_5$	$sp^3d$	Тригональна біпіраміда	1 вісь 3-го порядку; 3 осі 2-го порядку	чотири	нема
$\text{XeF}_4$	$sp^3d^2$	Квадрат	1 вісь 4-го порядку; 4 осі 2-го порядку;	П'ять	є
$\text{SF}_6$	$sp^3d^2$	Октаедр	3 осі 4-го порядку; 4 осі 3-го порядку; 6 осей 2-го порядку	Дев'ять	Є

**1.3 Вкажіть**, які з молекул, перерахованих у попередньому завданні, є полярними.

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,

### Задача 2. «Гальванічний елемент».

Деякий гальванічний елемент складається з двох електродів (див. схему). Перший електрод – це шматок платини ( $m = 6\text{г}$ ), занурений в 500 мл розчину калій дихромату ( $C=1\text{моль/л}$ ), хром (III) хлориду ( $C=1\text{моль/л}$ ) та хлоридної кислоти. рН цього розчину становить 0,2. Другий електрод – метал  $X$  масою 15 г, занурений в 500 мл розчину його нітрату  $X(\text{NO}_3)_2$  з концентрацією 1 моль/л. Два електроди з'єднано сольовим містком ( $\text{KNO}_3$ ).



**2.1 Вкажіть**, який з електродів є катодом, а який анодом та **зазначте** напрямок руху електронів. Стандартні потенціали:  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1,33\text{В}$ ,  $E^0(\text{X}^{2+}/\text{X})=-0,40\text{В}$ .

На аноді відбувається процес окиснення, на катоді – відновлення. Стандартний потенціал  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$  більший за  $E^0(\text{X}^{2+}/\text{X})$ , отже дихромат є окисником і він окиснює метал.



Отже анод – це метал **X**, а катод – платина.  
Електрони рухаються від аноду до катоду.

**2.2 Запишіть** схему гальванічного елемента у вигляді: (-)... ||...||...| ...(+)

$(-) X | X^{2+} || Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+ | Pt (+)$

**2.3 Напишіть** рівняння напівреакцій, які відбуваються у кожній з двох частин гальванічного елемента, та загальної окисно-відновної реакції.

Анод:  $X \rightarrow X + 2e^-$

Катод:  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Загальна реакція:  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3X \rightarrow 2Cr^{3+} + 3X^{2+} + 7H_2O$

В результаті роботи гальванічного елемента маса одного з електродів змінилася на 2,8 г, а рН розчину, в який занурено перший електрод, підвищився до 0,4.

**2.4 Обчисліть**, якими стали маси катоду та аноду в результаті роботи гальванічного елемента.

В даному гальванічному елементі катод – це інертний метал (платина), отже з ним нічого не відбувається і його маса залишається такою ж, тобто 6г. В електрохімічній реакції метал **X** окислюється і тому зміна маси (0,672 г) пов'язана з його поступовим розчиненням. Отже маса платівки складе  $(15-2,8=)$  12,2 г.

**2.5 Встановіть** невідомий метал **X**.

Початкова концентрація  $[H^+] = 10^{-0,2} = 0,631$  моль/л, а кінцева  $[H^+] = 10^{-0,4} = 0,398$  моль/л  
Зміна концентрації складає  $(0,631 - 0,398 =)$  0,233 моль/л, враховуючи, що об'єм розчину 500мл, зміна кількості кислоти складає 0,1165 моль.  
Тоді кількість окисненого металу складе:  $0,1165 \cdot 3/14 = 0,025$  моль.  
Знаючи зміну маси (2,8 г), молекулярна маса металу  $M = m/v = 2,8/0,025 = 112$  г/моль.  
Отже метал – Кадмій.

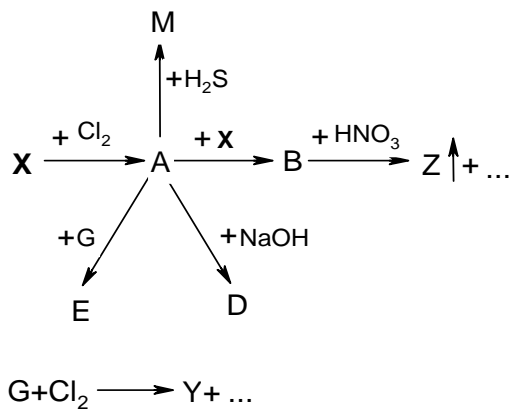
**2.6 Вкажіть**, заміна металу **X** на які метали (Zn, Ni або Cu) призведе до збільшення електрорушійної сили гальванічного елемента. Відповідь аргументуйте. Вважайте, що розчин  $X(NO_3)_2$  замінений на розчин відповідного нітрату металу, а відповідні потенціали:  $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34V$ ,  $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,25V$ ,  $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$

Електрорушійна сила  $E = E_{ок} - E_{відн} = 1,33 - E^0(Me^{2+}/Me)$ . Отже елемент з цинковим електродом буде мати більшу електрорушійну силу (2,09В), ніж кадмій (1,73В).

### Завдання 3. «Шерлок і хімія».

Все більшої популярності набуває серіал «Шерлок», в якому головний герой неодноразово використовує свої знання в області хімії при розслідуванні злочинів. Так, одного разу він зумів лише за обгорткою цукерок зрозуміти, що злочинець використав деяку просту речовину **X** для «смерті на відстані» (мається на увазі, що жертва помирає від інтоксикацію в той час, коли злочинця поруч немає).

Нижче наведено схему перетворень за участю речовини **X**:



Речовина **X** з хлором за температури (70-120°C) утворює речовину **A**, що при нагріванні до 250°C здатна далі реагувати з **X**. Продуктом останньої реакції є сполука **B**, при взаємодії якої з концентрованою нітратною кислотою спостерігається виділення бурого газу **Z**.

При дії на **A** розбавленою розчином **NaOH** випадає осад **D** жовтого кольору. Речовину **D** можна отримати з простих речовин в одну стадію, причому колір її буде червоним.

Відомий реагент **E**, що використовується в аналітичній хімії, утворюється при реакції **A** з насиченим розчином бінарної солі калію **G**. При дії на **G** хлором виділяється проста речовина **Y** фіолетового кольору.

Речовина **M**, що утворюється при пропусканні  $\text{H}_2\text{S}$  через розчин **A** здавна використовувалась як червоний пігмент при виробництві фарб. Однак на сьогодні її використання суттєво обмежили з огляду на токсичність елемента **X**.

Відомо, що відношення масових часток елемента **X** у речовинах **M** та **D** складає:

$$\frac{w(\text{X})_{\text{в } M}}{w(\text{X})_{\text{в } D}} = 0.9313$$

### 3.1 Встановіть невідомі речовини **A, B, Z, M, G, Y, D, X, E**

З умови задачі зрозуміло, що **M** – сульфід ( $\text{X}_2\text{S}_n$ ), а **D** – оксид (не може бути гідроксидом, бо сказано, що можна отримати з простих речовин).

$$\frac{M(\text{X}) + nM(\text{O})}{M(\text{X}) + nM(\text{S})} = 0.9313; \Rightarrow M(\text{X}) = 200.87n, \text{ при } n=1 \text{ це Hg. (X)}$$

Отже, **M**-HgS (кіновар), **D**- HgO.

Тоді **A**-HgCl<sub>2</sub>(сулема), **B**-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(каломель)

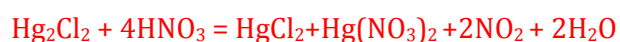
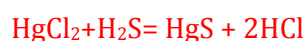
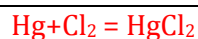
За описом кольору легко здогадатися, що **Y** -йод. Оскільки **G** - бінарна сіль, що містить калій та йод, то це калій йодид.

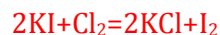
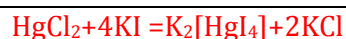


Бурий газ, що утворюється при реакції з нітратною кислотою - це  $\text{NO}_2$  (**Z**)

**A** - HgCl<sub>2</sub>, **B** - Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **Z** -  $\text{NO}_2$ , **M** - HgS, **G** - KI, **Y** - I<sub>2</sub>, **D** - HgO, **X** - Hg, **E** - K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]

### 3.2 Напишіть рівняння всіх згаданих в умові реакцій



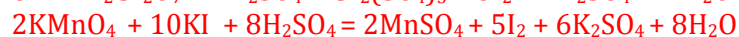
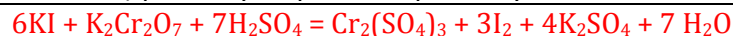


**3.3 Розрахуйте** ДР (**B**), якщо розчинність **B** у воді = 0,0307 мг/100 мл

$$\text{ДР} (\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = C(\text{Hg}_2^{2+}) \cdot C(\text{Cl}^-)^2 = 4 \cdot 10^{-6} \cdot S^3 / (M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2))^3 = 4 \cdot 10^{-6} \cdot (0.0307)^3 / (473)^3 = 1.09 \cdot 10^{-18}$$

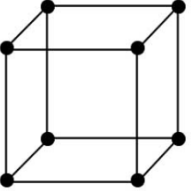
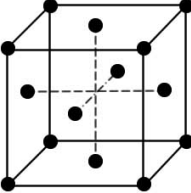
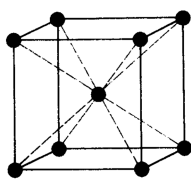
**3.4 Сіль G** використовується в аналітичній хімії для встановлення концентрації розчинів окисників. **Наведіть** рівняння реакцій, що відбуваються при додаванні солі **G** до:

- А) розчину калій дихромату, підкисненого сульфатною кислотою;
- Б) розчину калій перманганату, підкисненого сульфатною кислотою;
- В) розчину гідроген пероксиду.



Речовина **M** може існувати у вигляді двох структурних модифікацій – **α-M** та **β-M**, причому для **β-M** характерна кубічна кристалічна ґратка. Як відомо, існує три основних типи кубічних ґраток: примітивна (проста), гранецентрована та об'ємцентрована.

**3.5 Визначте** кількість атомів, що припадає на одну елементарну комірку для кожного з типів кубічної ґратки.

ґратка	Обчислення/пояснення	Відповідь (кількість атомів)
	$\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$	1
	$\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$	4
	$\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$	2

**Задача 4. «Герхардтит».**

При осадженні Купруму з його солей складу  $\text{CuX}_2$  за допомогою недостатньої кількості луку, утворюються різноманітні основні солі складу  $\text{Cu}_n(\text{OH})_m\text{X}_k$  ( $n, m, k$  – цілі числа). Наприклад, у випадку купрум (II) нітрату найбільш стійким основним нітратом є сполука **A**, що містить 40% (за масою) Оксигену. В природі вона зустрічається у вигляді мінералу оксамитово-зеленого кольору герхардтиту, який є частим супутником інших мідних руд. Тепловий ефект термічного розкладу **A** складає 172 кДж/моль. В таблиці наведені стандартні ентальпії утворення деяких згадуваних сполук.

Речовина	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-450.2
$\text{CuO}$	-157.3
$\text{H}_2\text{O}$ (г)	-241.8
$\text{NO}_2$	+33.18
$\text{O}_2$	?
<b>A</b>	?

**4.1 Встановіть** найпростішу формулу герхардтиту.

Формула герхардтиту  $\text{Cu}_n(\text{OH})_m(\text{NO}_3)_k$ . Вміст кисню:

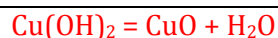
$$w(\text{O}) = \frac{(m + 3k) \cdot 16}{63.5n + 17m + 62k} = 0.40$$

Умова електронейтральності солі:  $2n = m + k$

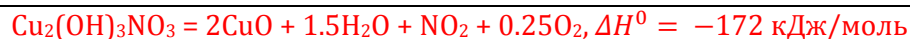
Розв'язок цих рівнянь дає співвідношення:  $n=2k, m=3k, 3n=2m$

Отже, найпростіша формула герхардтиту  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ .

**4.2 Запишіть** рівняння реакцій термічного розкладу  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  та герхардтиту.



**4.3 Визначте** стандартні ентальпії утворення кисню та герхардтиту.



$\Delta H_f^0(\text{O}_2) = 0$ , оскільки це проста речовина.

За законом Гесса,

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 &= 2\Delta H_f^0(\text{CuO}) + 1.5\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0(\text{NO}_2) + 0.25\Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_f^0(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3) \\ -172 &= 2 \cdot (-157.3) + 1.5 \cdot (-241.8) + 33.18 + 0 - \Delta H_f^0(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3) \\ \Delta H_f^0(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3) &= -472.12 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

**4.4** В експерименті до насиченого розчину  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  поступово додають натрій нітрат.

**Обчисліть**, за якої концентрації  $[\text{NO}_3^-]$  може початися осадження Купруму з розчину у вигляді **A**, тобто фактично самочинне перетворення  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в герхардтит? Зауважте, що  $\text{DР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 10^{-19}$ , а  $\text{DР}_{\text{герхардтит}} = 8 \cdot 10^{-37}$ . Вважайте, що в процесі експерименту рН розчину не змінюється та дорівнює 7.

$$\text{DР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$\text{DР}_{\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3} = [\text{Cu}^{2+}]^2[\text{OH}^-]^3[\text{NO}_3^-]$$

Умова самочинного утворення герхардтиту:

$$[Cu^{2+}]^2[OH^-]^3[NO_3^-] > 8 \cdot 10^{-37}$$

Концентрацію купруму в розчині знайдемо з виразу для добутку розчинності та умови нейтральності розчину ( $[OH^-] = 10^{-7}$ ).

$$[Cu^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-19}}{10^{-14}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Отже, для осадження герхардтиту концентрація нітрат-йону повинна бути:

$$[NO_3^-] > 2 \cdot 10^{-6}$$

За цих умов буде відбуватися утворення герхардтиту.

**4.5** Користуючись вашою відповіддю з попереднього пункту, **поясніть**, чому цей процес практично не відбувається?

Добутки розчинності обох сполук є дуже малими. Як швидкість розчинення  $Cu(OH)_2$ , так і швидкість формування герхардтиту при настільки малих концентраціях є надзвичайно малими.

### Задача 5. «рН кислоти».

Наважку деякої одноосновної кислоти **НАн** масою 0,06 г розчинили у 1 л дистильованої води. рН утвореного розчину (розчин **А**) склав 3,9. Розчин **А** розбавили у 10 разів з утворенням розчину **Б**. Подальше розбавлення розчину **Б** ще у 10 разів призвело до утворення розчину **В**. Відомо, що ступінь дисоціації кислоти **НАн** в розчинах **Б** та **В** відрізняється у 2,082 рази.

**5.1 Розрахуйте** концентрацію гідроксид-йонів  $[OH^-]$  в розчині **А**.

$$pH + pOH = 14$$

Звідки  $pOH = 10.1$ , а отже

$$[OH^-] = 10^{-10.1} = 7.943 \cdot 10^{-11}$$

**5.2 Розрахуйте** значення ступеня дисоціації **НАн** в розчинах **Б** та **В**.

Нехай утворений розчин **А** мав концентрацію  $C_0$ . Тому для одноосновної кислоти можна записати:



Тому:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[НА]} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Так як константа рівноваги не змінюється зі зміною концентрації, то для розчину **Б** та **В** можна записати рівняння:

$$K_a = \frac{C_0 \cdot \alpha_2^2}{(1 - \alpha_2)} = \frac{C_0 \cdot \alpha_3^2}{10 \cdot (1 - \alpha_3)} = \frac{C_0 \cdot 2.082^2 \cdot \alpha_2^2}{10 \cdot (1 - 2.082\alpha_2)}$$

Скорочуючи отримуємо

$$\frac{1}{(1 - \alpha_2)} = \frac{2.082^2}{10 \cdot (1 - 2.082\alpha_2)}$$

Звідки  $\alpha_2=0.3437$ ;  $\alpha_3=0.7155$ .

### 5.3 Розрахуйте ступінь дисоціації **HAn** в розчині **A**.

Для розчину **A** ми можемо записати:

$$K_a = \frac{C_0 \cdot \alpha_1^2}{(1 - \alpha_1)} = \frac{C_0 \cdot \alpha_2^2}{10 \cdot (1 - \alpha_2)}$$

Враховуючи що  $\alpha_2=0.3437$  знаходимо  $\alpha_1=0.1255$ .

### 5.4 Обчисліть концентрацію кислоти **HAn** в розчині **A**, молярну масу кислоти та константу її дисоціації.

Для концентрації протонів в розчині **A** маємо

$$[H^+] = C_0 \cdot \alpha_1$$

Звідки отримуємо

$$C_0 = \frac{10^{-3.9}}{0.1255} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Враховуючи, що маса кислоти складає 0,06 г отримуємо значення молярної маси кислоти 60г/моль. Ймовірно це –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Константу визначаємо за формулою

$$K_a = \frac{C_0 \cdot \alpha_2^2}{(1 - \alpha_2)}$$

Знаходимо  $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

### 5.5 Розрахуйте pH розчинів **B** та **B**.

Знаючи вихідну концентрацію кислоти та ступені дисоціації у розчинах **B** та **B** знаходимо що:

$$pH \text{ (розчин B)} = 4.46$$

$$pH \text{ (розчин B)} = 5.15$$

«Моєму другові, Карену, присвячується....»

К.С. Гавриленко

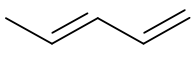
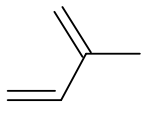
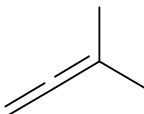
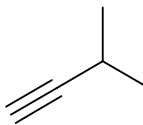
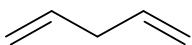
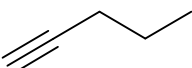

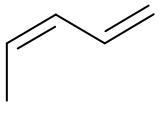
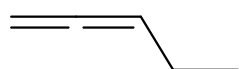
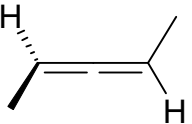
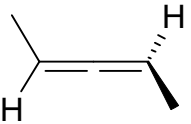
### Задача 6. «Ізопрен».

Терпени – це клас вуглеводнів, широко розповсюджених у природі, які формально можна розглядати, як олігомери (димери, тримери ітд.) *ізопрену*. Олігомерами ж називають речовини, що складаються з декількох структурних фрагментів молекул іншої речовини (мономерів), сполучених між собою.

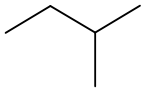
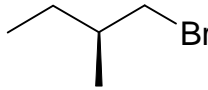
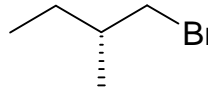
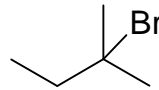
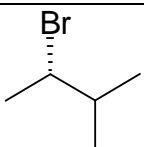
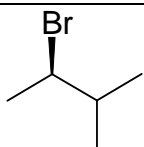
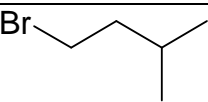
6.1 Розрахуйте брутто-формулу *ізопрену*, якщо при спалюванні 0,68 г утворюється 1,12 л вуглекислого газу та 0,72 г води. Наведіть загальну формулу терпенів.

Ізопрен -  $\text{C}_5\text{H}_8$ , терпени -  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ .

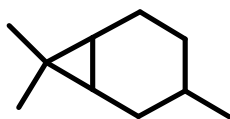
**6.2 Наведіть** будову всіх ізомерних ациклічних (тих, що не містять циклу) вуглеводнів, які відповідають цій брутто-формулі. **Вкажіть**, який з них є *ізопреном* (позначте зірочкою «\*»), якщо відомо, що він містить 4 ненасичених атоми Карбону, а його повне гідрування призводить до утворення розгалуженого вуглеводню **A**. Для речовин, що можуть існувати у вигляді *стереоізомерів* **намалюйте** їх, та **вказіть** конфігурацію подвійного зв'язку за *Z,E*-номенклатурою.

 E	 *		
			
 Z			

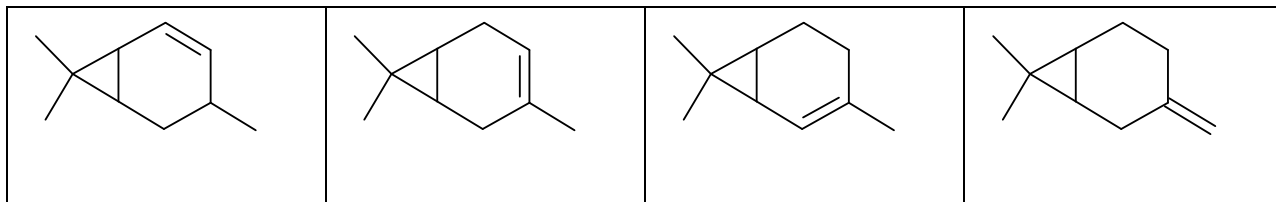
**6.3 Наведіть** будову сполуки **A** та всіх її монобромпохідних. У випадку оптично активних речовин **наведіть** формули їх енантіомерів та **назвіть** їх за *R/S*-номенклатурою.

 <b>A</b>	 S	 R	
 S	 R		

*Карени* є біциклічними терпенами з ароматом соснової деревини. Вони мають таку ж саму найпростішу формулу, як ізопрен та наступну будову карбонового скелету (наведена лише послідовність сполучення атомів Карбону, кратність зв'язків не показана):



**6.4 Наведіть** структурні формули всіх ізомерних каренів (без врахування оптичних ізомерів). Зверніть увагу, що атоми Карбону циклопропанового фрагменту не беруть участь в утворенні кратних зв'язків.

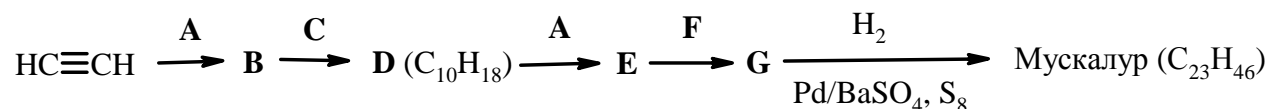




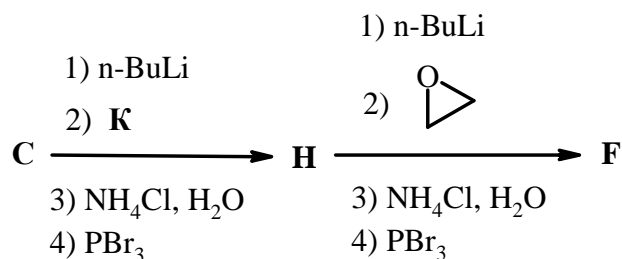
## 10 клас. 1 тур.

### Задача 1. Мускалур

Доволі часто феромони комах є досить простими за будовою речовинами. Так, мускалур (статевий атрактант самки домашньої мухи) – це *цис*-трикозен-9. Після встановлення його будови було запропоновано селективний спосіб синтезу:

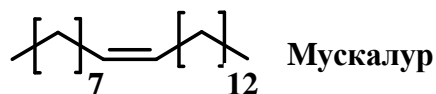


Причому:



**1.1 Розшифруйте** невідомі речовини, якщо **C**, **H** та **F** – органічні бромпохідні, **наведіть** структурну формулу мускалuru.

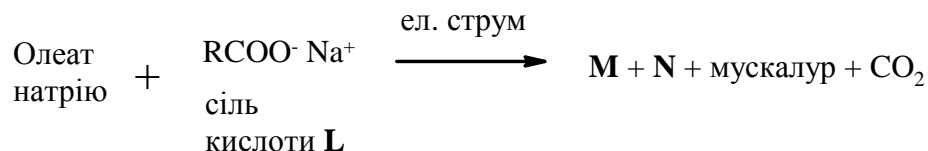
**A** – NaNH<sub>2</sub>, **B** – HC≡C-Na<sup>+</sup>, **C** – n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br, **D** – децин-1, **E** – n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>C≡C-Na<sup>+</sup>,  
**F** – n-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>Br, **G** – трикозин-9, **H** – n-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>Br, **K** – оксетан.



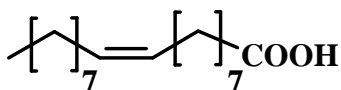
**1.2 Поясніть** стереохімічний результат реакції перетворення **G** на мускалур.

При частковому гетерогенному гідруванні на отруєному каталізаторі два замісники біля потрійного зв'язку не можуть зайняти *транс*-положення, більш вигідне термодинамічно. Тому результатом такого процесу є *цис*-похідне, коли обидва замісники «відгинаються» у бік, протилежний поверхні каталізатора.

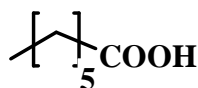
Тим не менш, для синтезу мускалuru краще використовувати більш дешевий спосіб, що базується на електролізі еквімолярної суміші натрієвих солей олеїнової кислоти (ненасичена кислота, молекула якої містить 18 атомів карбону) та кислоти **L** (реакція Кольбе):



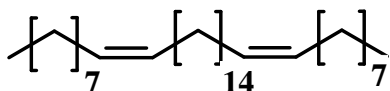
**1.3 Розшифруйте** речовини **L**, **M** та **N**, якщо  $M(\text{M}) > M(\text{N})$ , **наведіть** структурну формулу олеїнової кислоти.



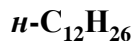
олеїнова кислота



L (гептанова кислота)



M



N

**1.4 Як** можна розділити суміш речовини, що утворилась?

Перегонкою під зниженим тиском, оскільки температури кипіння будуть відрізнятися дуже сильно. За розрахунками, при 1 мм рт. ст. т. кип. складуть 50°C для речовини N, 200°C для мускалуру та 280°C для речовини M.

**1.5 Пояснить**, чому зазвичай реакція Кольбе не може бути застосована для синтезу несиметричних вуглеводнів, виходячи з солей різних карбонових кислот?

Майже в усіх випадках буде утворюватись суміш вуглеводнів, які неможливо розділити реальними способами.

## Задача 2. Періодичність

Відомо, що ступені окислення рідкоземельних елементів складають, зазвичай, +3. Запам'ятати їх усі неможливо, тому на допомогу можуть прийти знання періодичних закономірностей. Нижче подано дані про електронну будову електронних оболонок цих елементів.

**2.1** Для кожного елемента **запишіть** у стовпчик ті ступені окислення, які, на Вашу думку, будуть притаманні для нього. **Наводьте** не більше двох значень, а найменш притаманні ступені окислення **візьміть** у дужки.

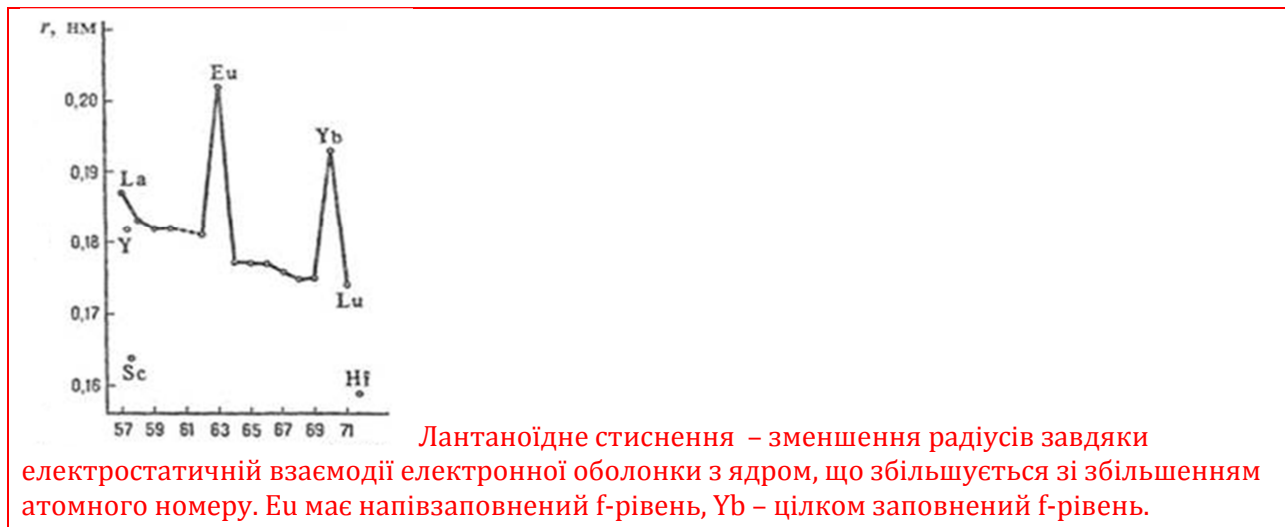
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f <sup>0</sup>	4f <sup>2(1)</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>5</sup>	4f <sup>6</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>9</sup>	4f <sup>10</sup>	4f <sup>11</sup>	4f <sup>12</sup>	4f <sup>13</sup>	4f <sup>14</sup>	4f <sup>14</sup>
5d <sup>1</sup>	5d <sup>0(1)</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>1</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>0</sup>	5d <sup>1</sup>
6s <sup>2</sup>	) 6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup>
+3	+4 (+3)	+3	+3	+3	+3	+2 (+3)	+3	+4 (+3)	+3 (+4)	+3	+3	+3	+2	+3

**2.2** Стисло **пояснить** свій вибір для кожного з елементів, стабільний ступінь окислення яких (за Вашими даними) відрізняється від +3. *Оцінюватиметься загальна логіка!*

Се – досягається вільний f-рівень,  
 Eu – напівзаповнений f-рівень,  
 Tb – близькість до напівзаповненого f-рівня,  
 Yb – заповнений f-рівень.

На малюнку (див. нижче) надано залежність металічного радіусу лантаноїдів від порядкового номеру.

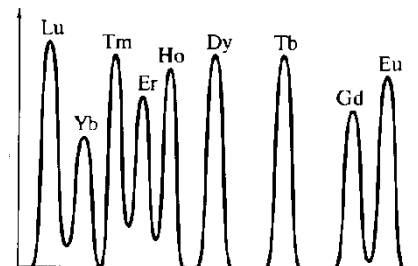
**2.3 Поясність** дану залежність (поступове зменшення радіусів від La до Lu, а також стрибкоподібне збільшення радіусів Eu та Yb), спираючись на подану вище таблицю.



**2.4 Наведіть** схематично закономірність, як змінюється основність  $\text{Ln}^{3+}$  при зростанні порядкового номера в інтервалі La–Eu.

Оскільки радіуси  $\text{Ln}^{3+}$  зменшуються внаслідок лантаноїдного стиснення, основність синхронно зменшується. Зі зменшенням радіусу іону ефективність взаємодії з однотипними лігандами зростає, утворюються більш стійкі комплекси.

При пропусканні через катіоніт розчину  $\text{Ln}^{3+}$  на виході з хроматографічної колонки отримали такий набір піків (див. рисунок. Елюент –  $\text{H}_2\text{O}$ , вісь x – час виходу, вісь y – концентрація іону).



**2.5 Поясність**, чому у даному випадку спостерігається обернена залежність «атомна маса – час виходу».

У зв'язку зі зменшенням розмірів катіонів і збільшенням ефективного заряду – посилюється сольватація водою (оскільки вона є елюентом). Більш сольватовані іони слабкіше взаємодіють з аніонними групами катіоніту, отже першими виходять з колонки.

### Задача 3. Метал Брандта

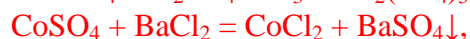
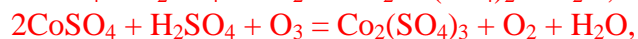
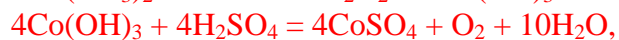
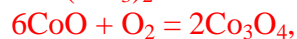
Хоча сполуки металу **X** були відомі людству ще за стародавніх часів, досить довго залишалась загадковою причина частих отруєнь робітників, що займались переробкою руди, яка містить **X**. Через це древні норвежці приписували ці отруєння витівкам злого духу, а гірняки почали називати руду металу **X** іменем цього духа. Як потім з'ясувалося, причиною проблеми був Арсен, що теж містився в руді. Сам же метал **X** був виділений в чистому вигляді в 1735 році шведським хіміком Г. Брандтом.

При реакції металу **X** з концентрованою нітратною кислотою утворюється сіль **A**. При нагріванні 27.44 г безводної солі **A** відбувається її розклад з утворенням 11.24 г речовини **B**. При взаємодії **B** з киснем при нагріванні утворюється речовина **C** ( $w(\text{X}) = 73.42\%$ ). При взаємодії речовини **A** з гідроксидом натрію у присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$  утворюється сполука **D**

(w(X) = 53.6 %, не містить натрію). При реакції речовини **D** з сульфатною кислотою утворюється сполука **E** (реакція супроводжується виділенням безбарвного газу). При додаванні до розчину **E** калій сульфату та подальшим випарюванням утвореного розчину можна отримати кристали подвійної солі **F** (містить 13.5 % **X** та 24.7 % H<sub>2</sub>O). При озонуванні **E** в присутності сульфатної кислоти утворюється сіль **G** (w(X) = 29.03 %). Реакцією **E** з хлоридом барію отримуємо сіль **H**, яку можна отримати й реакцією **C** з хлоридною кислотою (реакція супроводжується виділенням газу). Взаємодією **H** з натрій нітритом у присутності оцтової кислоти можна отримати комплексну сіль **I** (містить 14.59 % **X**, 20.81 % N, 47.53 % O) яскраво-жовтого кольору, що використовується в аналітичній хімії. Дана реакція супроводжується виділенням безбарвного газу, що буріє на повітрі.

**3.1 Визначте** усі зашифровані речовини. **Напишіть** рівняння усіх реакцій, про які йдеться.

Вірогідно, **B** та **C** – оксиди. Але визначити склад **C** за w(X) не вдається (змішаний оксид?), тому визначимо **X** за складом **F**. Оскільки це кристалогідрат, то його склад можна, вірогідно, подати як X(SO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O. Тому M<sub>F</sub>(X) = 13.54 / (24.84 / 18.016) г/моль = 9.82 г/моль. **X** – Co.



**X** – Co, **A** – Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **B** – CoO, **C** – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, **D** – Co(OH)<sub>3</sub>, **E** – CoSO<sub>4</sub>, **F** – K<sub>2</sub>Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, **G** – Co<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, **H** – CoCl<sub>2</sub>, **I** – Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].

У комплексі **I** центральний атом не містить неспарених електронів.

**3.2 Вкажіть** тип гібридизації центрального атома та геометричну форму аніона в солі **I**.

d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-гібридизація, октаедр.

**3.3 Вкажіть**, вміст яких іонів можна визначити за допомогою солі **I**? **Наведіть** щонайменше одне рівняння реакції.

Іонів калію:

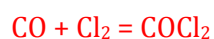


#### Задача 4. Фосген

В реактор об'ємом 1 л помістили карбон (II) оксид та хлор, створивши у ньому початкову концентрацію [CO] = 0.05 моль/л та [Cl<sub>2</sub>] = 0.04 моль/л. При 0°C швидкість реакції склала 2.5·10<sup>-4</sup> моль/(л·с), а при 25°C – 4.4·10<sup>-4</sup> моль/(л·с).

**4.1 Складіть** кінетичне рівняння реакції, що відбувається, припускаючи, що процес є одностадійним.

У відповідності до рівняння реакції



кінетичне рівняння має вигляд:

$$v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2].$$

**4.2 Вкажіть** загальний порядок реакції.

Другий.

**4.3 Розрахуйте** парціальні тиски кожного з газів у вихідній суміші при 0°C.

$$p_i = c_i RT,$$

$$p(\text{CO}) = 0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 273 \text{ К} = 113.5 \text{ кПа},$$

$$p(\text{Cl}_2) = 0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 273 \text{ К} = 90.8 \text{ кПа}.$$

**4.4 Розрахуйте** значення константи швидкості реакції в початковий момент реакції при 0°C і 25°C .

З кінетичного рівняння  $v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]$ :

$$k_{273} = \frac{2.5 \cdot 10^{-4}}{[0.05] \cdot [0.04]} = 0.125 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k_{298} = \frac{4.4 \cdot 10^{-4}}{[0.05] \cdot [0.04]} = 0.22 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

**4.5 Розрахуйте** енергію активації  $E_A$  реакції та передекспоненційний множник  $A$ , що входить до рівняння Арреніуса .

З рівняння Арреніуса знаходимо енергію активації:

$$\frac{k_{298}}{k_{273}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot 298 \text{ К}}\right)}{\exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot 273 \text{ К}}\right)}.$$

Після логарифмування отримаємо:

$$\ln \frac{k_{298}}{k_{273}} = -\frac{E_A}{R \cdot 298 \text{ К}} + \frac{E_A}{R \cdot 273 \text{ К}},$$

$$\ln \frac{k_{298}}{k_{273}} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right),$$

$$\ln \frac{0.22}{0.125} = \frac{E_A}{8.314} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right),$$

$$E_A = 15295 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 15.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$A = \frac{k_{298}}{\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} = \frac{0.22}{\exp\left(-\frac{15295}{8.314 \cdot 298}\right)} = 105.6 \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}.$$

**4.6 Розрахуйте** швидкість реакції, що протікає при 25°C, у момент, коли половина вихідної кількості хлору вступить в реакцію.

		CO + Cl <sub>2</sub> = COCl <sub>2</sub>		
	Було (моль/л)	0.05	0.04	0

Різниця (моль/л)	0.02	0.02	0.02
Знаходиться у суміші (моль/л)	0.03	0.02	0.02

Швидкість реакції при даних концентраціях реагентів за температури 298K складе:  
 $v = k_{298} \cdot [CO] \cdot [Cl_2] = 0.22 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 1.32 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Задача 5. Кулемет Гатлінга

Кулемети та дрібнокаліберні гармати системи Гатлінга (з блоком стволів, що обертаються) – один з найруйнівніших видів автоматичної вогнепальної зброї. Своєю неймовірно високою скорострільністю (до 10 000 пострілів/хв.) деякі з цих систем зобов'язані спеціальній двокомпонентній змащувальній композиції, якою покривають кулі і змащують деталі механізму. Для аналізу наважку композиції масою 3.06 г спалили у кисні. Отримали безбарвні кристали бінарної речовини **A** масою 2.159 г, а також суміш газів **B** та **C** об'ємом 1.904 л (н. у.). Ця суміш повністю поглинається розчином лугу, причому маса розчину збільшується на 4.343 г. При дії на отриманий розчин надлишку хлоридної кислоти вихідна газова суміш виділяється у незмінному вигляді. Якщо ж на розчин подіяти надлишком пероксиду водню, прокип'ятити і після цього додати до нього надлишок хлоридної кислоти, виділяється газ **B**, об'єм якого менше на 35.3%, а густина на 13.9%, ніж у вихідній суміші. При прожарюванні **A** у струмені водню при 450°C утворюється коричнево-фіолетова речовина **D** (втрата маси складає 11.114 %), а при збільшенні температури до 700°C – проста речовина **E**.



Зауважте, що всі згадані речовини містять не більше 2-х видів атомів.

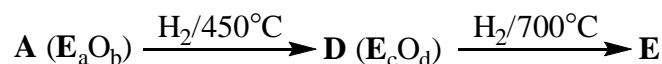
**5.1** За допомогою розрахунків розшифруйте речовини, позначені літерами.

Очевидно, що гази, що знаходяться у суміші, мають кислотну природу. Вони реагують з розчином лугу з утворенням солей, які повністю розкладаються при дії сильнішої кислоти. Одна з цих солей не вступає в реакцію з окисником, виділяючи при дії HCl один з газів в чистому вигляді. Встановимо склад суміші:

$M(B) = 4.343 \times (1 - 0.139) \times 22.4 / 1.904 \text{ г/моль} = 44.0 \text{ г/моль} (CO_2)$ , його маса в суміші – 2.42 г, об'єм – 1.232 л.

$M(C) = (4.343 - 2.42) \times 22.4 / (1.904 - 1.232) \text{ г/моль} = 64.1 \text{ г/моль} (SO_2)$ .

Речовина **A** – оксид, який зазнає спочатку часткове, а потім повне відновлення воднем:



Складемо рівняння, що пов'язує втрату маси при відновленні зі ступенем окиснення в оксидах:

$$\frac{1}{M(E) + 8x} = \frac{0.88884}{M(E) + 8y}; M(E) = 63.97x - 71.97y,$$

де  $M(D)$  – молярна маса невідомого елемента,  $x$  і  $y$  – ступені окиснення в оксидах.

Рівняння з трьома невідомими не може мати розв'язку. Знаючи, що  $x$  і  $y$  є цілими числами від 1 до 8,  $x > y$ , можна знайти  $M(E)$  методом перебору з кінцевою кількістю варіантів.

x	y	M(E), г/моль	Можливий елемент
2	1	55.97	~Fe
3	1	119.94	-
3	2	47.97	~Ti

4	1	183.91	~W
4	2	111.94	-
4	3	39.97	~Ar, Ca
5	1	247.88	-
5	2	175.91	-
5	3	103.94	-
5	4	31.97	~S
6	1	311.85	-
6	2	239.88	-
6	3	167.91	-
<b>6</b>	<b>4</b>	<b>95.94</b>	<b>Mo</b>
6	5	23.97	~Mg
7	1	375.82	-
7	2	303.85	-
7	3	231.88	~Th
7	4	159.91	-
7	5	87.94	-
7	6	15.97	O
8	1	439.79	-
8	2	367.82	-
8	3	295.85	-
8	4	223.88	-
8	5	151.91	~Eu
8	6	79.94	~Br
8	7	7.97	-

З усіх можливих варіантів атомна маса **E** щонайближче до Mo, окрім того, він утворює стійкі оксиди зі ступенями окиснення +4 і +6.

Отже, до складу суміші входять Mo, C, S. Їхні маси складають:

$$m(\text{Mo}) = 2.159 \times 95.96 / 143.96 \text{ г} = 1.439 \text{ г}; \quad m(\text{C}) = 2.42 \times 12.01 / 44.01 \text{ г} = 0.66 \text{ г};$$

$$m(\text{S}) = 1.923 \times 32.06 / 64.06 \text{ г} = 0.962 \text{ г}.$$

Сумарна маса дорівнює масі вихідної суміші, отже, до її складу входять лише ці елементи. За умовою суміш складається із двох речовин. Знайдемо співвідношення кількостей речовин у суміші:

$n(\text{Mo}) = 0.015$ ;  $n(\text{C}) = 0.055$ ;  $n(\text{S}) = 0.03$ . Їхнє співвідношення дорівнює 1 : 3.67 : 2. Оскільки за умовою складні речовини містять не більше 2-х видів атомів, можна зробити висновок, що до складу суміші входять дисульфід молибдену  $\text{MoS}_2$  і вуглець (графіт) C.

**A** –  $\text{MoO}_3$ , **B** –  $\text{CO}_2$ , **C** –  $\text{SO}_2$ , **D** –  $\text{MoO}_2$ , **E** – Mo.

### 5.2 Розрахуйте масові частки компонентів змащувальної композиції.

$$w(\text{MoS}_2) = 2.40 / 3.06 = 78.4 \% ; \quad w(\text{C}) = 21.6 \% .$$

**5.3 Розрахуйте** масові частки компонентів газової суміші, що утворилась при спалюванні композиції.

$$m(\text{SO}_2) = 1.922 \text{ г}; w(\text{SO}_2) = 1.922 / (1.922 + 2.42) = 44.3 \%; w(\text{CO}_2) = 55.7 \%$$

**5.4 Наведіть** геометричну форму молекул-компонентів газової суміші, **вказіть** тип гібридизації некінцевих атомів.

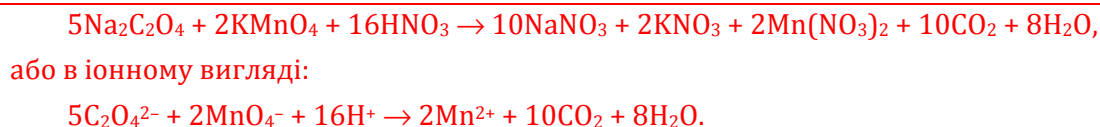


### Задача 6. Сплав

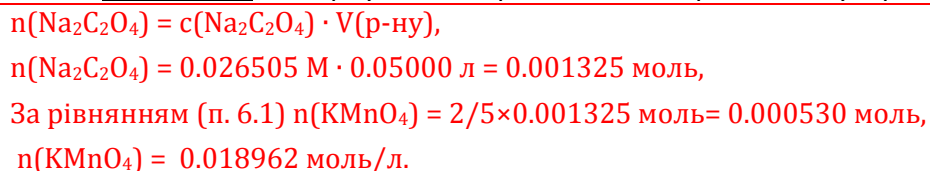
Все більш широкого використання останнім часом набувають так звані оксидні композиційні матеріали. Серед таких цікавих сполук є оксид, що містить Лантан, Кальцій та Манган (у мольному співвідношенні 2:2:1), в якому Манган може набувати різного ступеня окиснення (+2, +3, +4) або проявляти змішану валентність.

Для точного визначення складу композиційного оксиду спочатку стандартизують розчин калій перманганату. Для цього в конічну колбу вносять 50.00 мл розчину натрій оксалату (0.026505 моль/л), 25.00 мл дистильованої води та 5.00 мл розчину нітратної кислоти (6 моль/л). Деякий час витримують при температурі 60–70°C. На титрування такого розчину витратили 27.95 мл розчину калій перманганату.

**6.1 Складіть** рівняння реакції, що відбувається під час титрування.



**6.2 Обчисліть** молярну концентрацію калій перманганату в розчині.

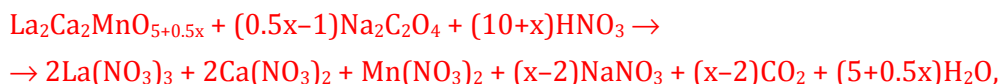


Далі наважку композиційного оксиду масою 0.4460 г вносять до конічної колби та додають 50.00 мл розчину натрій оксалату (0.026505 моль/л), 30.00 мл розчину нітратної кислоти (6 моль/л) та витримують суміш при 60–70°C впродовж 30 хвилин, доки не утвориться прозорий безбарвний розчин. На титрування приготовленого таким чином розчину витратили 10.020 мл стандартизованого вище розчину калій перманганату.

**6.3** На основі експериментальних даних **визначте** склад композиційного оксиду та **вказіть** ступінь (ступені) окиснення Мангану в цій сполуці.

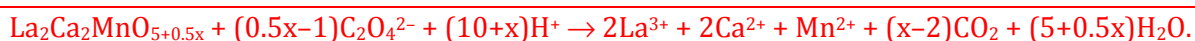
Найпростіша формула оксиду має вигляд  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{5+0.5x}$ , де  $x$  – ступінь окиснення Мангану.

Розчинення оксиду в розчині натрій оксалату описується рівнянням:



або в іонному вигляді:





Спочатку до розчину додали  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.026505 \text{ моль/л} \cdot 0.0500 \text{ л} = 0.001325 \text{ моль},$$

на титрування витратили  $\text{KMnO}_4$ :

$$n(\text{KMnO}_4) = 0.018962 \text{ моль/л} \cdot 0.01002 \text{ л} = 0.000190 \text{ моль},$$

що відповідає надлишку  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  у кількості речовини 0.000475 моль.

А, значить, прореагувало  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.001325 - 0.000475 = 0.000850 \text{ (моль)}.$$

Молярна маса оксиду:

$$M(\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{5+0.5x}) = 492.92 + 8x.$$

Кількість речовини оксиду, що взяли для аналізу:

$$n(\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_{5+0.5x}) = 0.446 / (492.88 + 8x) \text{ моль}.$$

Знаходимо  $x$ :

$$0.446 / (492.92 + 8x) = 0.00085 / (0.5x - 1),$$

$$0.223x - 0.446 = 0.4189 + 0.0068x,$$

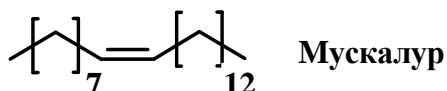
$$0.2162x = 0.8649,$$

$$x = 4 \text{ (ступінь окиснення Мангану +4)}.$$

Формула оксиду набуває вигляду  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ .

# 10 клас. 2 тур.

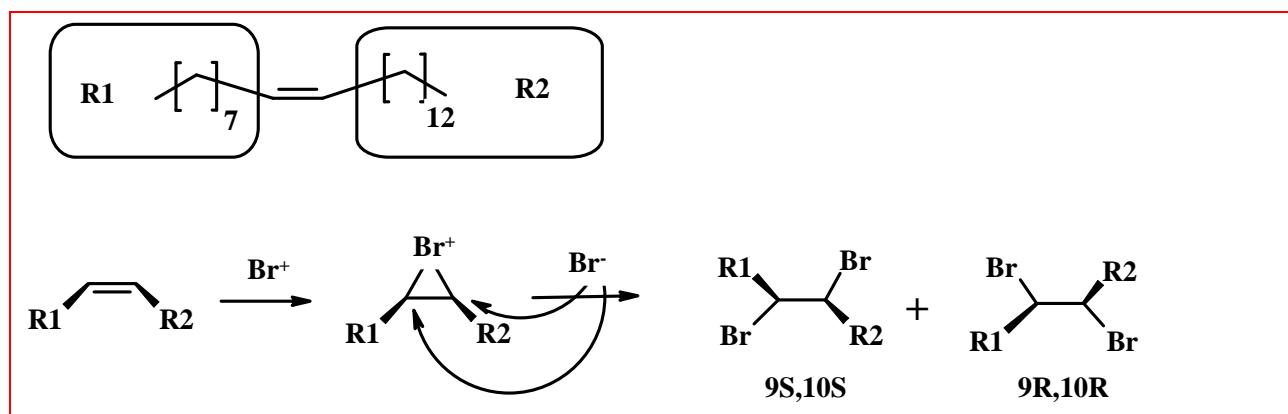
## Задача 1. І знов мускалур



Вивчаючи мускалур та подібні алкени, науковці звернули увагу на такі факти. Бромовання мускалuru еквімолярною кількістю броду у хлороформі призводить до утворення двох стереоізомерів – речовин **A1** та **A2**.

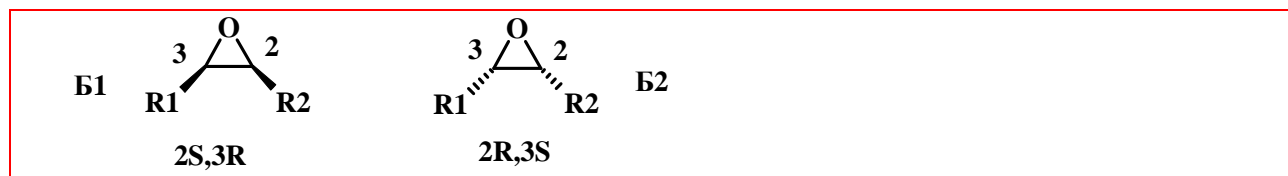
**1.1 Наведіть** структурні формули речовин **A1** та **A2**, включаючи конфігурацію хіральних центрів. **Наведіть** механізм їхнього утворення. **Назвіть** конфігурацію хіральних центрів сполук (наприклад, 5R,7S-).

**Увага!** Для зручності можна ввести скорочення для аліфатичних замісників.



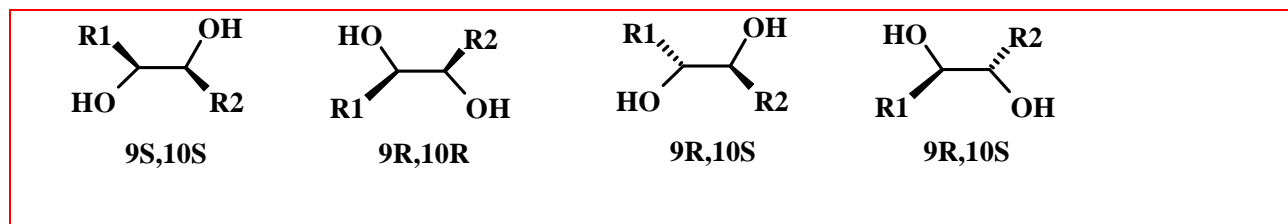
Епоксидування мускалuru ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{--CH}_3\text{COOH}$ ) призводить до утворення енантіомерів **B1** та **B2**.

**1.2 Наведіть** структурні формули речовин **B1** та **B2**. **Наведіть** конфігурацію хіральних центрів цих сполук (наприклад, 5R,7S-).



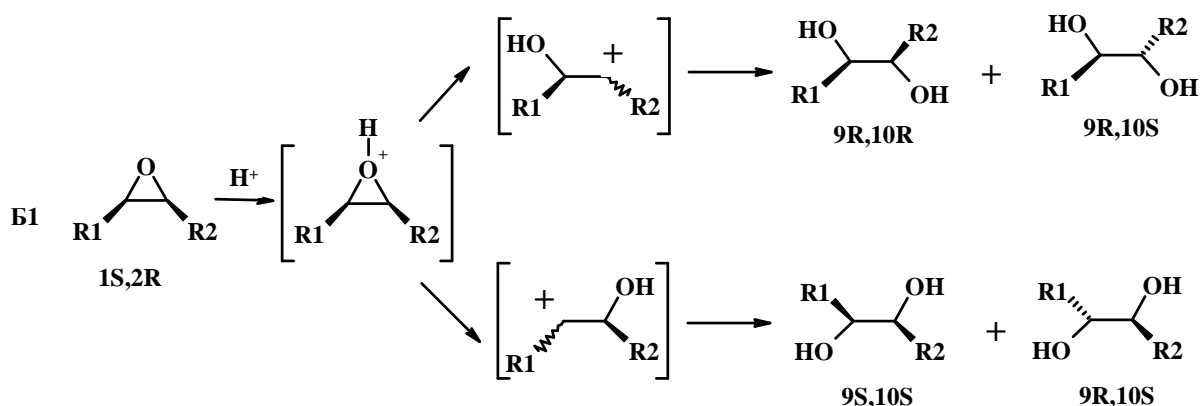
Дія водного розчину сильної кислоти на будь-яку зі сполук **B1** та **B2** (або їхню суміш) призводить до утворення чотирьох діастереомерів **B1**, **B2**, **B3**, **B4**.

**1.3 Наведіть** структурні формули речовин **B1**, **B2**, **B3**, **B4**. **Наведіть** конфігурацію хіральних центрів цих сполук (наприклад, 5R,7S-).



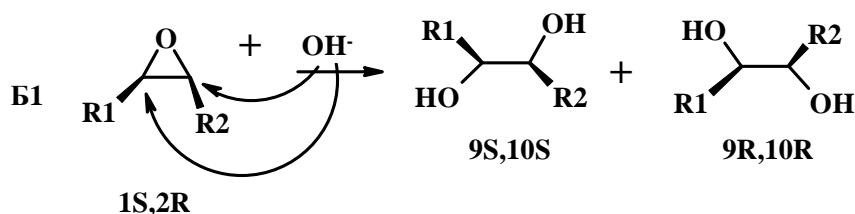
**1.4 Наведіть** механізм утворення сполук **B1**, **B2**, **B3**, **B4** з речовини **B1**.

У кислому середовищі утворюється карбокатион, який, подібно до реакцій  $S_N1$ , може атакуватися з обох сторін, що призводить до утворення двох пар діастереомерів.



**1.5 Поясніть**, яким буде результат реакції, якщо на речовину **Б1** або **Б2** діяти водою у присутності луку. **Наведіть** механізм реакції.

Реакція протікає за механізмом  $S_N2$ . Результатом буде отримання пари енантіомерів, як і у випадку бромовання:



## Задача 2. Знайомий незнайомець

В книзі 1903 року видання “Краткій очеркъ главнѣйшихъ органическихъ соединеній” (використовувалась для студентів хімічних технікумів того часу) приведено детальний опис деякої органічної речовини **X** (наводиться уривками):

“... въ общежитіи просто называютъ виннымъ спиртомъ, ибо есть сие кислородное производное ... , в которомъ атомъ водорода замѣщенъ ... . Сие вещество преимущественно примѣняется для получения спиртныхъ напитковъ, а также въ ... и въ ... . Жидкость уд. весомъ  $0.806$ , обладающая своеобразнымъ пріятнымъ запахомъ, кипящая при  $78.3^\circ$ , твердеющая при  $-130.5^\circ$ . Горитъ с образованиемъ лишь ... и ... . Синтетически можетъ быть полученъ изъ ... и сѣрной кислоты с последующимъ кипяченіемъ съ водою. Технически получается распаденіемъ сахаристыхъ веществъ путемъ броженія.

Съ водою ... соединяется во всѣхъ отношеніяхъ, причемъ происходитъ уменьшеніе объема и сжатіе. Наибольшее сжатіе происходитъ при смѣшеніи  $53.9$  объемовъ винного спирта съ  $49.8$  частей воды. По-видимому, при этомъ образуется соединеніе состава (?).

Съ металлами даетъ ... и ..., который легко взрывается на свежемъ воздухе, образуя лишь ... .

Кіпяченіе съ кислотами даетъ жидкость ... съ пріятнымъ запахомъ.

Наукой доказано, что спиртъ сей не приноситъ пользы даже в малыхъ дозахъ, но иногда полезенъ больнымъ или отравленнымъ”.

**2.1** На основі даної статті **встановіть**, про яку рідину **X** йшла мова.

## Етанол

### 2.2 Заповніть усі пропуски (...) у даній статті?

Пропуски: спирт (алкоголь, етанол), етану, гідроксидом, медицині, лабораторії (промисловості), вуглекислого газу, води, етилену, спирт, етилат (алкоголят, етоксид), водень, воду, етер.

### 2.3 Запропонуйте склад речовини (?), яка утворюється в умовах, згаданих у задачі?

53.9 мл спирту відповідають 0.944 моль, 49.8 мл води відповідають приблизно 2.77 моль. Мольне співвідношення складає приблизно  $2.93 : 1 \approx 3 : 1$ . Отже, формула речовини, що утворюється, –  $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$  (тригідрат етанолу).

2.4 Чи можна добути 100 % **X** методом фракційної перегонки розчину, згаданого в задачі? Якщо ні, вказіть, як це можна реалізувати?

Не можна. Етанол утворює з водою азеотропну суміш, яка містить близько 96% етанолу. Для отримання безводного етанолу концентрацію води в етанолі максимально (приблизно до 1%) знижують, використовуючи осушувачі-солі, які нерозчинні в етанолі ( $CuSO_4$ ,  $K_2CO_3$ ), після чого кип'яють з магнієм або витримують над цеолітами (молекулярними ситами).

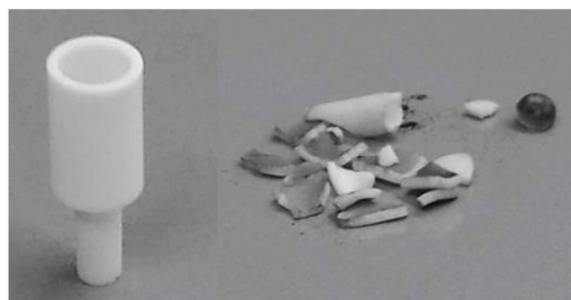
2.5 Поясніть, чому суміш невідомої рідини та води зменшує свій об'єм після змішування ?

Порушується система водневих зв'язків, яка існувала у розчинах чистих речовин. Утворюються більш сильні та тісні міжмолекулярні зв'язки, що призводить до зменшення середньої відстані між молекулами.

## Задача 3. Вибух

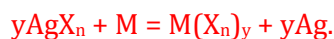
У 2014 році був описаний простий і елегантний спосіб отримання солі **Q**. До водного розчину бінарної солі ( $NaX_n$ ) додали стехіометричну кількість розчину нітрату срібла. Утворений білий осад **Z** відфільтрували, висушили та розчинили у невідомому розчиннику **Y** при  $-40$  °C. До утвореного розчину додали стехіометричну кількість металевих ошурок **M**. Після дев'яти днів постійного перемішування осад відфільтрували й висушили.

Виявилось, що його маса була у 3.93 рази вища за вихідну масу ошурок (вважайте вихід усіх процесів 100 %). Зібраний розчин (містить, окрім розчинника, лише сіль **Q**) випарили, а утворену кристалічну сполуку **K** ( $w(X) = 64.75\%$ ) піддали термогравіметричному аналізу. Зафіксовані перша та друга втрата ваги були рівні і складали 9.83 % від вихідної ваги. Проте, подальше нагрівання зразку призвело до сильного вибуху (результат – на малюнку).



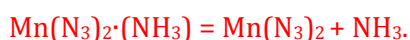
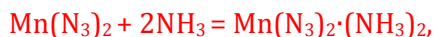
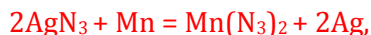
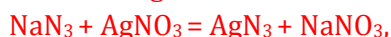
### 3.1 Встановіть формули невідомих речовин. Запишіть рівняння наведених реакцій.

Судячі з опису перетворень, на першому етапі синтезу утворюється сіль срібла, яка потім вступає у окисно-відновну взаємодію з більш активним металом.

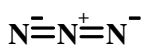


У даному випадку зручно скористатись законом еквівалентів.  $M_{екв}(M) = 107.87/3.93 = 27.47$  (г/моль), тобто **M** – манган Mn(II).

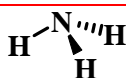
**X** – N, **Z** – AgN<sub>3</sub>, **Y** – NH<sub>3</sub>, **M** – Mn, **Q** – Mn(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **K** – Mn(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



**3.2 Зобразіть** структуру аніону  $\text{X}_n^-$  та молекули **Y**. **Вкажіть** форму частинок, а також тип гібридизації некінцевих атомів.



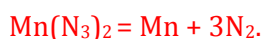
$\text{X}_n^-$ : sp, лінійна



**Y**: sp<sup>3</sup>, трикутна піраміда

**3.3 Поясніть**, чому стався вибух. **Наведіть** рівняння реакції.

Азиди d-металів детонують при нагріванні:



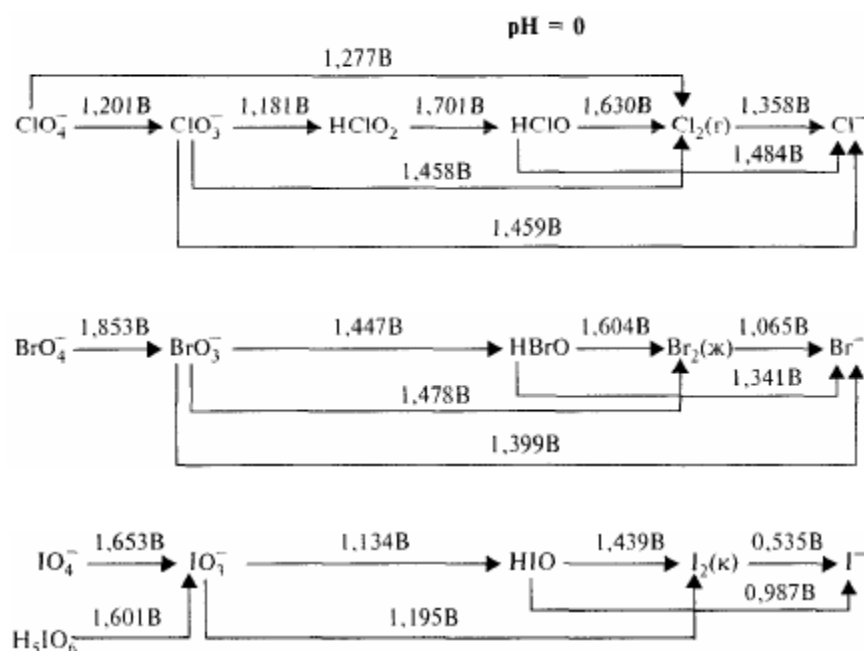
**3.4 Напишіть**, де використовуються сполуки типу **Q** та **Z**, **вказіть**, які саме.

Азид свинцю (II) Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, поряд з фульмінатом ртуті, використовується для виготовлення промислових детонаторів (так званий ініціатор). Азид натрію NaN<sub>3</sub> використовується у подушках безпеки.

#### Задача 4. Прихований потенціал

Всім Вам, напевне, відомо, що відбуватиметься при тривалому пропусканні хлору через розчин калій йодиду. Відомо Вам також, що відбуватиметься у випадку броміду. А чи не виникло у Вас питання, що відбуватиметься, якщо пропускати надлишок хлору через розчин, що містить і калій йодид, і калій бромід. Якщо раніше не виникало, то зараз, певно, виникло.

Використовуйте довідкові дані.

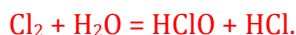


**4.1 Поясніть**, що є потужнішим окисником у кислому середовищі: хлор чи гіпохлоритна кислота? Вибір пояснить.

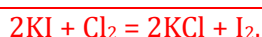
НСlО, бо  $E^0_{\text{НСlО,Н}^+/\text{Cl}^-} > E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$

**4.2 Поясніть**, чому окиснення хлором у водному середовищі супроводжується зазвичай окисненням гіпохлоритною кислотою?

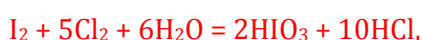
У водному розчині хлору існує рівновага:



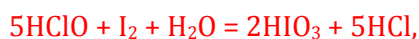
**4.3 Запишіть** рівняння основних процесів, які відбуваються при пропусканні надлишку хлору через розчин калій йодиду. **Відповідь** підтвердіть розрахунками.



$$E^0_p = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 1.358\text{В} - 0.535\text{В} = 0.823\text{В},$$

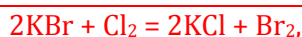


$$E^0_p = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E^0_{\text{H}^+, (\text{IO}_3)^-/\text{I}_2} = 1.358\text{В} - 1.195\text{В} = 0.163\text{В},$$

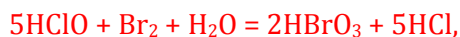


$$E^0_p = E^0_{\text{НСlО}/\text{Cl}^-} - E^0_{\text{H}^+, (\text{IO}_3)^-/\text{I}_2} = 1.484\text{В} - 1.195\text{В} = 0.289\text{В}.$$

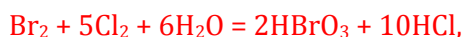
**4.4 Запишіть** рівняння основних процесів, які відбуваються при пропусканні надлишку хлору через розчин калій броміду. **Відповідь** підтвердіть розрахунками.



$$E^0_p = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1.358\text{В} - 1.065\text{В} = 0.293\text{В},$$



$$E^0_p = E^0_{\text{НСlО,Н}^+/\text{Cl}^-} - E^0_{(\text{BrO}_3)^-, \text{H}^+/\text{Br}_2} = 1.484\text{В} - 1.478\text{В} = 0.006\text{В},$$

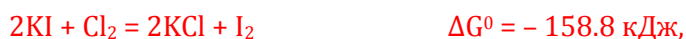


$E^0_p = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E^0_{\text{H}^+, (\text{BrO}_3)^-/\text{Br}_2} = 1.358\text{В} - 1.478\text{В} = -0.120\text{В} < 0\text{В}$ , отже, перебіг цієї реакції за стандартних умов не вигідний (йде за низької кислотності розчину, проте, як видно, у ході реакції у системі швидко накопичується значна кількість кислот).

В розчин, в якому присутні одночасно калій йодид та калій бромід, пропускають струмінь хлору.

**4.5 Запишіть**, які процеси та в якій послідовності при цьому відбуватимуться? **Відповідь обґрунтуйте.**

$$\Delta_r G^0 = -nF \Delta E^0_{\text{комірки}}$$



\* Ці дві реакції йдуть одночасно, бо у хлорній воді завжди присутня значна кількість гіпохлоритної кислоти.

Хоча  $\Delta G^0$  першої реакції більша за  $\Delta G^0$  другої та третьої реакцій, все ж вона йде першою, бо для окиснення йоду необхідне його попереднє утворення, а перша реакція йде досить швидко, тож у системі не накопичується достатньої кількості хлору для окиснення

утвореного йоду.

Всім вам добре відома реакція витіснення активнішими галогенами менш активних з їх галогенідів. Але також є подібні реакції для сполук галогенів у позитивних ступенях окиснення, причому закономірності дещо змінюються.

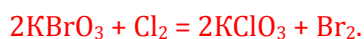
**4.6 Запишіть**, що відбудеться, якщо до водного розчину йодату калію прилити гексановий розчин бром?

Ніяких перетворень не відбудеться, адже  $E^0_{\text{H}^+/\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2} > E^0_{\text{H}^+/\text{IO}_3^-/\text{I}_2}$ .

Окиснення йодату до періодату теж мало ймовірно, бо така реакція перебігає зазвичай у досить лужних розчинах.

**4.7 Запишіть**, що відбудеться, якщо до водного розчину бромату калію прилити розчин хлору у тетрахлорметані?

Перебігатиме наступна реакція (бо  $E^0_{\text{H}^+/\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2} > E^0_{\text{H}^+/\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2}$ ):



При цьому шар органічного розчинника змінить забарвлення з жовтуватого кольору на коричневий за рахунок виділення бром.

**4.7 Поясніть**, чому  $E^0_{\text{H}^+/\text{XO}_3^-/\text{X}_2}$  має найбільше значення саме для випадку  $\text{X} = \text{Br}$ .

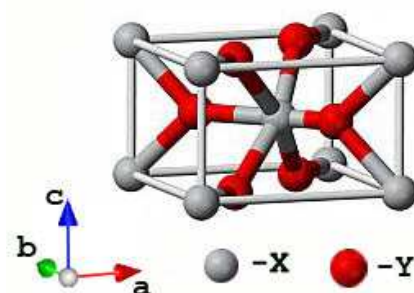
Атом Бром у вже має заповнену 3d-оболонку, електрони якої значно екранують валентні електрони атома. Тому для Бром позитивні ступені окиснення є менш термодинамічно стабільними. У атома Хлору ще нема міцного екрану з 3d-електронів, а у атома Йоду такий екран стає менш міцним у зв'язку з більшою дифузністю 4d-орбіталі у порівнянні з 3d-орбіталлю.

Цим фактом можна також пояснити, наприклад, чому бром утворює значно меншу кількість оксидів у порівнянні з сусідами по групі, а також чому пербромат набагато важче отримати, ніж періодат та перхлорат.

## Задача 5. Гратка

Бінарна сполука **A** як добавка має широкий спектр використання починаючи з косметичних засобів (наприклад, в кремах від засмаги), де ця сполука використовується для поглинання УФ-випромінювання та закінчуючи використанням в металургії та космонавтиці.

До складу **A** входить перехідний метал **X**. Елементарна комірка кристалу **A** представляє собою паралелепіпед з параметрами  $a = b = 4.59 \text{ \AA}$  та  $c$ . На прикладі центрального світло-сірого атому (**X**) можна побачити, що він є 6-ти координуваним та утворює правильний октаедр. Також треба мати на увазі, що темно-сірі атоми (**Y**) не знаходяться на діагоналях граней верхньої та нижньої комірки, але знаходяться у площині  $ab$ . Густина речовини **A** складає  $4.32 \text{ г/см}^3$ . Відомо, що відношення іонних радіусів у кристалі становить  $r_Y : r_X = 1.772$ , а коефіцієнт заповнення елементарної комірки складає 68.27 %.



**5.1 Наведіть** елементарну стехіометричну формулу речовини **A**. **Розрахуйте**, скільки формульних одиниць речовини **A** знаходиться в комірці.

Розрахуємо кількість атомів **X**, що належать елементарній комірці: 1 атом в центрі та 8 атомів в кутах, що на 1/8 належать комірці. Всього 2 атоми.

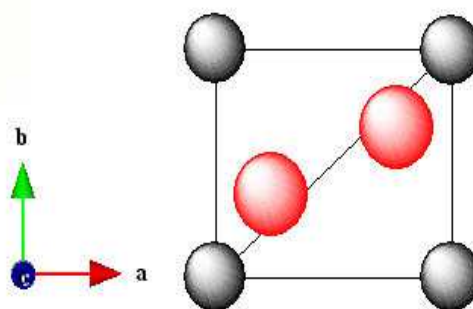
Атоми **Y**: два в комірці та чотири, що на половину належать одразу двом коміркам тобто всього 4 атоми.

Отже, у комірці знаходяться 2 атоми **X** та 4 атоми **Y**, тоді елементарна формула  $\text{XY}_2$ , тоді в елементарній комірці **A** знаходяться 2 формульні одиниці  $\text{XY}_2$ .

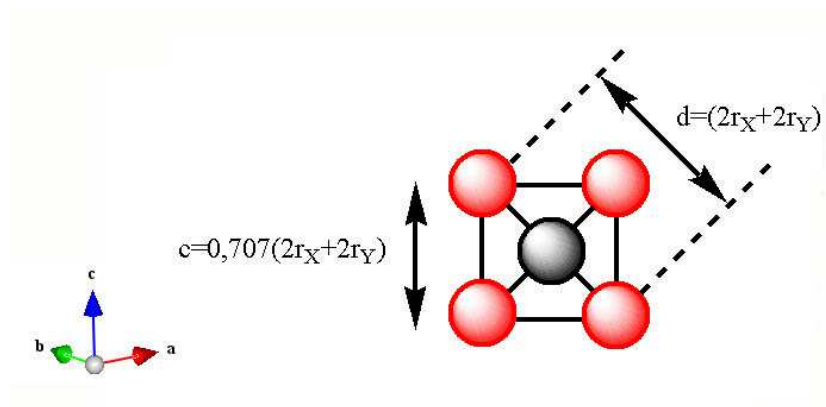
### 5.2 Розрахуйте іонні радіуси **X** та **Y** у кристалі речовини **A**.

В умові задачі вказано, що атом **X** є 6-ти координуваним (правильний октаедр), а червоні атоми (**Y**) не знаходяться на діагоналях граней верхньої та нижньої комірки.

З цього ми можемо зробити висновок, що ми не можемо розрахувати радіуси іонів знаючи значення параметру  $a = b$ :



Але ми можемо подати параметр  $c$  через радіуси іонів, використовуючи величину довжини ребра октаедру:



Таким чином, ми можемо визначити об'єм елементарної комірки через радіуси, а, враховуючи, що  $r_Y = 1.772r_X$ , ми можемо подати об'єм елементарної комірки через  $r_X$ :

$$V = abc = a^2c = a^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (2r_X + 2r_Y) = 4,59^2 \cdot \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot (2,772r_X) = 82,59r_X$$

З іншого боку, ми можемо також визначити об'єм елементарної комірки ( $V$ ) через іонний радіус **X**, використовуючи дані про коефіцієнт заповнення комірки  $Z$ :

В комірці знаходиться 2 атоми **X**, отже,  $2V_X$  та 4 атоми **Y**, отже,  $4V_Y$ :

$$V = \frac{2V_X + 4V_Y}{Z} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (2r_X^3 + 4r_Y^3) = \frac{1}{0,6827} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (24,256r_X^3) = 148,75 \cdot r_X^3$$

Тепер, прирівнюючи 2 вирази для об'єму, отримуємо



$$V = 82.59r_x = 148.75 \cdot r_x^3 \Rightarrow r_x = 0.745A \Rightarrow r_y = 1.32A.$$

### 5.3 **Визначте** невідому сполуку **A**.

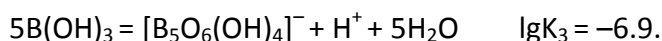
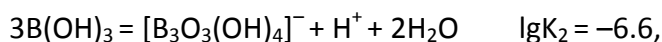
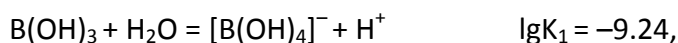
Тепер ми можемо розрахувати молекулярну масу формульної одиниці **A**:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M_r}{N_a \cdot abc} \Rightarrow M_r = \frac{\rho \cdot N_a \cdot abc}{N} = \frac{4.32 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 61.52 \cdot 10^{-24}}{2} = 80.02 / \text{моль}$$

Оскільки до складу **A** входить атом перехідного металу **X** (d- або f-метал), його атомна маса має бути більшою за 44 (початок 3d-металів), тоді молекулярна маса **Y** буде меншою за 18 г/моль, тоді це може бути лише O, N, C, B, Be, Li, H. Перевірка дає єдиний правдоподібний варіант – TiO<sub>2</sub>.

### Задача 6. Борна кислота

Борна кислота (B(OH)<sub>3</sub>) добре розчинна у воді (47 г/л). У розчині будь-якої концентрації встановлюються три рівноваги:



**6.1 Запишіть** вирази для наведених констант дисоціації (концентрацію води у вирази не вводити, вона вже врахована у значенні константи).

$$K_1 = [B(OH)_4^-] \times [H^+] \times [B(OH)_3]^{-1};$$

$$K_2 = [B_3O_3(OH)_4^-] \times [H^+] \times [B(OH)_3]^{-3};$$

$$K_3 = [B_5O_6(OH)_4^-] \times [H^+] \times [B(OH)_3]^{-5}.$$

**6.2 Визначте**, яка максимальна розчинність борної кислоти у воді в моль/л (змінюючи густину та об'єм розчину знехтуйте).

$$C = 47 : 61.8 \text{ моль/л} = 0.760 \text{ моль/л}.$$

**6.3 Розрахуйте** pH розчину борної кислоти для розчинів з концентрацією 10<sup>-5</sup> моль/л, 10<sup>-3</sup> моль/л, а також для насиченого розчину. **Вкажіть**, який з процесів у розчині вносить найбільший вклад у pH розчину у кожному випадку.

У розчині борної кислоти встановлюється баланс електронейтральності:

$$[H^+] = [B(OH)_4^-] + [B_3O_3(OH)_4^-] + [B_5O_6(OH)_4^-] + [OH^-].$$

Якщо знехтувати зміною концентрації борної кислоти у розчині за рахунок дисоціації, можна прийняти C = C<sub>0</sub> (початкова концентрація), звідки:

$$[H^+] = K_1 \cdot C \cdot [H^+]^{-1} + K_2 \cdot C^3 \cdot [H^+]^{-1} + K_3 \cdot C^5 \cdot [H^+]^{-1} + K_w \cdot [H^+]^{-1},$$

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot C + K_2 \cdot C^3 + K_3 \cdot C^5 + K_w,$$

$$[H^+] = (K_1 \cdot C + K_2 \cdot C^3 + K_3 \cdot C^5 + K_w)^{0.5}.$$

При концентрації 10<sup>-5</sup> моль/л внесок членів K<sub>2</sub>·C<sup>3</sup> та K<sub>3</sub>·C<sup>5</sup> мінімальний, і дисоціація води вносить найбільший вклад у pH розчину.

У цьому випадку:

$$[H^+] = (K_1 \cdot C + K_w)^{0.5}, \text{ pH} = 6.90.$$

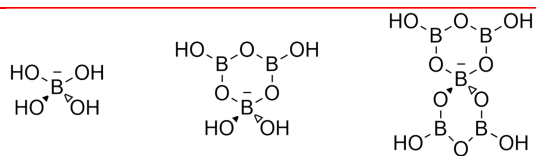
При 10<sup>-3</sup> моль/л внесок членів K<sub>2</sub>·C<sup>3</sup> та K<sub>3</sub>·C<sup>5</sup> мінімальний, головний внесок робить K<sub>1</sub>.

$$[H^+] = (K_1 \cdot C + K_w)^{0.5}, \text{ pH} = 6.12.$$

У насиченому розчині внесок води і дисоціації за K<sub>1</sub> мінімальні. Головний внесок – дисоціація за K<sub>2</sub>.

$$[H^+] = (K_2 \cdot C^3 + K_3 \cdot C^5)^{0.5}, \text{ pH} = 3.42.$$

**6.4 Наведіть** структуру наведених трьох аніонів, утворених під час дисоціації борної кислоти. Додатково відомо, що кожен з трьох аніонів містить лише один чотирикоординований атом бору, а два з них містять цикл. Для некінцевих атомів **вказіть** тип гібридизації.



**O** –  $sp^3$  (всюди), **тривалентний B** –  $sp^2$ , **чотиривалентний B** –  $sp^3$ .

# 11 клас. 1 тур.

## Задача 1. Сухе пальне

Одного разу юний хімік збирався в похід і йому доручили купити сухе пальне, вкрай необхідне у польових умовах. Відвідавши магазин «Все для туризму», він придбав відразу 3 упаковки: німецький «**Esbit**», американський «**Triformol**» і швейцарський «**МЕТА**». Повернувшись з походу, він вирішив дослідити склад зразків пального, що залишилися. Для цього він розділив кожен зразок на 2 рівні частини. Першу половину він спалив у кисні та визначив маси утворених води, вуглекислого газу, а також об'єм газу (н.у.), що залишився після видалення надлишку кисню і продуктів реакції. Другу половину він розчинив в 100 мл диметилсульфоксиду і виміряв зниження температури замерзання розчину. Результати він записав в таблицю:



Зразок	Маса таблетки, г	m(H <sub>2</sub> O), г	m(CO <sub>2</sub> ), г	V <sub>зал.</sub> , л	ΔT, °C
« <b>Esbit</b> »	15,4	5,94	14,52	2,464	2,035
« <b>Triformol</b> »	18,9	5,67	13,86	–	3,885
« <b>МЕТА</b> »	19,8	8,10	19,80	–	2,081

Візьміть до уваги, що:

- кожен зразок сухого пального є індивідуальною речовиною.
- Кріоскопічна константа диметилсульфоксиду – 4,07 К·кг·моль<sup>-1</sup>, густина – 1,10 г·мл<sup>-1</sup>.
- У <sup>1</sup>H ЯМР спектрах «**Esbit**» і «**Triformol**» є лише один сигнал протонів, а в спектрі «**МЕТА**» – 2 сигнали.

### 1.1 Встановіть склад кожного виду сухого пального.

Газ, який залишається після видалення води, вуглекислого газу і кисню – азот.

Визначимо емпіричні формули речовин:

«**Esbit**»:

$$n(\text{H}) = \frac{5,94 \cdot 2}{18} = 0,66 \text{ моль}; n(\text{C}) = \frac{14,52}{44} = 0,33 \text{ моль}; n(\text{N}) = \frac{2,464 \cdot 2}{22,4} = 0,22 \text{ моль}$$

Сумарна маса елементів:  $(0,66 \cdot 1) + (0,33 \cdot 12) + (0,22 \cdot 14) = 7,7$  г, що дорівнює половині маси таблетки. Отже, речовина містить лише ці елементи, його емпірична формула: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>.

«**Triformol**»:

$$n(\text{H}) = \frac{5,67 \cdot 2}{18} = 0,63 \text{ моль}; n(\text{C}) = \frac{13,86}{44} = 0,315 \text{ моль}$$

Сумарна маса елементів:  $(0,63 \cdot 1) + (0,315 \cdot 12) = 4,41$  г, що на 5,04 г менше маси половини таблетки. Вода і вуглекислий газ є єдиними продуктами згоряння, отже, 5,04 г – це маса кисню,

$$n(\text{O}) = \frac{5,04}{16} = 0,315 \text{ моль.}$$

Емпірична формула: CH<sub>2</sub>O.

«**МЕТА**»:

$$n(\text{H}) = \frac{8,10 \cdot 2}{18} = 0,90 \text{ моль}; n(\text{C}) = \frac{19,80}{44} = 0,45 \text{ моль}$$

Сумарна маса елементів:  $(0,90 \cdot 1) + (0,45 \cdot 12) = 6,30$  г, що на 3,60 г менше маси половини таблетки,  $n(\text{O}) = \frac{3,60}{16} = 0,225$  моль.

Емпірична формула:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

Для визначення істинних формул необхідно обчислити молярні маси речовин, виходячи з закону Рауля:

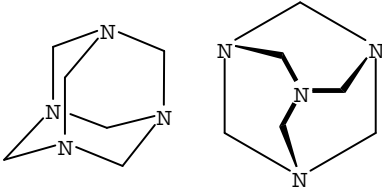
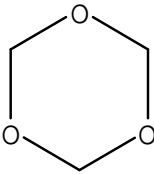
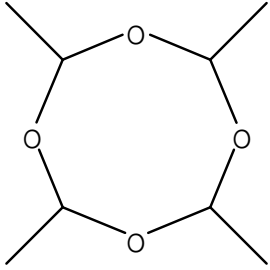
$$M(\text{«Esbit»}) = \frac{4,07 \cdot 7,7 \cdot 1000}{100 \cdot 1,1 \cdot 2,035} = 140 \text{ г/моль}; \text{істинна формула } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.$$

$$M(\text{«Triformol»}) = \frac{4,07 \cdot 9,45 \cdot 1000}{100 \cdot 1,1 \cdot 3,885} = 90 \text{ г/моль}; \text{істинна формула } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3.$$

$$M(\text{«МЕТА»}) = \frac{4,07 \cdot 9,9 \cdot 1000}{100 \cdot 1,1 \cdot 2,081} = 176 \text{ г/моль}; \text{істинна формула } \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4.$$

Невелика кількість сигналів протонів свідчить про високу симетрію молекул, що характерно для циклічних або поліциклічних сполук.

## 1.2 Наведіть структурні формули речовин та їх назви.

«Esbit» має групу симетрії тетраедра (Td)	«Triformol» має вісь симетрії третього порядку	«МЕТА»
		
<p style="text-align: center;">Уротропін, Гексаметилентетрамін</p>	<p style="text-align: center;">1,3,5-Тріоксан, тример формальдегіду</p>	<p style="text-align: center;">Метальдегід, тетрамер ацетальдегіду, 2,4,6,8- тетраметил-1,3,5,7- тетраоксаоктан</p>

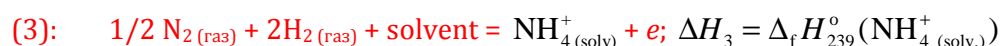
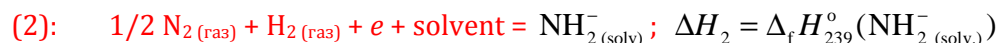
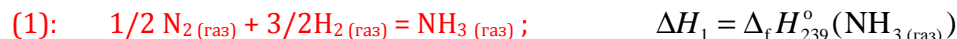
## Задача 2. Протонні розчинники

Вода та амоніак є представниками класу полярних протонних розчинників. У рідкому стані і вода, і амоніак дисоціюють незначно, причому останній помітно гірше.

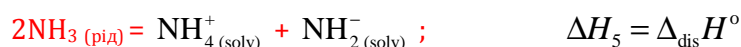
**2.1 Знайдіть** ентальпію дисоціації рідкого аміаку на йони, використовуючи довідкові дані, наведені в таблиці.

$\Delta_f H_{239}^\circ (\text{NH}_3 (\text{газ}))$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{239}^\circ (\text{NH}_2^- (\text{solv.}))$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{239}^\circ (\text{NH}_4^+ (\text{solv.}))$ , кДж/моль	$\Delta_v H_{239}^\circ (\text{NH}_3 (\text{рід.}))$ , кДж/моль (ентальпія випаровування)
-46,19	42,30	-67,40	23,27

Запишемо процеси, яким відповідають наведені в таблиці величини:



Процесу дисоціації відповідає рівняння (5):



$$\Delta H_5 = 2\Delta H_4 - 2\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 2 \cdot 23,27 - 2 \cdot (-46,19) + 42,30 - 67,40 = 113,82 \text{ кДж/моль}$$

За температури  $-33,4^\circ \text{C}$  (температура кипіння амоніаку за стандартного тиску) константа автопротолізу  $K_s$  (або йонний добуток) амоніаку  $K_s = 1 \cdot 10^{-22}$ . Проте, нагріваючи рідкий амоніак, теоретично можна досягти для нього такого ж значення йонного добутку, як і у води за стандартних умов.

**2.2 Оцініть** температуру, за якої це може відбутися. Які припущення для цього слід прийняти?

Використаємо для оцінки формулу ізохори Вант-Гофа:

$$\ln \frac{K_{s T_2}}{K_{s T_1}} = \frac{\Delta_{\text{dis}} U^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-22}} = \frac{113820}{8.31} \left( \frac{1}{239,75} - \frac{1}{T_2} \right); \quad T_2 = 354 \text{ К.}$$

При цьому приймаються припущення, що

1) Процес відбувається при сталому об'ємі;

2)  $\Delta_{\text{dis}} U^\circ \approx \Delta_{\text{dis}} H^\circ$

3)  $\Delta_{\text{dis}} U^\circ$  рідкого амоніаку не залежить від температури і тиску,

4) амоніак можна отримати в рідкому стані при температурі 354 К (81°C)

**2.3 Оцініть**, за якого мінімального тиску можна проводити вимірювання концентрацій йонів  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{NH}_2^-$  в амоніаку за температури, яку було отримано в п.2. Вважайте амоніак ідеальним газом.

Очевидно, що амоніак дисоціюватиме лише в рідкому стані. Тому необхідна умова вимірювань – рідкий стан амоніаку. Тож, оцінимо рівноважний тиск його насиченої пари за цієї

температури, використовуючи рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln \frac{p_2}{1 \cdot 10^5} = \frac{23270}{R} \left( \frac{1}{239.75} - \frac{1}{354} \right); \quad p_2 = 43,3 \text{ бар.}$$

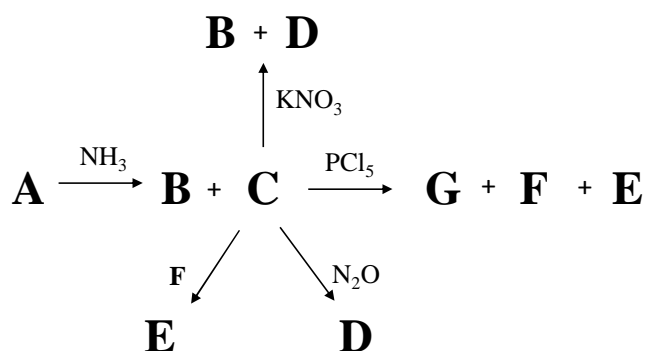
При цьому приймаються припущення, що

- 1) ентальпія випаровування амоніаку не залежить від температури і тиску;
- 2) газоподібний амоніак при цьому можна вважати ідеальним газом.

**2.4** Враховуючи, що критична температура для амоніаку становить 132,5 °С, наведіть ваші міркування стосовно того, чи є коректними проведені в пп.2–3 розрахунки.

В першому наближенні розрахунки є коректними, адже температура та тиск критичної точки не перевищені. Тому амоніак можна отримати в рідкому стані, підвищуючи тиск над ним, і цей тиск можна в першому наближенні оцінити за рівнянням Клапейрона-Клаузіуса.

Рідкий амоніак також широко використовується як розчинник для хімічних реакцій які майже неможливо провести у воді. Деякі з таких перетворень наведено на схемі. Наприклад, сполука **С** може бути отримана шляхом розчинення оксиду **А** у рідкому амоніаку. Реакція **С** з  $\text{KNO}_3$  при 100°С призводить до утворення лише двох сполук **В** та **Д**. Єдиним твердим продуктом реакції **С** з **F** є сіль **Е**. Взаємодія **С** з  $\text{PCl}_5$  призводить до утворення трьох твердих речовин. Сполуки **А**, **G**, **E**, **D** є бінарними.



**2.5** Встановіть формули речовин **A – G**, якщо відомо, що всі реакції проводились у рідкому амоніаку. Зауважте, що на схемі наведено лише речовини (**A – G**), які є твердими при 20°С.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
$\text{K}_2\text{O}$	$\text{KOH}$	$\text{KNH}_2$	$\text{KN}_3$	$\text{KCl}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{P}_3\text{N}_5$

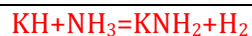
Розчинення **G** у гарячій воді призводить до утворення двох солей **X** та **Y** однакового якісного складу у співвідношенні 2:1.

**2.6** Встановіть формули речовин **X** та **Y**.

<b>X</b>	<b>Y</b>
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



**2.7 Запропонуйте** два альтернативних метода отримання С.

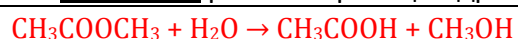


### Задача 3. Наведемо порядок

Естери гідролізуються водою, і цей процес каталізують як сильні кислоти, так і луги. Нижче наведена залежність концентрації метилацетату від часу при кислотному гідролізі у водному розчині (25°C).

Час, хв.	0	200	280	445	620	1515	1705
с, моль/л	0,701	0,617	0,584	0,529	0,470	0,271	0,243

**3.1 Запишіть** рівняння реакції гідролізу.

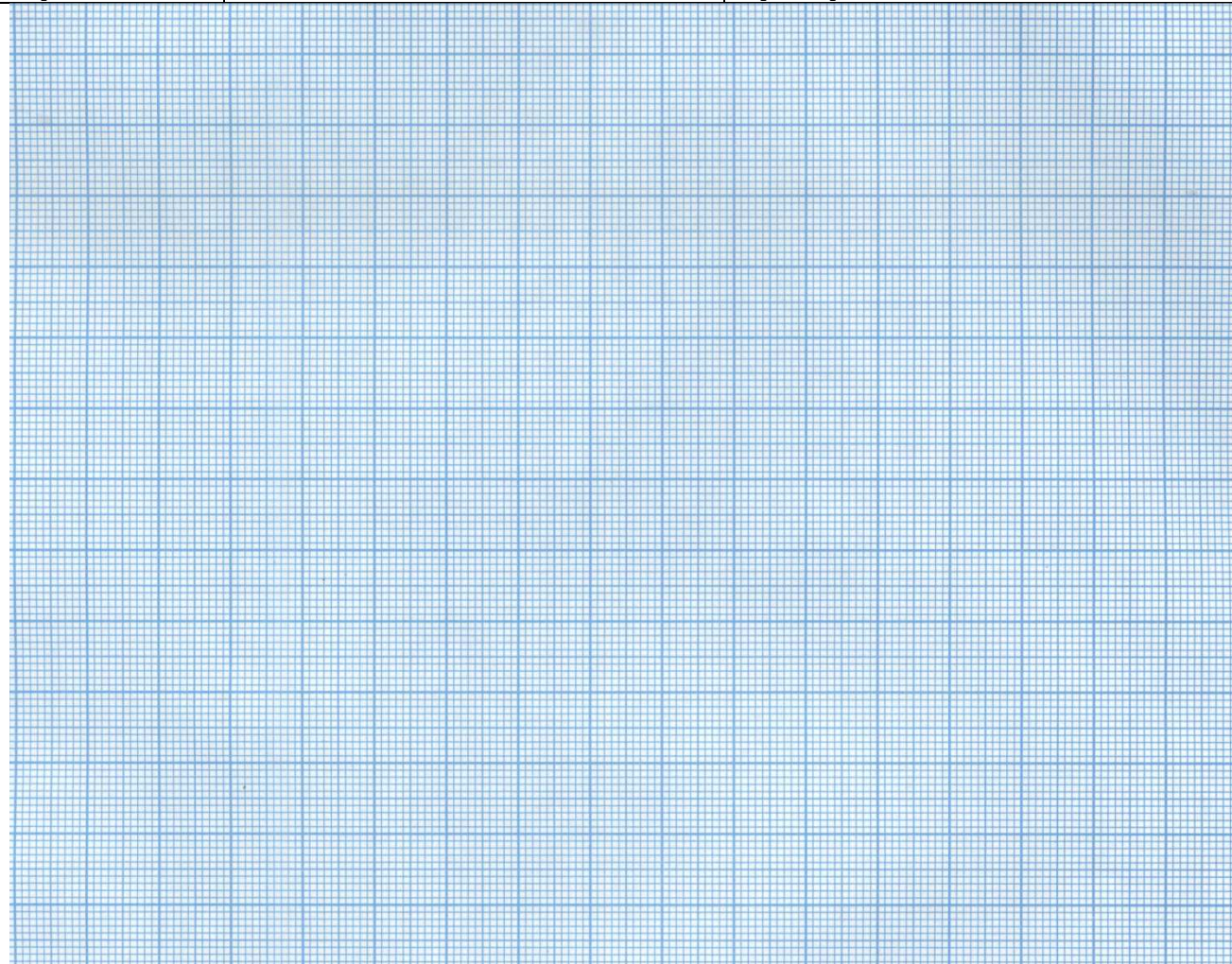


**3.2 Визначте** порядок та константу швидкості реакції за допомогою графічного методу.

порядок: **1**

константа:  **$6,22 \cdot 10^{-4}$**

її розмірність:  **$\text{хв}^{-1}$**



При проведенні такої самої реакції в ацетоні при 25°C за умови однакових вихідних концентрацій естеру та води для концентрації естеру отримали такі дані:

Час, хв.	0	60	120	200	360	630	960	1440	1800
с, моль/л	2,100	1,857	1,664	1,462	1,176	0,884	0,678	0,507	0,426

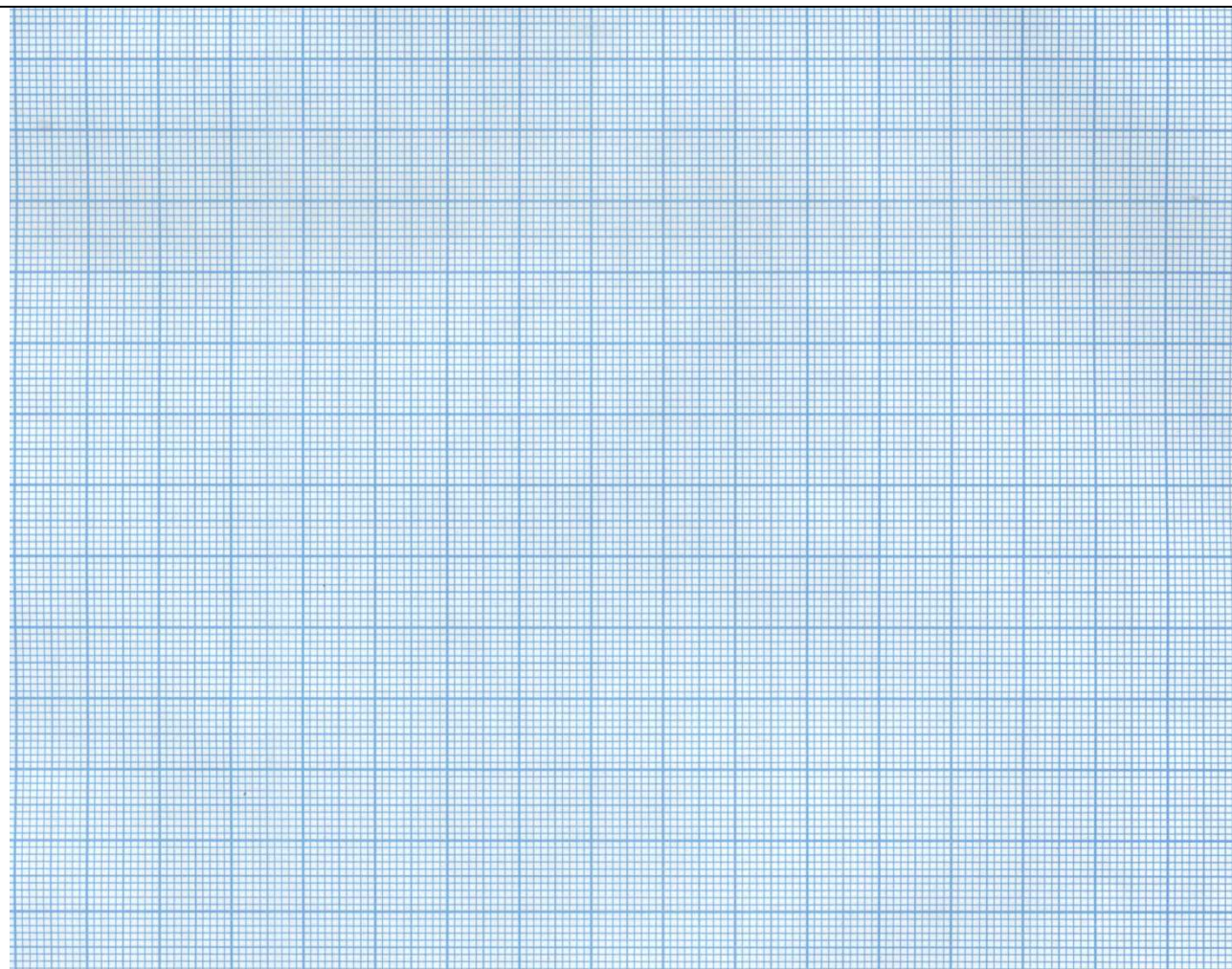


**3.3 Визначте** порядок та константу швидкості реакції за допомогою графічного методу.

порядок: 2

константа:  $1.04 \cdot 10^{-3}$

її розмірність:  $л \cdot моль^{-1} \cdot хв^{-1}$



**3.4 Поясніть** значення термінів "порядок реакції за реагентом" та "загальний порядок реакції".

Порядок реакції за реагентом – це показник степені, в якій концентрація даного реагенту входить до кінетичного рівняння в його інтегральній формі.  
Загальний порядок реакції є сумою порядків за всіма реагентами.

**3.5 Запишіть** рівняння швидкості реакції гідролізу естеру із загальних міркувань.

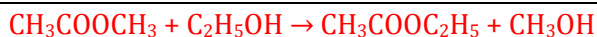
$$\frac{dc(\text{естер})}{dt} = -k \cdot c(\text{естер}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

**3.6** На основі цього рівняння **поясніть** значення порядку, знайдені в п.п. 2 та 3 для гідролізу в середовищі води та ацетону.

Реакція гідролізу відбувається каталітично у кілька стадій. Лімітуюча стадія є реакцією другого порядку: першого за кожним із реагентів. Це демонструє другий дослід, в якому обчислений за концентрацією естеру другий порядок виникає як сума порядків за естером і водою внаслідок рівності їх концентрацій в кожний момент часу.  
В першому досліді концентрація води є дуже великою і практично сталою протягом всього процесу, тому її можна включити до константи швидкості. Реакція набуває псевдопершого порядку.



**3.7 Якому порядку** реакції відповідатиме спадання концентрації метилацетату, якщо для другого досліду взяти в якості розчинника не ацетон, а етанол? Відповідь **поясніть**, за необхідності додавши рівняння реакції.



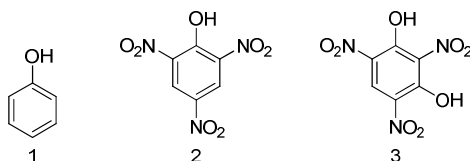
Цей процес ("переестерифікація") додається до процесу гідролізу. Він має такий самий механізм, і так само каталізується кислотою. Отже, хоча мова йде про паралельні реакції, вони однотипні і кінетика відповідатиме псевдопершому порядку, як у першому досліді.

#### Задача 4. Некарбонові кислоти

В органічній хімії кислоти асоціюються виключно з карбоновими кислотами. Але так було не завжди. Справа в тому, що сам термін «кислота» виник задовго до того, як з'явився IUPAC, і навіть до того, як світ дізнався, що ж таке карбоксильна група. В той час кислотами вважали речовини, що мають кислий смак. Зазвичай такі сполуки, якщо і не містили карбоксильної групи, все ж були здатні дисоціювати у водних розчинах на протон та аніон кислоти. Ну і звісно ж, вони давали солі з лугами.

Наприклад, одноосновні карболова (1) та пікринова (2) кислоти, чи двоосновна стифнінова кислота (3). Перша використовувалась для стерилізації медичних приміщень, а дві останні – як вибухівка. До речі, пікринову кислоту можна отримати з карболової за допомогою нітрування. А стифнінова кислота є продуктом уявного заміщення гідрогену в пікриновій.

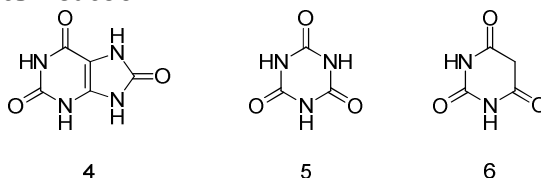
**4.1** Чи змогли б Ви **зобразити структурні формули** цих кислот, якщо б Вам стало відомо, що на повну нейтралізацію 1 г кислоти **1** витрачається 10,64 мл 1М розчину лугу, кислоти **2** – 4,37 мл, а кислоти **3** – 8,16 мл.



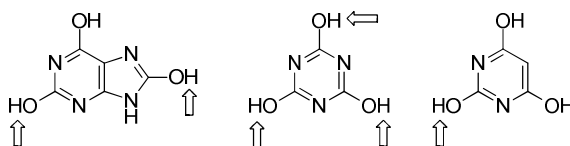
**4.2 Яка**, на вашу думку, **функціональна група** обумовлює кислотні властивості кислот **1–3**? Яка кислота, **1** чи **2**, сильніша і чому?

Фенольна гідроксильна група обумовлює кислотні властивості вказаних кислот. Кислота **2** сильніша за рахунок додаткової стабілізації нітро-групами аніону, утвореного при дисоціації кислоти.

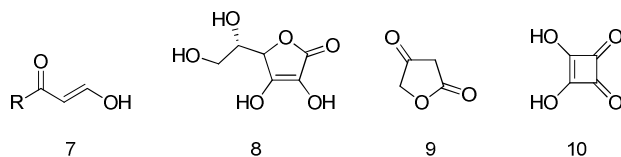
Нижче зображені ще три некарбонові кислоти: двоосновна сечова(4), триосновна ціанурова (5) та одноосновна барбітурова(6). Всі вони важливі для людини. Так, сечова кислота була вперше виділена з сечі, утворення в організмі її нерозчинних солей є причиною виникнення захворювання на подагру. А похідні барбітурової кислоти – барбітурати – широко використовуються як лікарські засоби.



**4.3 Вкажіть** всі протони, що відщеплюються при утворенні солей цими кислотами. Підказка: для цього зобразіть спочатку їх таутомерні форми.

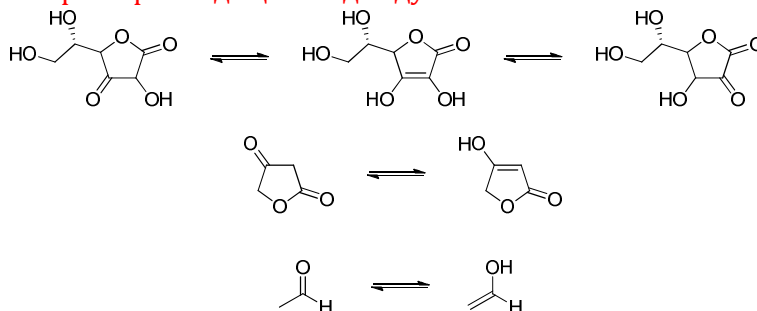


Ще один приклад некарбонних кислот – це вінілоги карбонних кислот загальною формулою (7). Аскорбінову (8), тетронову (9) та квадратну (10) кислоти можна розглядати саме як вінілоги карбонних кислот. Квадратна кислота, до речі, за силою подібна до сульфатної.



**4.4 Зобразіть** таутомерні форми для кислот 8–9. **Як називається** цей вид таутомерії? **Наведіть** найпростіший приклад.

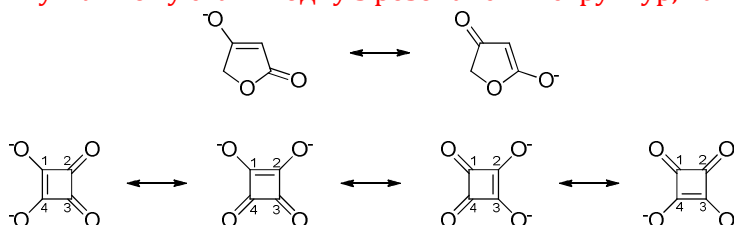
**Кето-єнольна таутомерія. Приклад ацетальдегіду.**



**4.5 В чому полягає різниця** між таутомерами та резонансними структурами? **Спробуйте зобразити** всі можливі резонансні структури для моноаніону тетронової та dianіону квадратної кислоти.

Таутомерія – особлива форма ізомерії, за якої два або більше ізомери легко переходять один в одного. Найчастіше при таутомерії відбувається міграція протону від одного атому до іншого.

Резонансні структури – це сукупність структур для індивідуальної речовини, поєднання (усереднення, чи резонанс) яких описує її будову. На відміну від таутомерів, принципово неможливо виділити у вільному стані жодну з резонансних структур, наявних для сполуки.

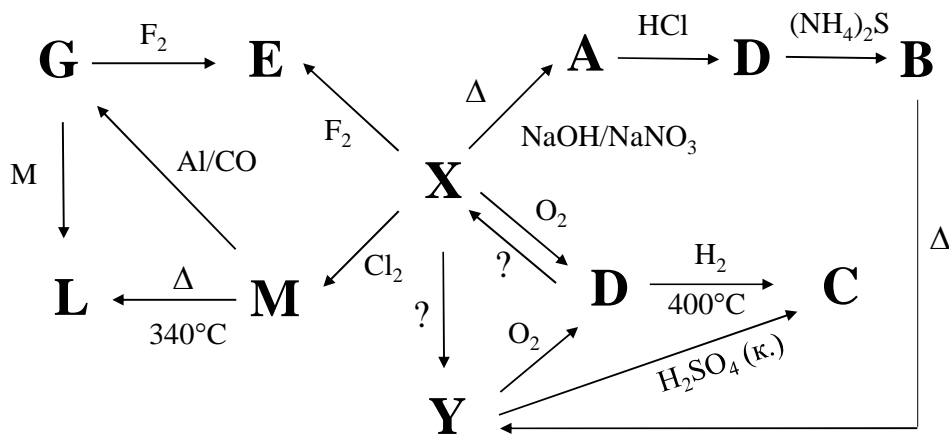


Для відповіді на всі запитання наведіть розгорнуті пояснення. Наприклад, відповідь «Так, міг би» (п.4.1), навряд чи можна вважати вичерпною.

### Задача 5. Метал X

*Is good for high and low  
It cures diseases of the chest  
And makes our muscles grow"*  
Бертран Рассел

Технологічно важливий у промисловості метал X виготовляють переважно з мінералу Y чорного кольору (містить два елементи,  $w(X)=60\%$ ). Нижче наведено схеми деяких перетворень за участю сполук які містять X. Відомо, що реакція  $Y \rightarrow C$  відбувається без зміни ступеня окиснення металу, і лише чотири речовини містять X у найвищому ступені окиснення. З 5,28 г G (повністю розкладається при нагріванні до 155°C) за реакцією, наведеною на схемі, можна отримати 10,125 г речовини L (вихід 100%).



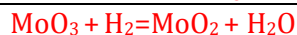
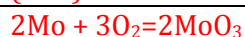
Знак «Δ» відповідає нагріванню, а «?» невідомій простій речовині. Усі наведені речовини мають стехіометричний склад, а сполуки **A** та **B** містять різні катіони та аніони.

**5.1 Встановіть** невідомі речовини **A-E, G, L, M, X, Y**.

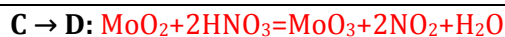
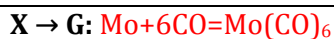
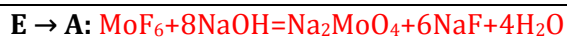
A	B	C	D	E	G	L	M	X	Y
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	$\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_3$	$\text{MoF}_6$	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{MoCl}_3$	$\text{MoCl}_5$	$\text{Mo}$	$\text{MoS}_2$

**5.2 Напишіть** рівняння наведених реакцій.

$\text{Mo} + 3\text{F}_2 = \text{MoF}_6$
$2\text{Mo} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{MoCl}_5$
$\text{MoCl}_5 = \text{MoCl}_3 + \text{Cl}_2$
$\text{Mo} + 2\text{S} = \text{MoS}_2$
$3\text{MoCl}_5 + 5\text{Al} + 18\text{CO} = 3\text{Mo}(\text{CO})_6 + 5\text{AlCl}_3$
$2\text{Mo}(\text{CO})_6 + 3\text{MoCl}_5 = 5\text{MoCl}_3 + 12\text{CO}$
$2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$
$\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MoO}_2 + 2\text{S} + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mo}(\text{CO})_6 + 3\text{F}_2 = \text{MoF}_6 + 6\text{CO}$
$\text{MoO}_3 + \text{H}_2 = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Mo} + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{MoO}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$



**5.3 Запропонуйте** реакції для наступних перетворень: **B → D, E → A, X → G, C → D.**



Аніон сполуки **A** стабільний лише при  $\text{pH} > 7$ . Поступове підкислення цього розчину призводить до утворення низки проміжних сполук ідентичного якісного складу, які далі перетворюються на осад **D**.

**5.4 Яка хімічна структура** цих проміжних сполук?

При підкисленні  $\text{MoO}_4^{2-}$  утворюються полімолібдати типу  $\text{Mo}_{n+1}\text{O}_{3n+4}^{2-}$ .

### Задача 6. Буфери.

В арсеналі кожного хіміка-експериментатора завжди присутні буферні системи – такі розчини,  $\text{pH}$  яких практично не змінюється при додаванні до них невеликих кількостей сильної кислоти або лугу. Такі розчини готуються з концентрованих розчинів слабкої кислоти та спряженої основи (солі кислоти) з близькими значеннями концентрацій. У такому випадку їх рівноважні концентрації практично дорівнюють початковим.

**6.1 Виведіть** формулу для розрахунку  $\text{pH}$  у буферних розчинах. (Підказка: скористайтесь виразом для константи дисоціації кислоти).

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\log K_a = -\text{pH} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}, \text{p}K_a = -\log K_a$$

Найбільш простий спосіб приготування буферних розчинів – змішування розчинів кислоти та її солі.

**6.2 Розрахуйте**  $\text{pH}$  розчину, одержаного змішуванням 200 мл розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  з концентрацією 0,5 моль/л і 300 мл розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  з концентрацією 0,5 моль/л.

**Концентрації кислоти та солі після змішування:**

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{c_0(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COONa})}{V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{CH}_3\text{COONa})} = \frac{0,5 \cdot 200}{500} = 0,2$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{CH}_3\text{COONa})} = \frac{0,5 \cdot 300}{500} = 0,3$$

**$\text{pH}$  розчину:**

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,76 + \log \left( \frac{2}{3} \right) = 4,58$$

Однак, такий підхід не завжди зручний. У більшості випадків один з компонентів готується з іншого *in situ* – безпосередньо в розчині.

**6.3 Розрахуйте** рН буферу, який отримано шляхом розчинення 40,08 г сухого калій гідроксиду в 500,0 мл розчину ортофосфатної кислоти з концентрацією 1,000 моль/л. Зміною об'єму розчину при розчиненні знехтувати. (Підказка: врахуйте, що реакція ортофосфатної кислоти з калій гідроксидом відбувається до кінця).

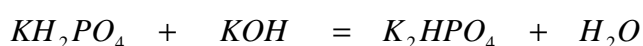
**Розглянемо взаємодію калій гідроксиду та ортофосфатної кислоти**



$$n_0 \quad 0.5 \quad 0.714 \quad -$$

$$\Delta n \quad -0.5 \quad -0.5 \quad +0.5$$

$$n_{lim} \quad 0 \quad 0.214 \quad 0.5$$



$$n_0 \quad 0.5 \quad 0.214 \quad -$$

$$\Delta n \quad -0.214 \quad -0.214 \quad +0.214$$

$$n_{lim} \quad 0.286 \quad 0 \quad 0.214$$

Після взаємодії залишилось дві форми –  $KH_2PO_4$  і  $K_2HPO_4$ . Взаємодію між ними характеризує лише одна константа –  $K_{a2}$ . Тому скористаємось вже відомою формулою:

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{c(K_2HPO_4)}{c(KH_2PO_4)} = pK_{a2} + \log \frac{n(K_2HPO_4)}{n(KH_2PO_4)} = 7.198 + \log \left( \frac{0.214}{0.286} \right) = 7.07$$

Спряжена пара в буферних розчинах не завжди «традиційна» кислота та її сіль.

**6.4 Який** рН у розчині, що містить однакову кількість речовини амоніаку та аммоній хлориду? **Яка** з цих речовин є кислотою, а яка – основою? **Дайте пояснення** з точки зору кислотно-основної теорії.



**Аналогічно розрахунку значення рН розрахуємо рОН:**

$$pOH = pK_b + \log \frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3)} = 4.75 + 0 = 4.75$$

Тоді

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 4.75 = 9.25$$

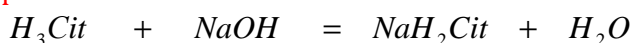
$NH_3$  – **основа**,  $NH_4Cl$  – **кислота**.

$NH_3$  – акцептор протону,  $NH_4^+$  ( $NH_4Cl$ ) – донор протону, теорія Бренстеда-Лоурі

Давайте з'ясуємо, чи так «вигідні» буферні розчини для підтримання сталого значення рН. Розглянемо системи з близьким рН, які містять або одну сильну кислоту, або буферну систему.

**6.5 Розрахуйте** зміну рН при розчиненні 0,5 г NaOH у 0,5 л розчину с 0,05 моль/л  $NaH_2Cit$  і 0,05 моль/л  $H_3Cit$ ; у 0,5 л розчину HCl з таким самим значенням рН.

**У буфері:**



$$n_0 \quad 0.025 \quad 0.0125 \quad 0.025$$

$$\Delta n \quad -0.0125 \quad -0.0125 \quad +0.0125$$

$$n_{lim} \quad 0.0125 \quad 0 \quad 0.0375$$

Тоді рН початкове:

$$pH_0 = pK_{a1} + \log \frac{c_0(NaH_2Cit)}{c_0(H_3Cit)} = 3.13 + 0 = 3.13$$

Після реакції:

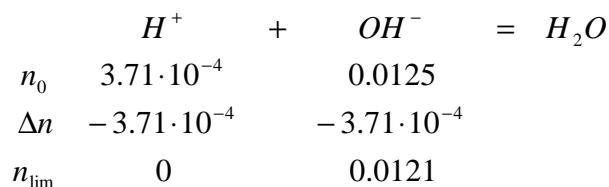
$$pH_0 = pK_{a1} + \log \frac{n_{\text{lim}}(\text{NaH}_2\text{Cit})}{n_{\text{lim}}(\text{H}_3\text{Cit})} = 3,13 + \log 3 = 3,61$$

Зміна рН:

$$\Delta pH = pH - pH_0 = 0,48$$

У розчині сильної кислоти:

$$c_0(\text{H}^+) = 10^{-pH_0} = 7,41 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, n_0(\text{HCl}) = c_0 \cdot V = 3,71 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$



Тоді рН після додавання лугу :

$$pH = pK_w - pOH = 14 + \log c(\text{OH}^-) = 14 - 1,92 = 12,08$$

Зміна рН:

$$\Delta pH = pH - pH_0 = 9,25$$

Довідкова інформація:

$$\log(K_a(\text{CH}_3\text{COOH})) = -4,76$$

$$\log(K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4)) = -2,148$$

$$\log(K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4)) = -7,198$$

$$\log(K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4)) = -12,319$$

$$\log(K_{a1}(\text{H}_3\text{Cit})) = -3,13$$

$$\log(K_b(\text{NH}_3)) = -4,75$$

$K_{a1}$  характеризує реакцію відщеплення першого протону,

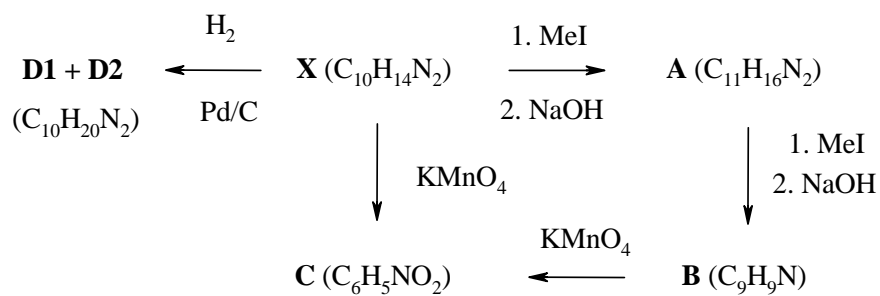
$K_{a2}$  характеризує реакцію відщеплення другого протону (але не сумарну реакцію відщеплення двох протонів!) кислоти тощо.

$K_b$  характеризує взаємодію речовини і води з утворенням гідроксид-йонів.

### Задача 7. Природна отрута



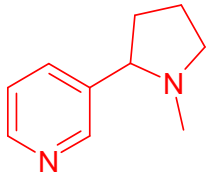
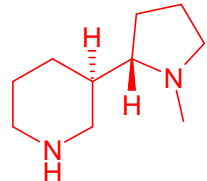
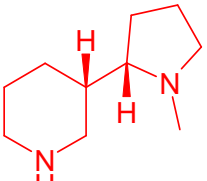
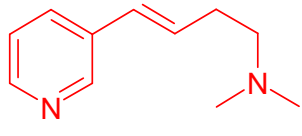
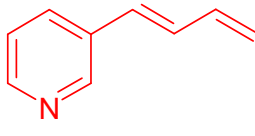
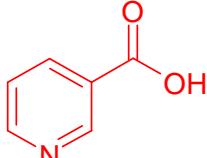
У 1850 році видатним бельгійським хіміком Жан Серве Стасом було розкрито сенсаційну справу зі вбивства графом Бокарме брата своєї жінки. Він довів, що це було отруєння природною речовиною **X** рослинного походження. Молекулярна формула цієї гетероциклічної сполуки ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ) була встановлена у 1843 другом Стаса, іншим бельгійським хіміком Луї Мельсенсом. Однак, правильна будова цієї молекули була встановлена німцем Адольфом Піннером у 1893 році за допомогою перетворень, зображених на схемі 1.



**Схема 1.** Встановлення будови молекули **X**.

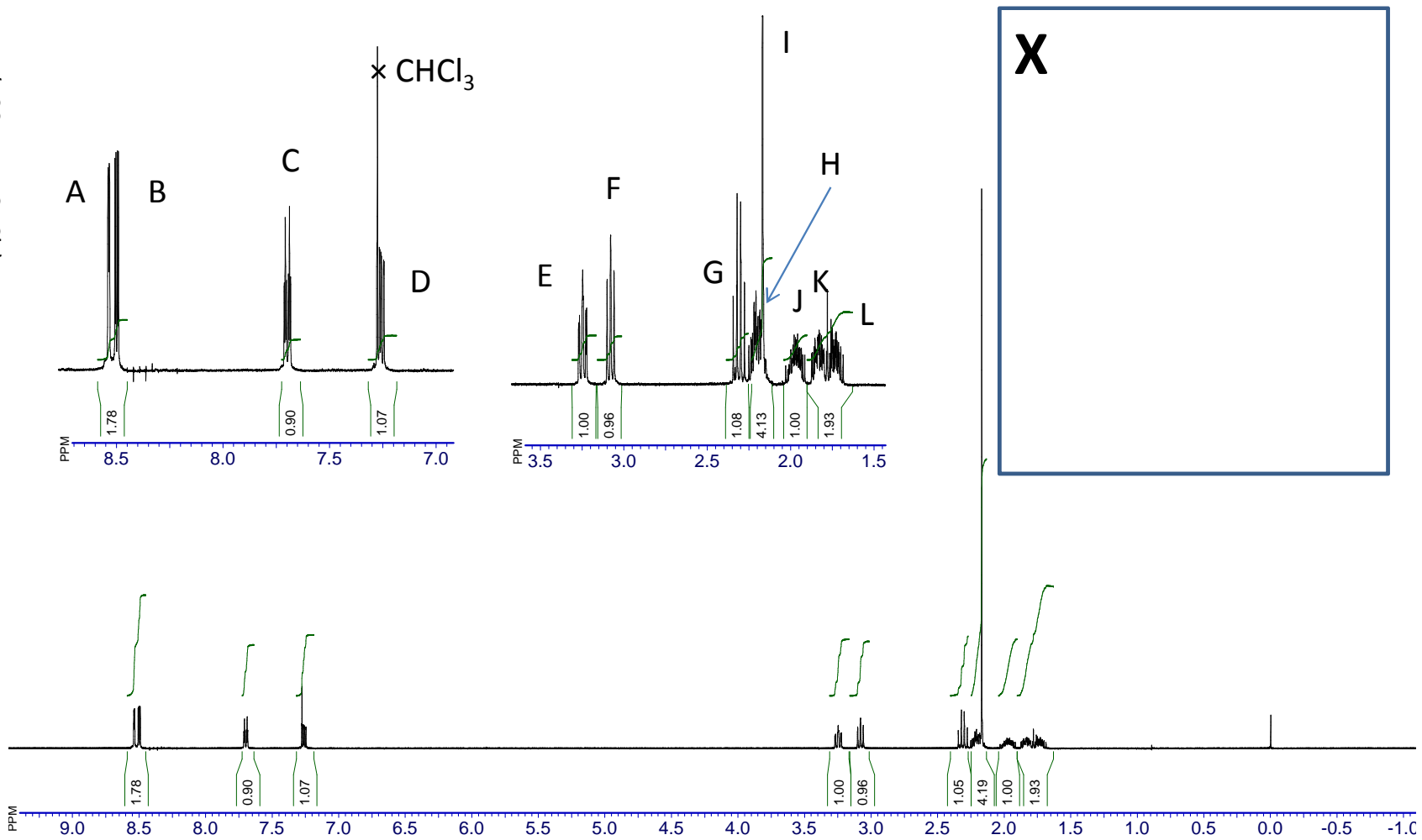
**7.1 Встановіть** будову молекули **X** та речовини **A – D**, якщо відомо, що:

- **X** є оптично активною сполукою
- **D1** та **D2** є діастереомерами
- **C** є карбоною кислотою

<p><b>X</b></p> 	<p><b>D1</b></p> 	<p><b>D2</b></p> 
<p><b>A</b></p> 	<p><b>B</b></p> 	<p><b>C</b></p> 

**7.2 Співвіднесіть** сигнали у  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах сполуки **X**.

Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр стюлуки X (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )





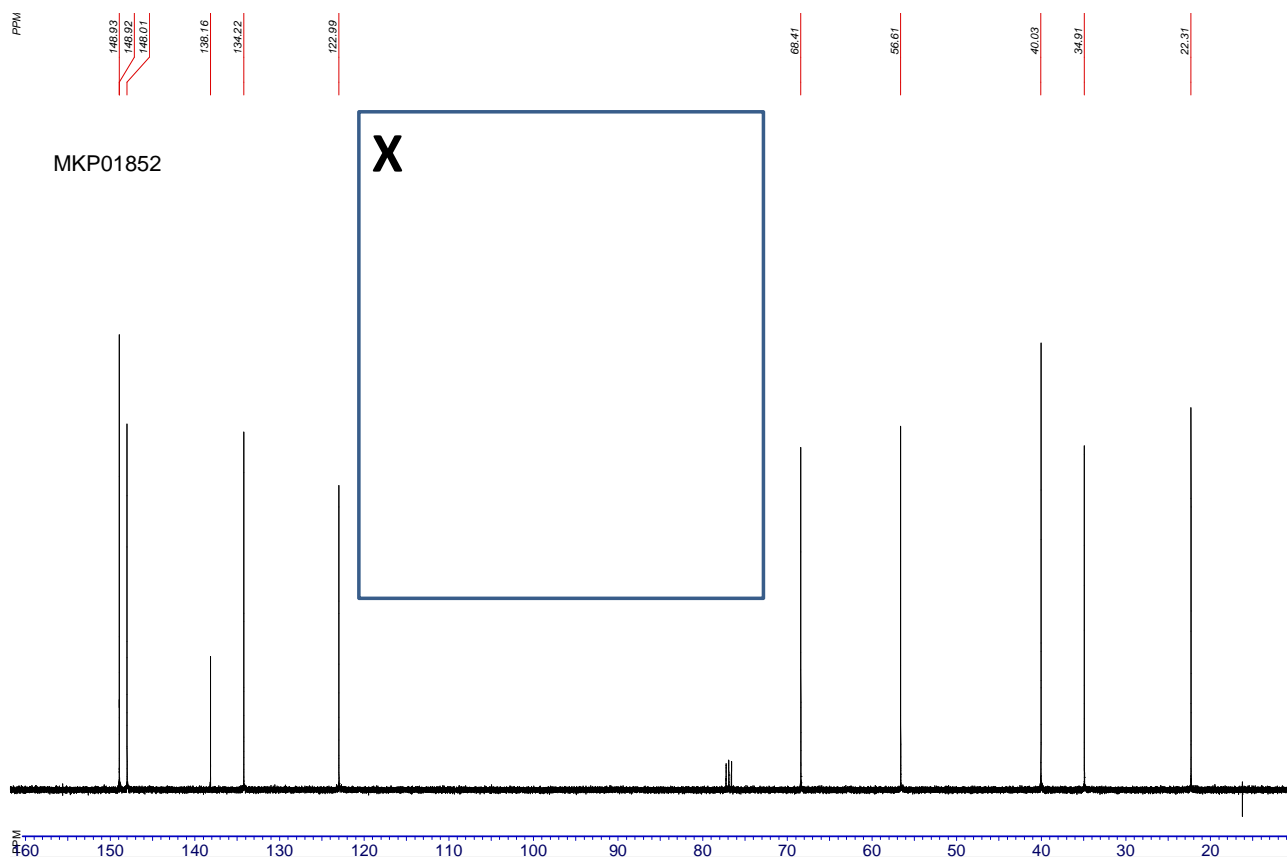


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр сполуки X (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Після встановлення Піннером будови сполуки X знадобилося ще 32 роки для встановлення її абсолютної конфігурації. Це було зроблено у 1925 році у Цюріху майбутнім Нобелівським лауреатом Паулем Каррером. Йому вдалося провести хімічну кореляцію сполуки X з S-проліном, як це зображено на схемі 2.

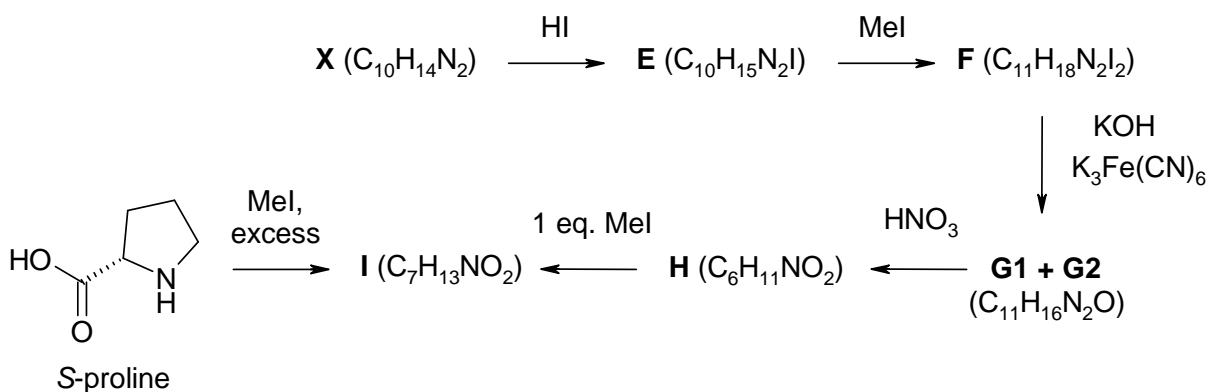
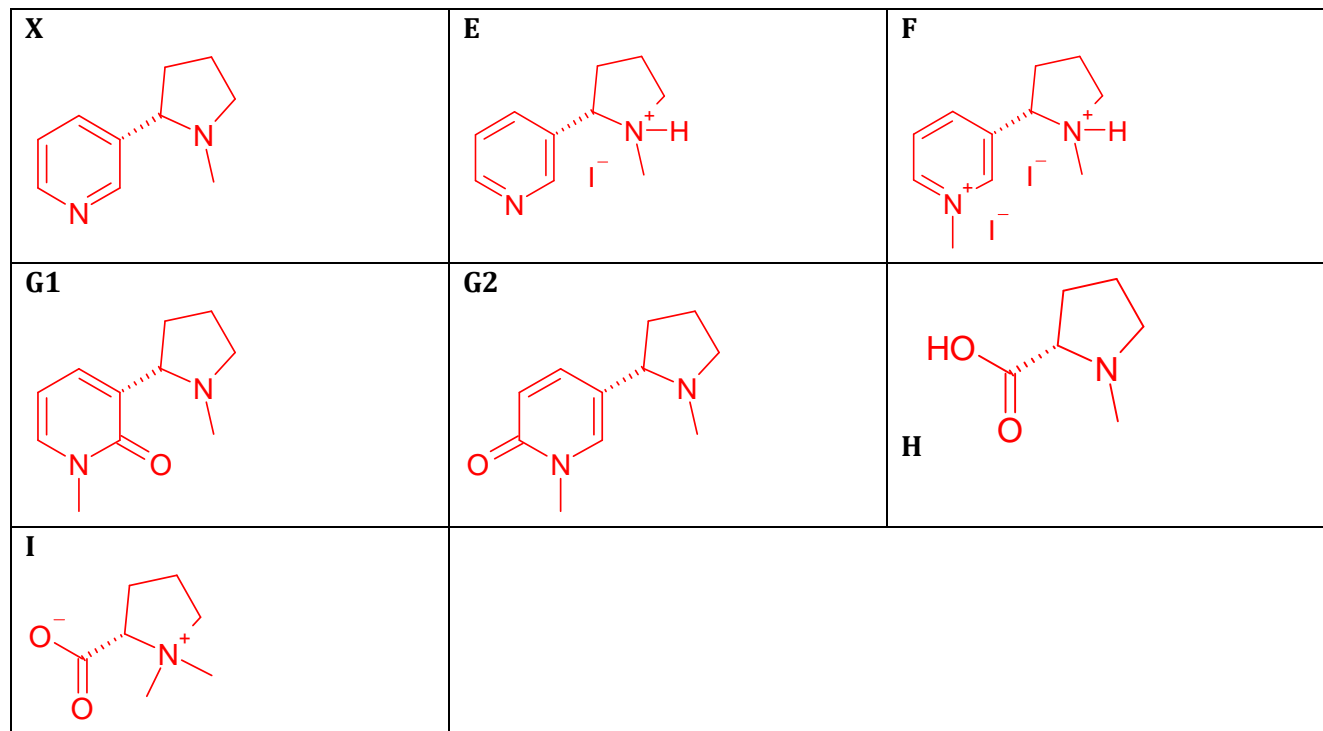


Схема 2. Встановлення абсолютної конфігурації молекули X.

7.3 **Встановіть** абсолютну конфігурацію молекули X та речовини E-I, якщо відомо, що:

- F є дигідроїодидом
- G1 та G2 є регіоізомерами
- I є бетаїном



# 11 клас. 2 тур.

## Задача 1. Спектральні розваги

При взаємодії речовини **X** з трикратним надлишком речовини **Y** (рідина з т. кип. 42,4 °С) у присутності суспензії натрій гідроксиду в толуені утворилась суміш сполук **A** (12,5%), **B** (3%), **C** (55%), **D** (23,5%) та **E** (6%) (у дужках подано їх виходи). При цьому **B** та **D** було отримано у вигляді рацемічних сумішей, тоді як молекули **A**, **C** та **E** є ахіральними.

У додатку наведено спектральні дані цих продуктів, а також вихідних речовин.

1.1 За даними мас-спектру встановіть молекулярну масу речовини **X**.

Молекулярна маса **X** – 112.

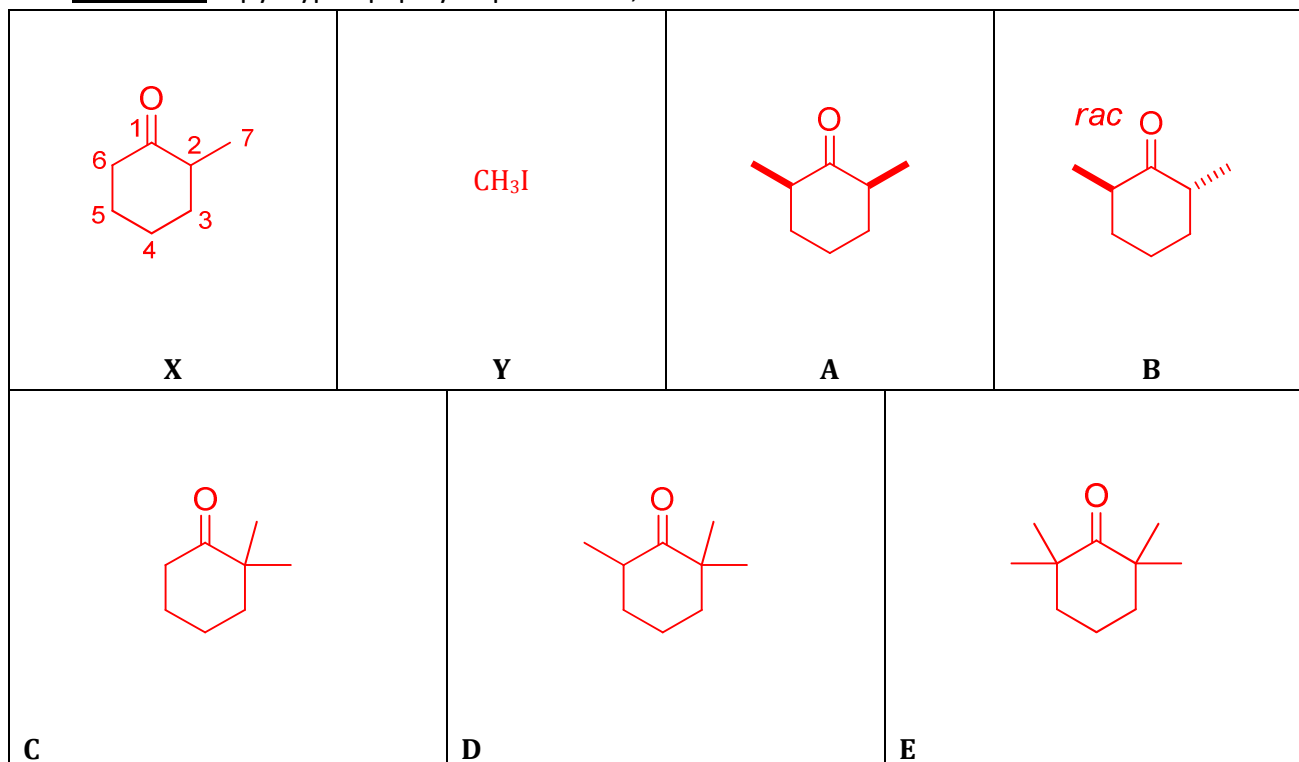
1.2 Про наявність якої функціональної групи свідчить сигнал при 212,3 м.ч. у <sup>13</sup>С ЯМР спектрі сполуки **X**?

Кетон (карбонільна група).

1.3 Встановіть брутто-формулу сполуки **X**.

Брутто-формула **X** – C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O

1.4 Наведіть структурні формули речовин **X**, **Y** та **A – E**.



1.5 Пронумеруйте атоми карбону в структурі речовини **X** та співвіднесіть сигнали в її ЯМР спектрах, а для <sup>1</sup>Н ЯМР також встановіть їх мультиплетності.

<sup>1</sup>Н ЯМР спектр **X**:

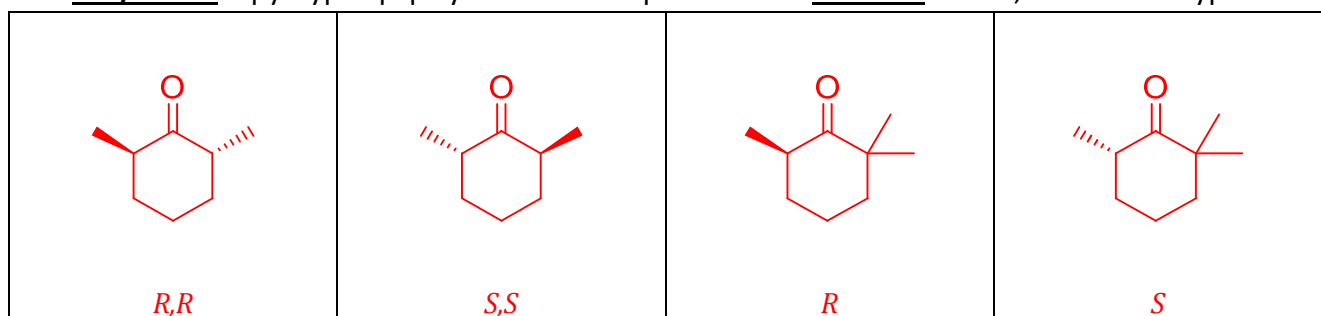
Сигнал, м.ч.	2.39	2.13–2.32	1.07–1.95	1.11
--------------	------	-----------	-----------	------

Мультиплетність	Секстет	Мультиплет	Мультиплет	Дублет
Номер(и) атому(ів)	2	6	3, 4, 5	7

<sup>13</sup>C ЯМР спектр X:

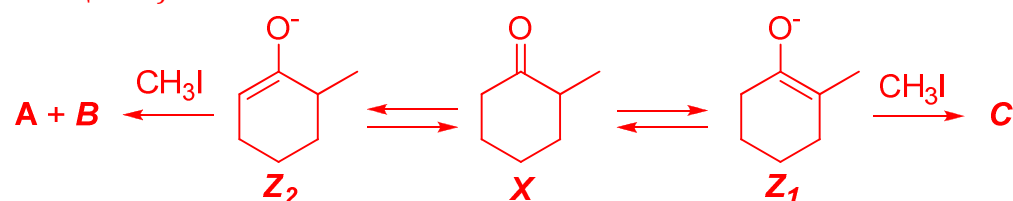
Сигнал, м.ч.	212.3	45.0	41.5	35.9	27.7	24.9	14.4
Номер атому	1	2	6	3	4	5	7

1.6 **Зобразіть** структурні формули енантіомерів **B** та **D** та **назвіть** їх за *R,S*-номенклатурою.



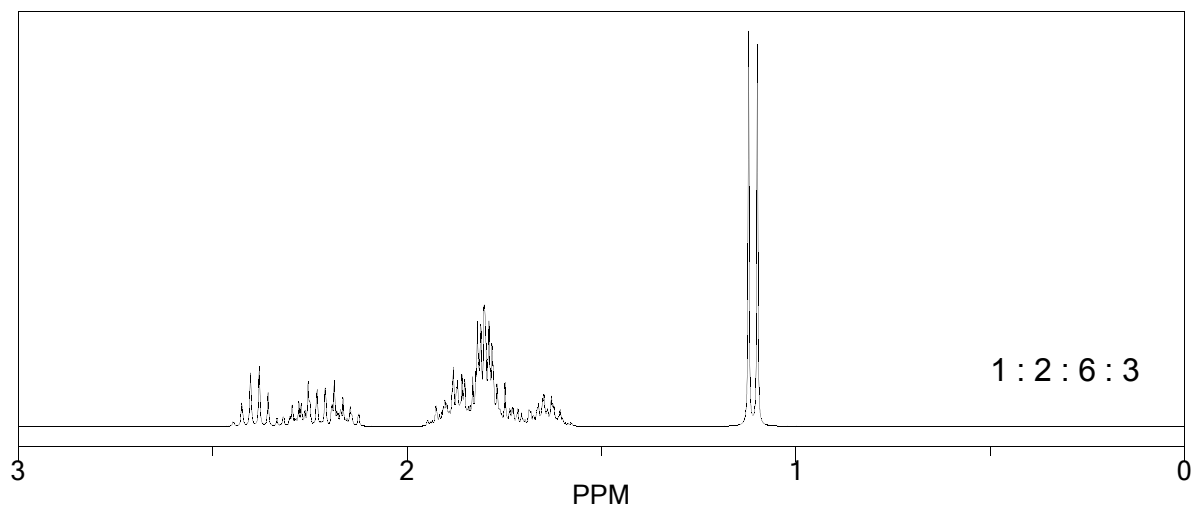
1.7 **Чому**, на вашу думку, основним продуктом є **C**?

Незважаючи на те, що взято трикратний надлишок метилйодиду, введення кожної наступної метильної групи при утворенні **D** та **E** пов'язане зі суттєвими стеричними перешкодами у проміжних енолят-йонах, тому основними все ж виявляються продукти, утворені за співвідношення реагентів 1:1 (моно-алкілювання). Описані умови реакції відповідають термодинамічному контролю реакції: використання відносно слабкої основи за умови присутності надлишку вихідного кетону дозволяє встановлюватися рівновазі між проміжними енолят-йонами **Z<sub>1</sub>** та **Z<sub>2</sub>**. Саме тому в якості основного інтермедіату переважно утворюється більш стійкий (більш заміщений) енолят-йон **Z<sub>1</sub>**, а не продукт кінетичного контролю (менш заміщений) **Z<sub>2</sub>**.

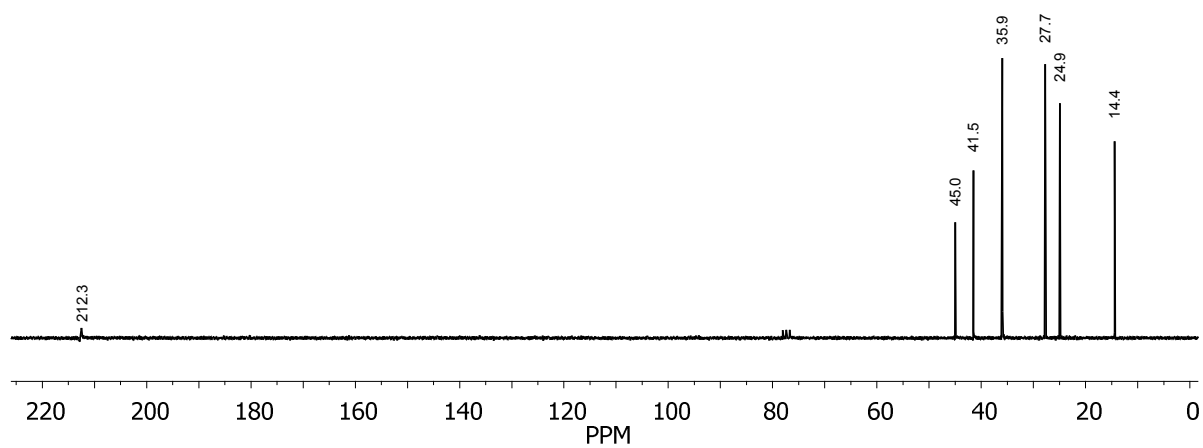


**Увага!** На <sup>1</sup>H ЯМР спектрах у нижньому правому кутку подано співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів у порядку зменшення їх хімічного зсуву.

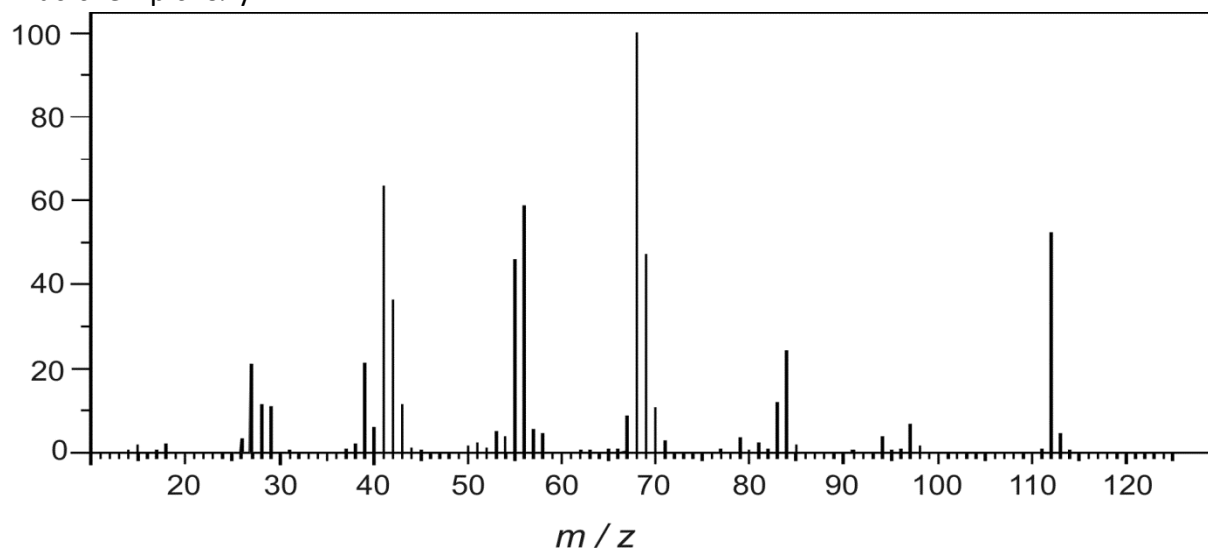
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки X:



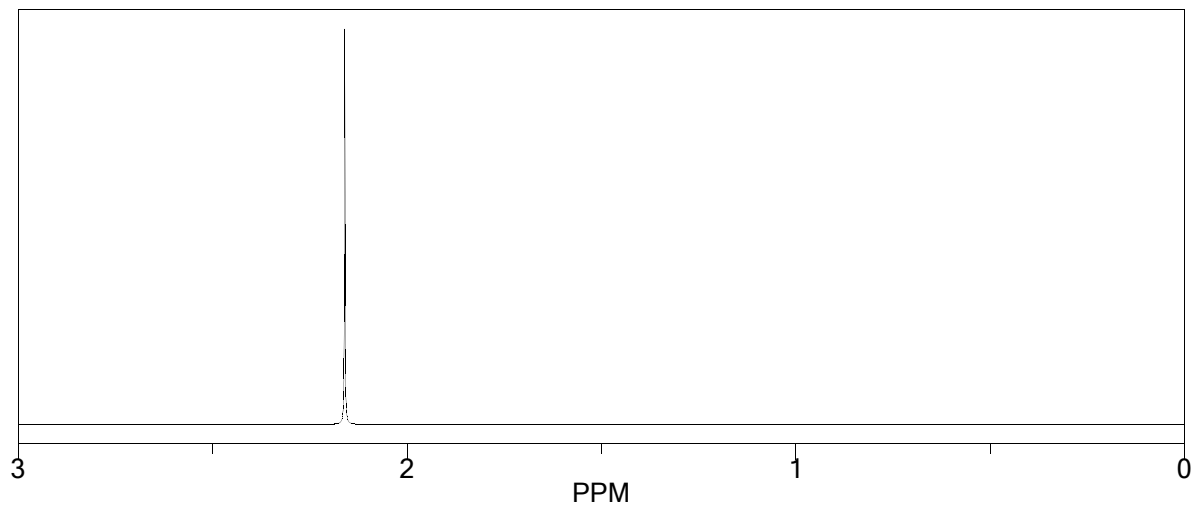
$^{13}\text{C}$  ЯМР спектр сполуки X:



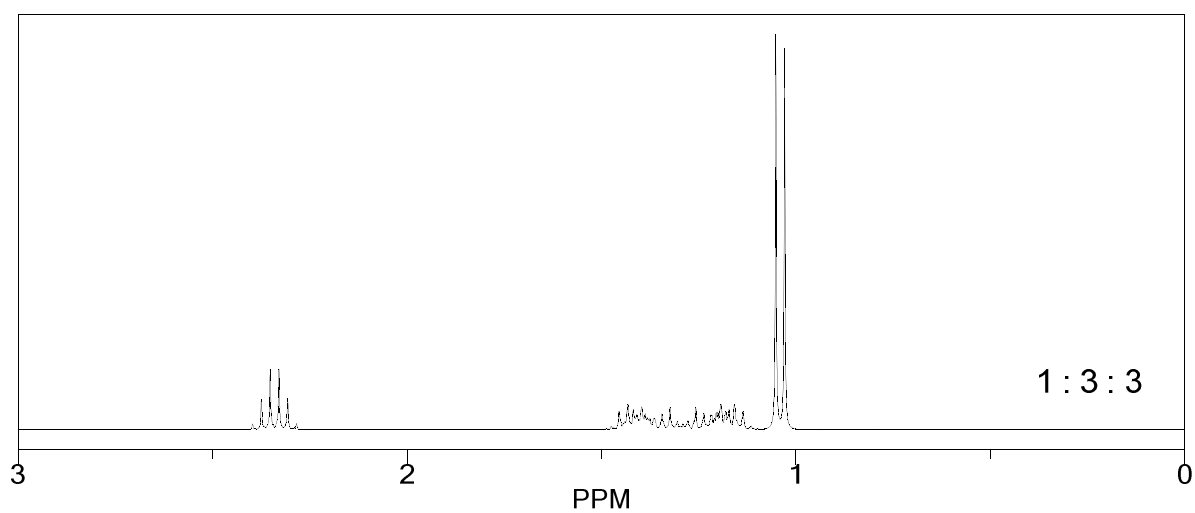
Мас-спектр сполуки X:



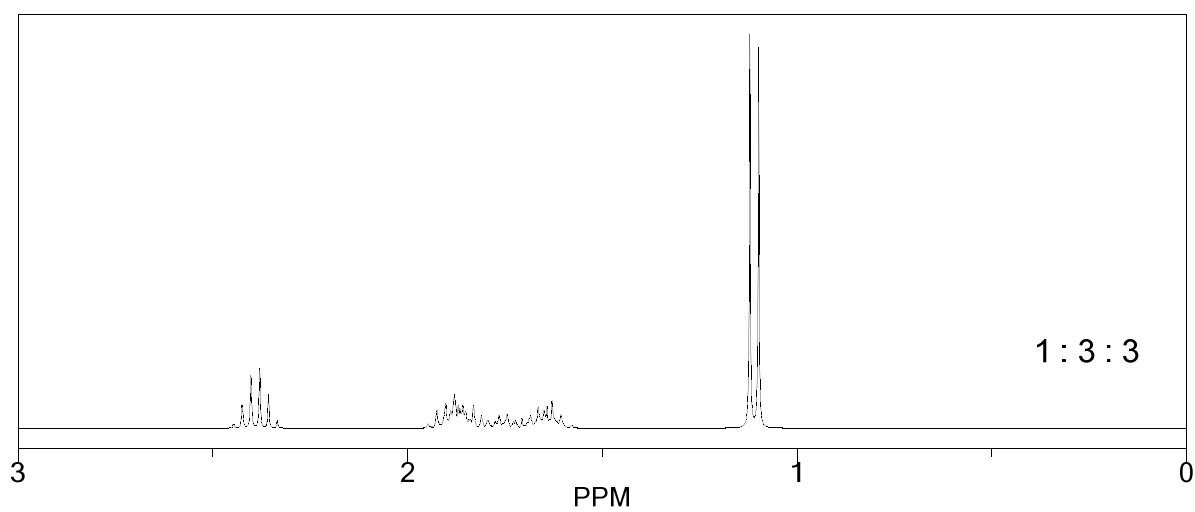
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки **Y**:



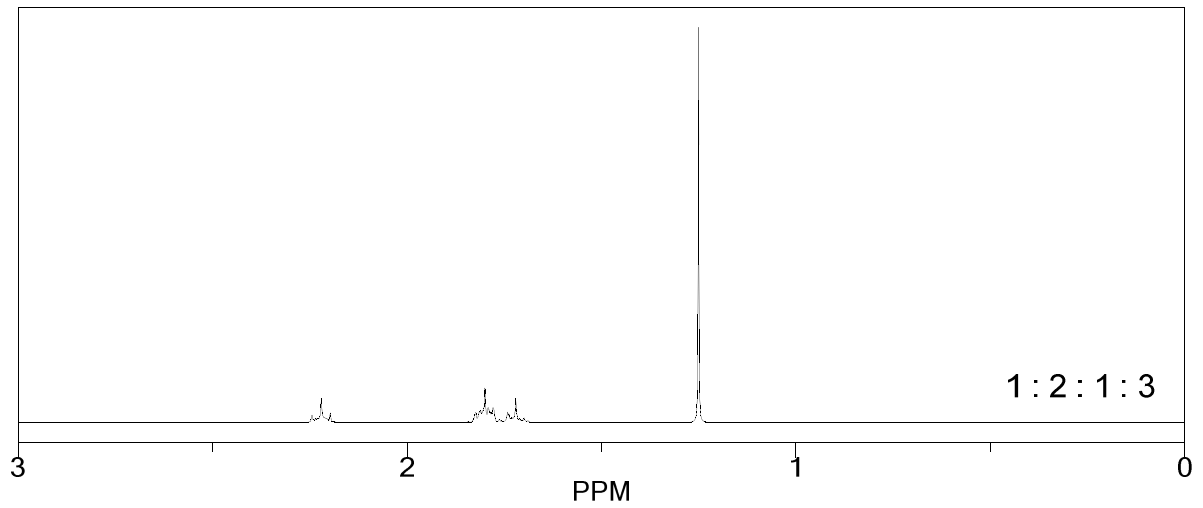
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки **A**:



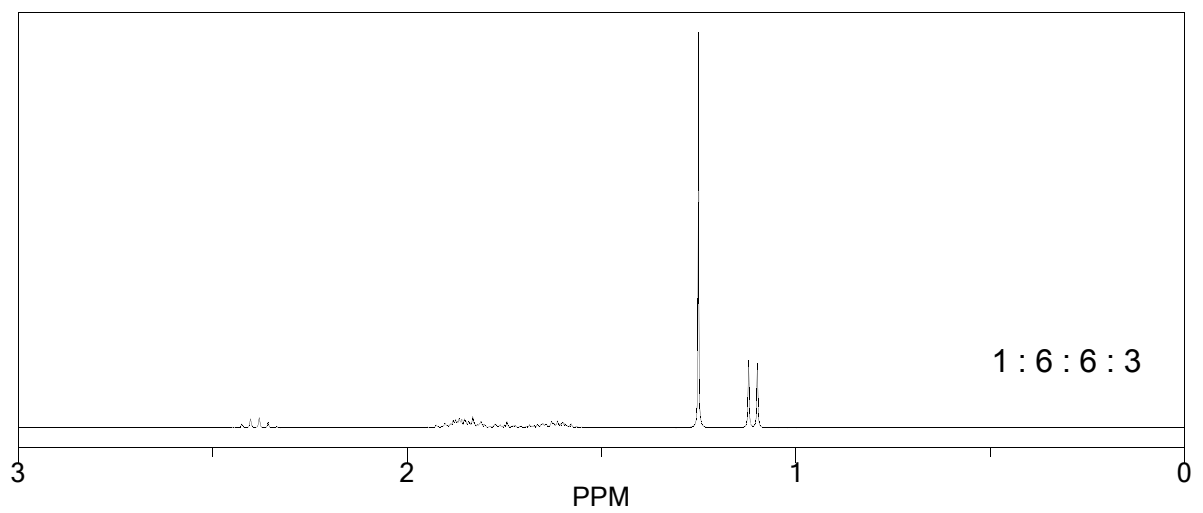
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки **B**:



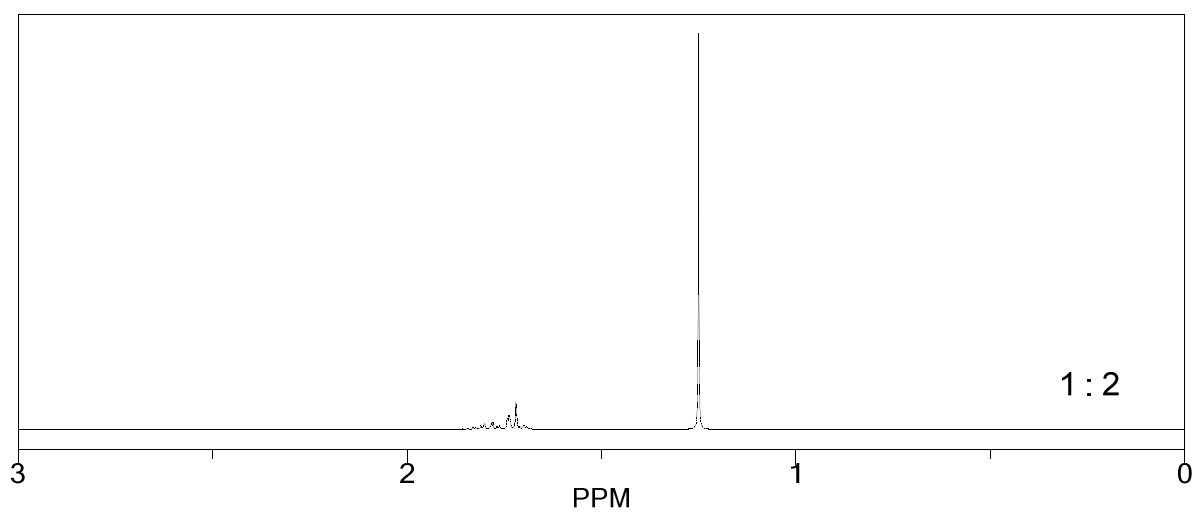
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки С:



$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки D:



$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки E:



### Задача 2. Аналіз ступу

0,1000 г ступу літію, магнію та алюмінію повністю розчинили в хлоридній кислоті.

До одержаного розчину додали надлишок розчину 8-оксихіноліну в розведеній оцтовій кислоті, потім нагріли до кипіння та додали розчин натрій ацетату до створення pH = 5,5. Осад А, який утворився при цьому, відфільтрували (фільтрат не дає якісної реакції з алізарином).

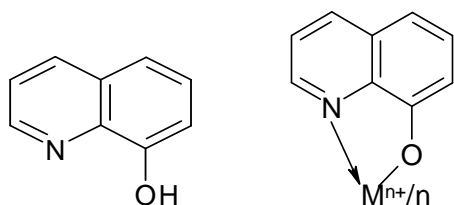
До фільтрату додали розчини амоніаку та амоній хлориду до створення pH = 10, внаслідок чого утворився осад В. Осад В також відфільтрували.

Осади А та В розчинили в хлоридній кислоті, отримавши розчини I і II, відповідно. Об'єм розчину I довели до 250,00 мл, розчину II – до 25,00 мл. Після чого до 10,00 мл аліквот цих розчинів додали надлишок розчину калій броміду та по 10,00 мл 0,05М розчину калій бромату.

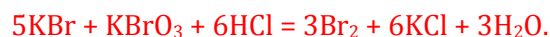
Після закінчення реакцій до розчинів додали надлишок розчину калій йодиду та відтитрували 0,1 М розчином натрій тіосульфату. Об'єм розчину натрій тіосульфату, який витратили на титрування, дорівнював 15,60 мл у випадку розчину I та 10,80 мл у випадку розчину II.

**2.1 Визначити речовини А та В, написати рівняння реакцій, що відбуваються.**

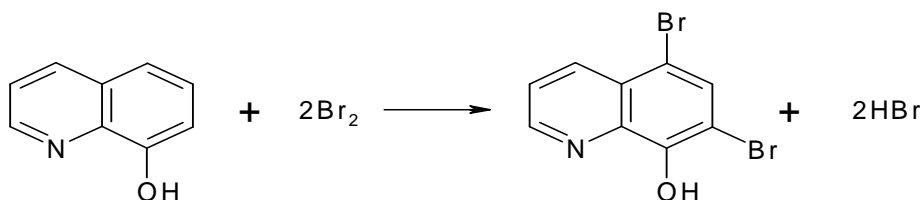
8-оксихінолін (НОq, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NOH) є слабкою кислотою, та утворює з багатьма йонами металів нерозчинні внутрішньокмплесні солі. Осад А – AlOq<sub>3</sub>, осад В – MgOq<sub>2</sub>.



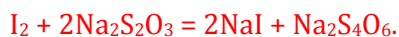
У кислому середовищі бромат калію реагує з бромідом з виділенням вільного броду:



8-оксихінолін, який вивільнюється при розкладі кислотою його солей, кількісно реагує з бромом за наведеною схемою з утворенням дибромпохідної:



Надлишок броду, який залишився після проходження цієї реакції, визначають йодометрично:



**2.2 Розрахувати масові частки металів у стопі.**

Розрахунок (усі об'єми розчинів – у літрах):

$$v(\text{НОq}) = 0.5v(\text{Br}_2) = 1.5v(\text{KBrO}_3)_{\text{прореаг.}}$$

$$v(\text{KBrO}_3)_{\text{прореаг.}} = v(\text{KBrO}_3)_0 - v(\text{KBrO}_3)_{\text{залишок.}}$$

$$v(\text{KBrO}_3)_{\text{залишок.}} = v(\text{I}_2)/3 = v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/6$$

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C \cdot V$$

$$v(\text{KBrO}_3)_0 = C \cdot V$$

А:



$$v(\text{KBrO}_3)_{\text{залишок}} = 0,0156 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} / 6 = 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$v(\text{KBrO}_3)_0 = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$v(\text{HOq}) = 1,5 \cdot (5,00 - 2,60) \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (250/10) = 9,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(\text{Al}^{3+}) = v(\text{HOq})/3 = 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

В:

$$v(\text{KBrO}_3)_{\text{залишок}} = 0,0108 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} / 6 = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$v(\text{KBrO}_3)_0 = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,01 \text{ л} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$v(\text{HOq}) = 1,5 \cdot (5,00 - 1,80) \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (25/10) = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(\text{Mg}^{2+}) = v(\text{HOq})/2 = 0,60 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Маси та масові % металів

Al: 0,0810 г (81,0%)

Mg: 0,0146 г (14,6%)

Li: 0,0044 г (4,4%) – залишок

### 2.3 Чому осадження А проводили при підвищеній температурі?

Осадження  $\text{AlOq}_3$  проводили при підвищеній температурі, для того, щоб одержати більш чистий та крупнокристалічний осад.

### 2.4 Де може використовуватися такий стоп?

Стоп використовують в авіатехніці (бо легкий).

### Задача 3. Термодинаміка окиснення-відновлення

В результаті окиснення простої речовини А концентрованою нітратною кислотою, повного випаровування отриманого розчину і прогрівання залишку в струмені сухого повітря при температурі 200°C отримано тверду білу сполуку Б, в якій масова частка елемента Е становить 0,76. Сполука Б розчиняється у воді, причому в розчині можна знайти одну з галогеновмісних кислот В.

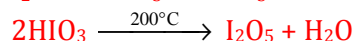
3.1 **Визначте** речовини А, Б, В та елемент Е, **напишіть** відповідні рівняння реакцій.

Судячи з умови, сполука, найімовірніше – оксид.

Нехай його формула  $\text{E}_2\text{O}_x$ . Тоді  $2M_E : xM_O = 76 : 24$ , звідки  $M_E = 25,33x$ .

Перебором  $x$  встановлюємо, що елемент – це I. ( $\text{VO}$  та  $\text{RuO}_2$ , підходять за цифрами, але вони сірі та чорні кристали, і зрозуміло, що вони не розчиняються у воді)

Відповідь: Е – I, А –  $\text{I}_2$ , Б –  $\text{I}_2\text{O}_5$ , В –  $\text{HIO}_3$ .

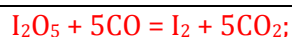


Речовина Б є однією з небагатьох, що використовується для зручного кількісного визначення домішок чадного газу у повітрі при кімнатній температурі. При калориметричному дослідженні цієї реакції через пористий патрон, що містить 0,1 г твердої речовини Б при температурі 25°C, пропустили 50 мл ретельно висушеного та попередньо термостатованого при цій же температурі повітря, яке містило 1 об.% домішки CO (об'єм повітря перерахований на тиск 101,325 кПа). В результаті було зафіксовано виділення 5045 мДж теплоти.

3.2 **Напишіть** рівняння відповідної хімічної реакції та **розрахуйте** стандартну ентальпію  $\Delta_f H_{298}^\circ$  цієї реакції та стандартну ентальпію утворення  $\Delta_f H_{298}^\circ$  сполуки Б, користуючись даними калориметричного експерименту та довідковою інформацією з таблиці 1.

Таблиця 1.

Речовина	CO (г.)	CO <sub>2</sub> (г.)	H <sub>2</sub> O (р.)
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-110,3	-393,5	-285,8



Кількість речовини I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:  $0,1/333,8 = 3,0 \cdot 10^{-4}$  моль;

кількість речовини CO:  $\frac{PV}{RT} = \frac{101325 \cdot 50 \cdot 10^{-6} \cdot 0,01}{8,314 \cdot 298} = 2,045 \cdot 10^{-5}$  моль.

В надлишку I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Розрахунок ведемо по CO.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -\frac{5 \cdot q}{n_{CO}} = -\frac{5 \cdot 5,045}{2,045 \cdot 10^{-5}} = -1\,233 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(I_2O_5) = 5\Delta_f H_{298}^\circ(CO_2) - 5\Delta_f H_{298}^\circ(CO) - \Delta_r H_{298}^\circ = -183 \text{ кДж/моль}$$

Відповідь:  $I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$ ;  $\Delta_r H_{298}^\circ = -1\,233$  кДж;  $\Delta_f H_{298}^\circ = -183$  кДж/моль

В таблиці 2 наведено інформацію про деякі галогеновмісні аніони та прості речовини, користуючись якою, слід виконувати наступні завдання.

Таблиця 2.

XO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	r(X---O), Å	Стандартні потенціали відновлення для похідних Cl, Br, I при pH=0, В
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,48	Cl <sup>-</sup> ← $\frac{1,358В}{}$ Cl <sub>2</sub> ← $\frac{1,468В}{}$ ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,65	Br <sup>-</sup> ← $\frac{1,052В}{}$ Br <sub>2</sub> ← $\frac{1,478В}{}$ BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,81	I <sup>-</sup> ← $\frac{0,535В}{}$ I <sub>2</sub> ← $\frac{1,195В}{}$ IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

**3.3 Розташуйте** аніони XO<sub>3</sub><sup>-</sup> в порядку збільшення їх окиснювальної здатності в парах XO<sub>3</sub><sup>-</sup> / X<sup>-</sup>. **Що можна сказати** про термодинамічну стабільність XO<sub>3</sub><sup>-</sup> по відношенню до X<sup>-</sup> в отриманому ряді?

Для цього елементи слід розташувати в порядку збільшення стандартних електродних потенціалів  $E_{XO_3^-/X^-}^\circ$ . Їх в цьому випадку розраховують за рівнянням:

$$E_{XO_3^-/X^-}^\circ = 1/6 \left( 5 \cdot E_{XO_3^-/X_2}^\circ + 1 \cdot E_{X_2/X^-}^\circ \right).$$

Тоді  $E_{IO_3^-/I^-}^\circ = 1,09 \text{ В} < E_{BrO_3^-/Br^-}^\circ = 1,407 \text{ В} < E_{ClO_3^-/Cl^-}^\circ = 1,45 \text{ В}$ .

Термодинамічна стабільність XO<sub>3</sub><sup>-</sup> по відношенню до X<sup>-</sup> в отриманому ряді зменшується, тому що чим більше  $E_{XO_3^-/X^-}^\circ$ , тим від'ємніше значення  $\Delta_r G_{298}^\circ$  і тим більше константа рівноваги  $K$  для реакції  $XO_3^- + 6e + 6H^+ \rightarrow X^- + 3H_2O$  ( $\Delta_r G_{298}^\circ = -zFE^\circ = -RT \ln K$ ), а значить, тим менш термодинамічно стабільним є **реагент** XO<sub>3</sub><sup>-</sup> порівняно з **продуктом** X<sup>-</sup>.

**3.4 Розрахуйте**  $\Delta_r G_{298}^\circ$  та константи рівноваги  $K$  для реакцій сопропорціонування  $XO_3^- + 5X^- + 6H^+ = 3X_2 + 3H_2O$  для всіх трьох вказаних в таблиці аніонів. **Вкажіть** перебіг якої реакції є найбільш термодинамічно вигідним.

Щоб знайти  $\Delta_r G_{298}^\circ$ , можна, як варіант, знайти ЕРС гальванічного елемента, в якому б відбулась вказана реакція. Схема елемента могла б виглядати так: Pt | X<sub>2</sub>, X<sup>-</sup> || XO<sub>3</sub><sup>-</sup>, X<sub>2</sub> | Pt.

Дійсно, на лівому електроді відбувається напівреакція  $X^- \rightarrow 1/2 X_2 + e$  |×5

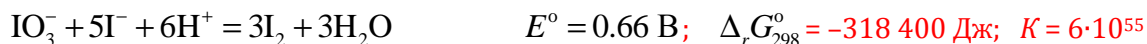
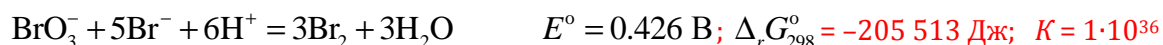
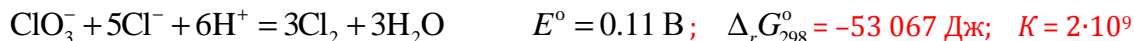
На правому електроді відбувається напівреакція  $XO_3^- + 5e + 6H^+ \rightarrow 1/2 X_2 + 3H_2O$  |×1

Сумарна реакція



$$E^\circ = E^\circ_{\text{прав}} - E^\circ_{\text{лів}} = E^\circ_{\text{XO}_3^-/\text{X}_2} - E^\circ_{\text{X}_2/\text{X}^-}; \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -5 \cdot FE^\circ = -RT \ln K$$

Розрахунки дають такі значення для окремих реакцій:



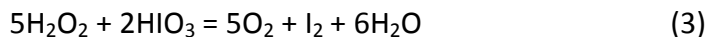
Найбільш термодинамічно сприятливим є перебіг останньої реакції.

**3.5 Спробуйте пояснити**, чому реакція  $\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  відбувається дуже повільно, в той час як  $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  відбувається з достатньою швидкістю, вказавши, що, з вашого погляду, є причиною кінетичної стабільності частинки  $\text{ClO}_3^-$ .

Це пов'язано із

- 1) збільшенням радіуса атома галогену,  $r(\text{Cl}) < r(\text{I})$ ;
- 2) зменшенням енергії та збільшенням довжини зв'язків  $\text{Hal}-\text{O}$ ,  $r(\text{Cl}-\text{O}) < r(\text{I}-\text{O})$ ;
- 3) тим, що атоми кисню менше екранують великий атом йоду в аніоні  $\text{IO}_3^-$ , ніж невеликий атом хлору в аніоні  $\text{ClO}_3^-$ .

**3.6** Відомо, що для гідроген пероксиду  $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,622 \text{ В}$ , а  $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,776 \text{ В}$ . **Оцініть можливість** самочинного перебігу поданих нижче реакцій та поясніть отриманий результат:



Для реакції (3)  $E^\circ = E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} - E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 1,195 - 0,622 = 0,573 > 0$ ;  $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$ . Реакція може відбуватись самочинно, рушійна сила досить висока.

Для реакції (4)  $E^\circ = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = 1,776 - 1,195 = 0,581 > 0$ ;  $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$ . Реакція може відбуватись самочинно, рушійна сила практично така сама.

Йодат може відновлюватись до йоду, а йод – окиснюватись до йодату перекисом водню, тому що  $\text{H}_2\text{O}_2$  має властивості як окисника, так і відновника, та потенціал пари  $E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}$  є якраз сприятливим для прояву як одних властивостей перекису водню, так і інших.

Поміркуйте, що буде відбуватися в розчині, якщо змішати надлишок  $\text{H}_2\text{O}_2$  та кислоту  $\text{HIO}_3$ . Саме це питання зацікавило В.Брея, коли він в 1921 р. досліджував взаємодію гідроген пероксиду з  $\text{HIO}_3$  та  $\text{I}_2$ . Він отримав незвичайний результат – в реакційній суміші після зливання розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{HIO}_3$  в певних концентраціях спостерігались періодичні коливання кількості кисню, що виділявся. Так було відкрито іменну реакцію Брея–Лібавські та новий клас гомогенних реакцій – коливальні реакції, які ще називають:

**3.7 Потрібне підкресліть**

а) хімічний пензлик,

**б) хімічний годинник,**

в) вічний двигун;

г) хімічний атракціон

**3.8 Вкажіть**, які ще ефекти, на вашу думку, візуально спостерігались в отриманій системі.

Спостерігалась періодична зміна забарвлення розчину з безбарвного на жовтий внаслідок виділення  $\text{I}_2$ .

3.9 Крім кількості кисню в реакційній суміші можна також зафіксувати різними методами коливання концентрацій таких речовин та частинок: (потрібне підкресліть)

а) I<sub>2</sub>; б) I<sup>-</sup>; в) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; д) HIO<sub>3</sub>.

3.10 Коливання припиняться в той момент часу, коли: (потрібне підкресліть)

а) в дослідника урветься терпець; б) вичерпається кисень;  
в) вичерпається вода; г) вичерпається перекис водню; д) ніколи.

#### Задача 4. Замінники цукру

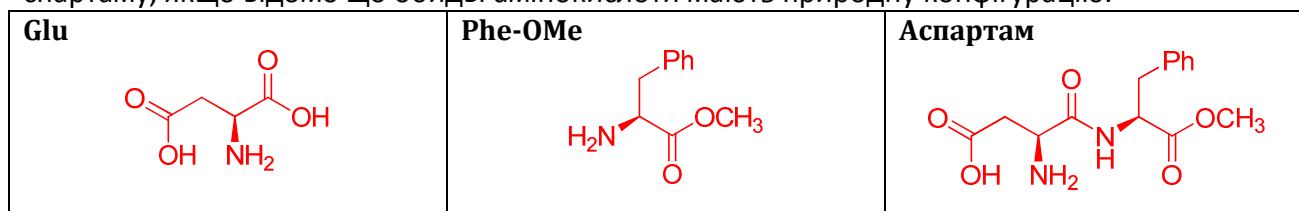


В 1965 році хімік Джеймс Шлатер під час спроби синтезу гормону гастрину отримав одну проміжну сполуку. Через десятки років ця сполука, яку згодом назвали аспартамом, стала одним з найпопулярніших підсолоджувачів у світі. В наш час її можна побачити у складі безалкогольних напоїв, шоколаду, цукерок, та ін. А почалося все з того, що Джеймс лизнув свій палець (для того щоб перегорнути сторінку), на який раніше потрапив аспартам. Він відчув солодкий смак і це не дивно, адже аспартам приблизно у 200 разів солодший за цукор. Що ж до його структури, то ця сполука є дипептидом, в якому додатково одна з вільних карбоксильних груп перетворена на естерну групу за допомогою метилового спирту. До речі, саме так аспартам і синтезується з використанням глютамінової кислоти та метилового естеру фенілаланіну як вихідних речовин.

#### 4.1 Дайте визначення дипептиду.

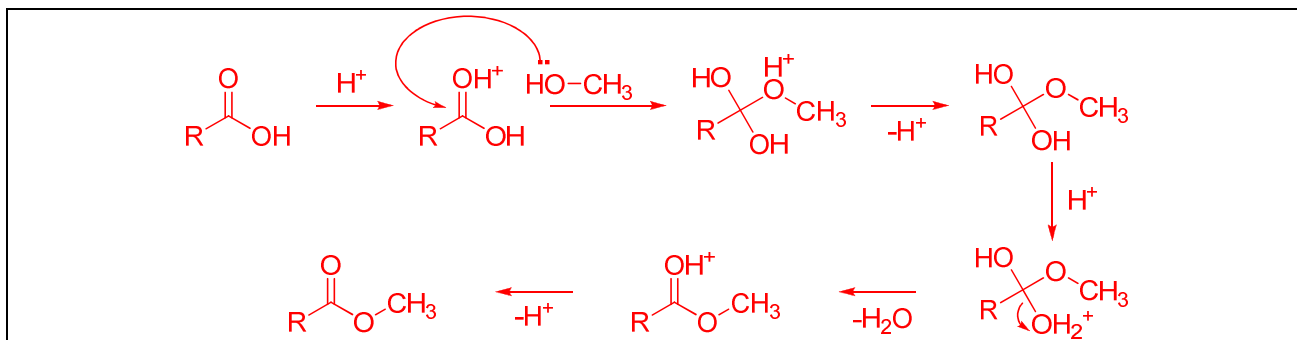
Пептиди – це сполуки, молекули яких складаються із двох і більше залишків α-амінокислот, з'єднаних у нерозгалужений ланцюг ковалентними пептидними зв'язками -C(O)-NH-. Пептидні зв'язки утворюється внаслідок реакції конденсації між α-карбоксильною групою однієї амінокислоти, та α-аміногрупою іншої. Префікс ди- означає що пептид утворений двома амінокислотами.

4.2 Наведіть структурні формули глютамінової кислоти, метилового естеру фенілаланіну та спартаму, якщо відомо що обидві амінокислоти мають природну конфігурацію.



Метилловий естер фенілаланіну можна легко отримати за допомогою реакції естерифікації фенілаланіну метанолом в присутності каталізатора – невеликої кількості сульфатної кислоти.

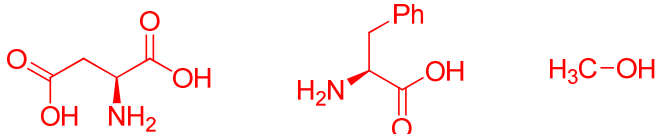
4.3 Наведіть механізм утворення естеру з кислоти та спирту (для спрощення фенілаланін можна записувати як RCOOH).



Загальновідомо, що аспартам не можна використовувати для приготування гарячих напоїв, оскільки при нагріванні (особливо за наявності каталізатору – кислоти чи лугу) в водному розчині він гідролізує.

**4.4 Який зв'язок** в аспартамі швидше гідролізує? **Зобразіть** структурні формули продуктів повного гідролізу аспартаму.

Першим гідролізує естерний зв'язок. Пептидний зв'язок гідролізує за більш жорстких умов.



Аспартам досить детально досліджувався на предмет його безпечності при прийомі людиною. Дехто вважає що продукти його гідролізу в живому організмі можуть бути небезпечні для здоров'я.

**4.5 Чи є** серед продуктів гідролізу аспартаму (п.4.4) речовина, що може зашкодити здоров'ю? **Чи є** безпечним використання аспартаму з огляду на це?

Метанол є отруйною речовиною, що при прийомі може спричинити сліпоту та навіть смерть. Але маса метанолу, що утворюється при використанні аспартаму як підсолоджувача набагато менша за його гранично допустиму концентрацію. До речі, деякі овочі та фрукти містять набагато більшу кількість метанолу у своєму складі.

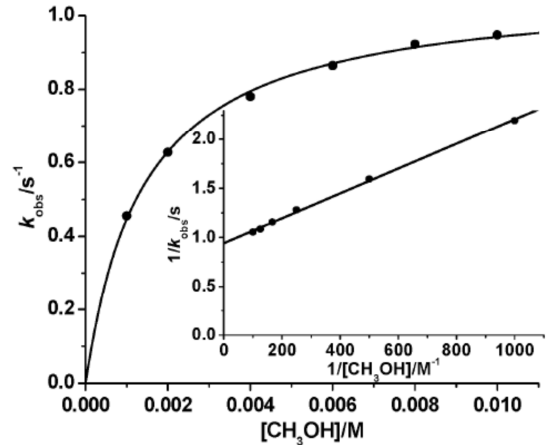
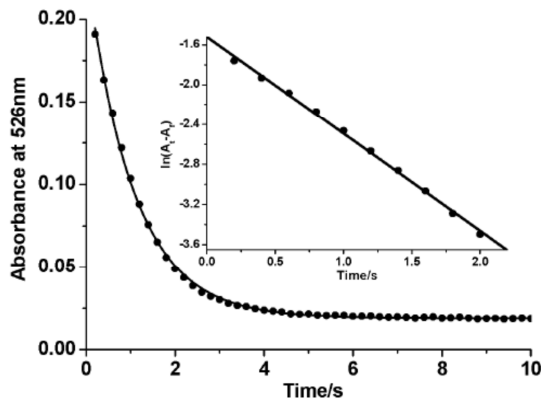
Аспартам часто використовують в якості заміника цукру при таких захворюваннях як діабет, ожиріння, та ін.

**4.6** Яку масу аспартаму слід вживати хворим людям на добу замість 100 г цукру для того щоб їхнє життя залишалося «не менш солодким»? На скільки зменшиться надходження енергії (в ккал) при такій заміні? *Зауважте, що тепловий ефект реакцій згоряння цукру -1280 ккал/моль, а аспартаму - 1176 ккал/моль.*

Оскільки аспартам солодший за цукор в ~200 разів, то його потрібно  $100/200 = 0,5$  г. З 100 г цукру організм про повному окисненні отримає 374 ккал, а з 0,5 г аспартаму – 2 ккал. Різниця – 372 ккал.

### Задача 5. Каталітичне окиснення

У 2011 році групою китайських вчених був відкритий ефект каталітичного прискорення реакції окиснення спиртів калій перманганатом в присутності бору трифториду. Нижче наведено ряд експериментально отриманих каталітичних кривих методом спектрофотометрії.



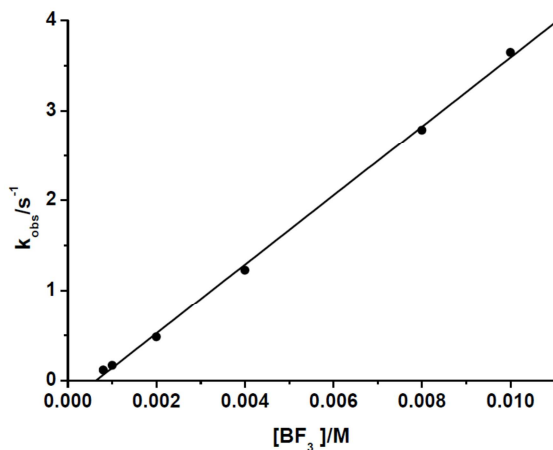
Кінетична крива при 526 нм для  $\text{BF}_3$  ( $4,0 \times 10^{-3}$  М) каталізуємого окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $1,0 \times 10^{-2}$  М)  $\text{KMnO}_4$  ( $1,0 \times 10^{-4}$  М) у  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 298 К. Внутрішній графік  $\ln(A_t - A_f)$  від часу.  $A_t$  та  $A_f$  – це поточне та кінцеве поглинання розчину

Залежність  $k_{\text{obs}}$  від  $[\text{CH}_3\text{OH}]$ .

$[\text{BF}_3] = 4,0 \times 10^{-3}$  М,  $[\text{KMnO}_4] =$

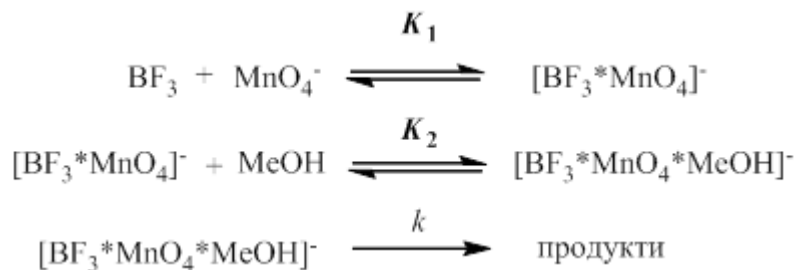
$1,0 \times 10^{-4}$  М,  $T = 298$  К. Внутрішній графік є залежністю  $1/k_{\text{obs}}$  від  $1/[\text{CH}_3\text{OH}]$ .

На основі таких даних цією групою був запропонований механізм, що приведений на схемі 1.



**5.1 Виведіть** залежність  $k_{\text{obs}}$  від  $K_1$ ,  $K_2$  та  $k$ . При виведінні цієї залежності майте на увазі, що  $K_1[\text{BF}_3] \ll 1$ .

Залежність  $k_{\text{obs}}$  від  $[\text{BF}_3]$  при 298,0 К ( $[\text{KMnO}_4] = 1,0 \times 10^{-4}$  М,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,0 \times 10^{-2}$  М



Нехай  $[\text{KMnO}_4] = x$ ,  $[\text{BF}_3] = y$ ,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = z$ ,  $[\text{KMnO}_4 \cdot \text{BF}_3] = (xy)$ ,  $[\text{KMnO}_4 \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}] = (xyz)$   
 Утворення аддукту  $\text{KMnO}_4 \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  призводить до зменшення концентрації  $\text{KMnO}_4 \cdot \text{BF}_3$  (метанол у надлишку):

$$\frac{(xyz)}{z \cdot ((xy) - (xyz))} = K_2$$

$$(xyz) = K_2 \cdot z \cdot ((xy) - (xyz))$$

$$(xyz)(1 + K_2 z) = K_2 \cdot z \cdot (xy)$$

$$(xyz) = \frac{K_2 \cdot z \cdot (xy)}{1 + K_2 z} = \frac{K_2 \cdot z}{1 + K_2 z} (xy)$$

Утворення аддукту  $\text{KMnO}_4 \cdot \text{BF}_3$  призводить до зменшення концентрації  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{BF}_3$  у надлишку):

$$\frac{(xy)}{y \cdot (x - (xy))} = K_1$$

$$(xy) = K_1 \cdot y \cdot (x - (xy))$$

$$(xy)(1 + K_1 y) = K_1 \cdot y \cdot x$$

$$(xy) = \frac{K_1 \cdot y \cdot x}{1 + K_1 y} = \frac{K_1 \cdot y}{1 + K_1 y} x$$

Підставимо вираз для  $(xy)$  у вираз для  $(xyz)$ :

$$(xyz) = \frac{K_2 \cdot z \cdot (xy)}{1 + K_2 z} = \frac{K_2 \cdot z}{1 + K_2 z} \cdot \frac{K_1 \cdot y}{1 + K_1 y} x$$

Швидкість реакції

$$v = k(xyz) = k \frac{K_2 \cdot z}{1 + K_2 z} \cdot \frac{K_1 \cdot y}{1 + K_1 y} x = k_{obs} \cdot x$$

Константа швидкості:

$$k_{obs} = k \frac{K_2 \cdot z}{1 + K_2 z} \cdot \frac{K_1 \cdot y}{1 + K_1 y}, \text{ за умови, що } K_1[\text{BF}_3] \ll 1 \text{ отримуємо вираз:}$$

$$k_{obs} = kK_1K_2[\text{CH}_3\text{OH}][\text{BF}_3] / (1 + K_2[\text{CH}_3\text{OH}])$$

Відомо, що первинним продуктом окиснення метанолу калій перманганатом є речовина **X**, яка у вільному стані є газом, який добре розчинний у воді та спиртах. Крім того відомо, що речовина **X** легко вступає у реакцію самополімеризації. Однак препаративний вихід речовини **X** у даній реакції не перевищує 50%, тому що речовина **X** може далі окислюватись калій перманганатом і кінцевим продуктом окиснення є бінарна газувата речовина **Y**.

**5.2 Встановіть** речовини **X** та **Y**.

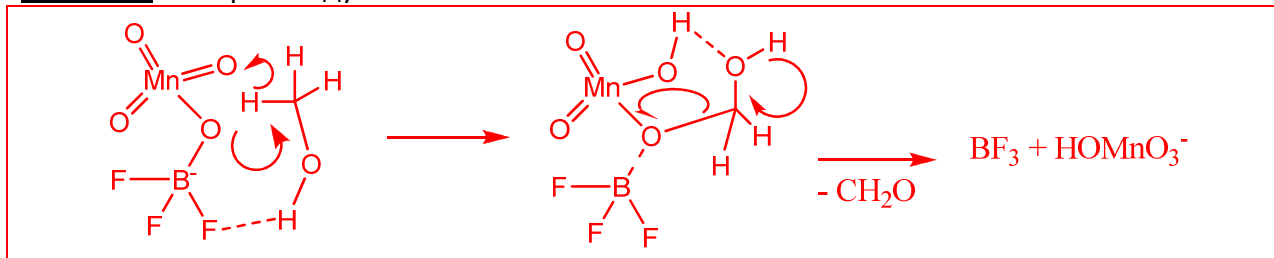
<b>X</b> <b>CH<sub>2</sub>O</b>	<b>Y</b> <b>CO<sub>2</sub></b>
------------------------------------	-----------------------------------

**5.3 Запишіть** рівняння реакції окиснення метанолу та **X** калій перманганатом в присутності сульфатної кислоти.



Тією ж групою вчених було вивчено кінетику окислення дейтерованого метанолу перманганатом калію у присутності  $\text{BF}_3$ . І було знайдено, що  $k_{\text{obs}}(\text{MeOH}) / k_{\text{obs}}(\text{CD}_3\text{OD}) = 1,5$ .

**5.4** На основі цих даних спробуйте навести структуру комплексу  $[\text{BF}_3 \cdot \text{MnO}_4 \cdot \text{MeOH}]^-$  та механізм його розкладу.



### Задача 6. Метаболізм нікотину.

Нижче наведено деякі властивості метаболітів нікотину у людському організмі.

Сполука	Молекулярна формула	LogP*	Розчинність у воді (мг/мл)	Агрегатний стан	Тпл ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Нікотин</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	1.1	93.3	Рідина	-79
<b>Метаболіт А</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	0.07	117.0	Тверда	41
<b>Метаболіт В</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	-1.45	47.7	Тверда	107-108
<b>Метаболіт С</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$	-3.3	227	Тверда	Немає даних

\* LogP – коефіцієнт розподілу у системі октанол – вода.

**6.1** Наведіть структурні формули нікотину та його метаболітів, якщо відомо:

- метаболіт **А** утворюється з нікотину через проміжну сполуку **Х** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ ), для якої характерна кільчasto-ланцюгова таутомерія.

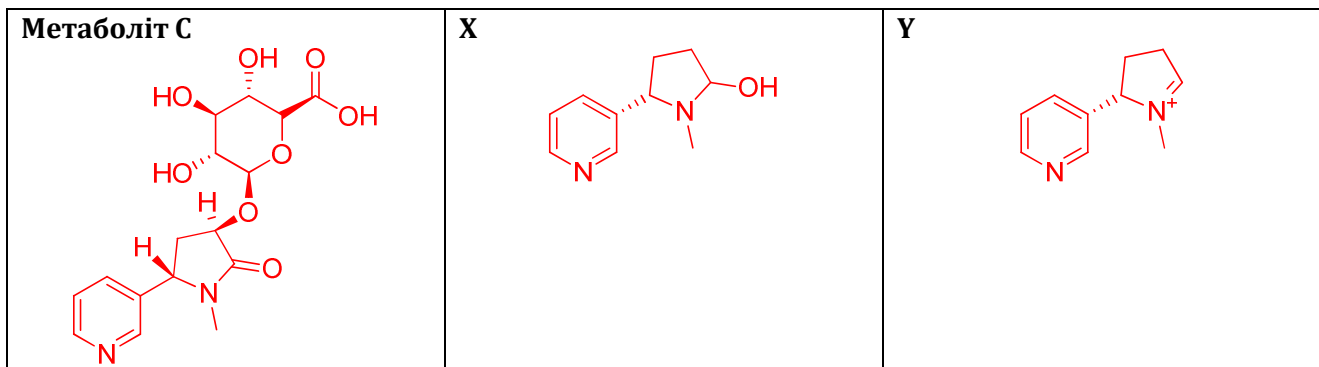
- сполука **Х** у організмі утворює імінієвий йон **У** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2^+$ ), який детектується у фізіологічних рідинах.

- метаболіт **В** може бути синтетично отриманий з метаболіту **А**. При послідовній обробці **А** у тетрагідрофурані спочатку літїдїізопропіламідом а потім  $\text{MoO}_5 \cdot \text{Py} \cdot (\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ . У результаті такого перетворення утворюється суміш діастереомерів, з яких тільки транс-ізомер є природним метаболітом.

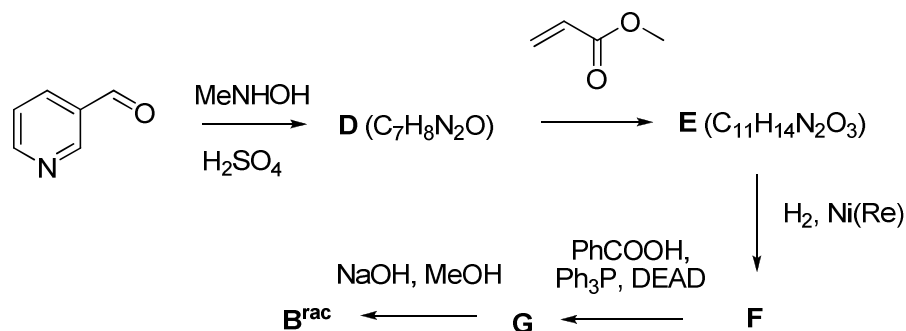
**6.2** Наведіть структурні формули **Х** та **У**.

Нікотин	Метаболіт А	Метаболіт В



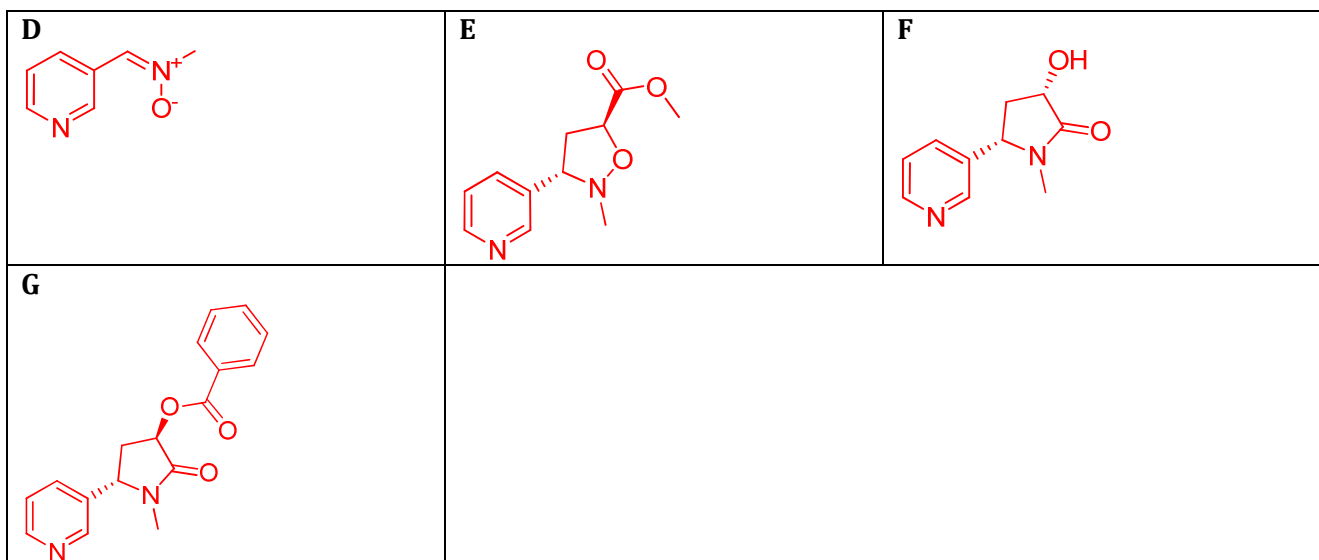


У 1994 році було розроблено метод синтезу рацемічного метаболіту **B** (на схемі позначений як **B<sup>rac</sup>**), за допомогою якого вдалося синтезувати ізотопномічені його аналоги для медичних випробувань. Ця схема зображена нижче. Ключовим стереоселективним перетворенням цього синтезу була реакція 1,3-диполярного циклоприєднання метилакрилату до нітрона **D** ізооксазоліну **E**. При відновленні **E** утворювалася сполука **F**, яка є діастереомером **B**. На останніх стадіях синтезу була проведена інверсія одного з стереоцентрів за допомогою реакції Мітсуноби.



**Схема 1.** Синтез рацемічного метаболіту **B<sup>rac</sup>**.

**6.3 Розшифруйте** вищезгадану схему перетворень.



### Задача 7. «Сріблишко»

Метал **X** є відомим з давнини, ще за часів Стародавнього Єгипту. Але, не дивлячись на це, йому довгий час не приділяли належної уваги. Наприклад, іспанці в XVI ст., які називали цей метал «сріблишко» вважали, що він є шкідливою домішкою золота, тому, виділяючи цей метал, вони просто викидали його в море. Також одна з назв цього металу – «лягушаче золото».

Метал **X** реагує з хлором, утворюючи при 300°C червоно-коричневу речовину **A** ( $m=3,37$  г). При нагріванні речовина **A** перетворюється в темно-зелену речовину **B** та виділяється хлор, кількість якого в 4 рази менша, ніж хлору, використаного в вихідній реакції. При реакції речовини **B** з хлоридною кислотою утворюються кислоти **C** та **D** в однакових кількостях, які є координаційними сполуками з КЧ центрального йону 6 та 4 відповідно. При реакції речовини **A** з хлоридною кислотою утворюється лише одна кислота **C**. Для реакції двох кислот **C** та **D** необхідна така кількість калій гідроксиду, яка втричі перевищує кількість хлоридної кислоти, що використовувалася в попередній стадії. При цьому утворюється осад **E** масою 1,145 г, розчинна сіль **F** масою 1,875 г та побічні продукти. Речовини **E** та **F** не містять хлору.

#### 7.1 Визначте невідомий метал **X** та його сполуки **A-F**

З умови про кількість хлору можна зробити висновок, що **A** -  $\text{XCl}_4$  та **B** -  $\text{XCl}_3$ . При взаємодії **A** з хлоридною кислотою утворюється кислота **C** -  $\text{H}_2[\text{XCl}_6]$  ( $\text{H} [\text{XCl}_5]$ , малоймовірно, адже 5-ти координовані комплекси нестабільні). При взаємодії **B** з хлоридною кислотою утворюється **C** -  $\text{H}_2[\text{XCl}_6]$  та ще одна кислота, в якій ступінь окиснення **X** має бути менший за 3, тобто можна припустити, що це  $\text{H}_2[\text{XCl}_4]$ .

На утворення **C** та **D** необхідно 4 еквіваленти хлоридної кислоти, тоді на взаємодію цих кислот з калій гідроксидом необхідно 12 еквівалентів.

Це означає, що крім заміни водню на калій, також буде відбуватись заміна хлорів на гідроксигрупи.

Можна припустити, що утворюється 2 солі  $\text{K}_2[\text{X}(\text{OH})_6]$  та  $\text{K}_2[\text{X}(\text{OH})_4]$ , але тоді виходить, що не вистачає 2-х еквівалентів лугу. Якщо їх не вистачає, то тоді давайте у однієї зі сполук віднімемо ці 2 еквіваленти, тобто можливі пари це

$\text{K}_2[\text{X}(\text{OH})_6]$  та  $\text{X}(\text{OH})_2$  (нагадаю, що кількості обох солей однакові згідно умови) або  $\text{X}(\text{OH})_4$  та  $\text{K}_2[\text{X}(\text{OH})_4]$

Оскільки ми маємо маси двох цих солей, можемо порахувати атомну масу металу **X**, до речі осадом буде сполука з меншою молярною масою:

$$\frac{1,145}{1,875} = \frac{x + 17 \cdot 2}{x + 39 \cdot 2 + 17 \cdot 6} \Rightarrow x = 195 \Rightarrow \text{Pt}$$

Другий варіант:

$$\frac{1,145}{1,875} = \frac{x + 17 \cdot 4}{x + 39 \cdot 2 + 17 \cdot 4} \Rightarrow x \approx 1 \Rightarrow \text{не підходить} \quad 54?5$$

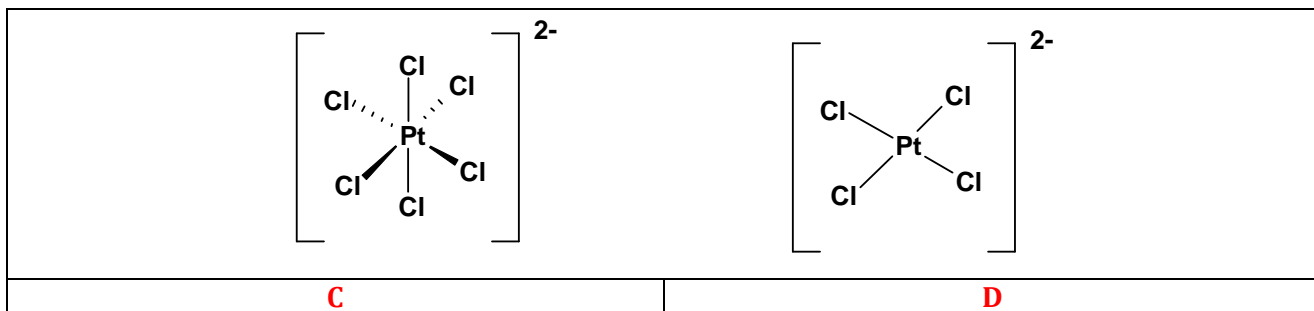
Перший варіант підходить причому, перевірка молекулярної маси **A** дійсно показує, що це  $\text{PtCl}_4$  (0,01 моль 337 г/моль). Але єдиним залишається питання про сполуки  $\text{PtCl}_3$ , яка не існує. Але існує ж мішаний хлорид:  $\text{Pt}^{2+}\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_6$ .

<b>X</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Pt	$\text{PtCl}_4$	$\text{Pt}_2\text{Cl}_6$	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$	$\text{Pt}(\text{OH})_2$	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$

#### 7.2 Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

$\text{Pt} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{PtCl}_4$
$2\text{PtCl}_4 \rightarrow \text{Pt}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$
$\text{Pt}_2\text{Cl}_6 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{H}_2[\text{PtCl}_4]$
$\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_6]$
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 8\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] + 6\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2[\text{PtCl}_4] + 4\text{KOH} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

#### 7.3 Наведіть структурні формули аніонів кислот **C** та **D**.



**7.4 Де знаходить** використання метал X?

Платина використовується як каталізатор у хімічному синтезі, для виготовлення хімічного посуду, дзеркал для лазерної техніки, гальванічних покриттів, ювелірних виробів, електродів, мініатюрних магнітів високої сили.