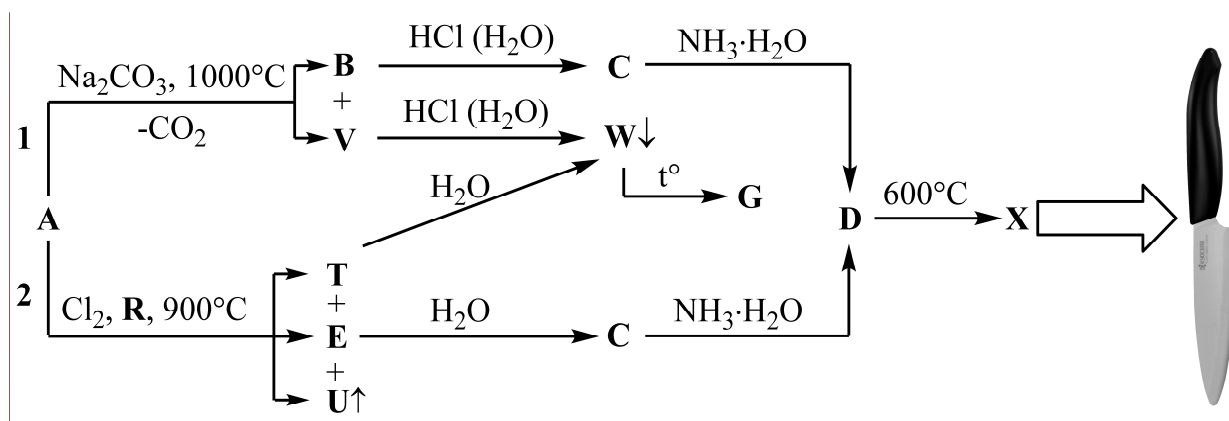




Завдання і розв'язки  
теоретичних турів IV етапу

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

## Довідкові матеріали

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	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
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.

<b>X:</b>		<b>A:</b>		<b>B:</b>	

1.2. Запишіть рівняння відповідних реакцій.

--

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

--

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

--

### 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**  $\text{PbI}_2$ , яку можна отримати з 20 г насиченого розчину цієї сполуки при 100 °C, якщо розчинність  $\text{PbI}_2$  у воді при 100 °C складає 0,436 г на 100 г води, а при 20 °C – 0,07 г на 100 г води.

$m(\text{PbI}_2) =$

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

--

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 °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 °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  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$	$m(\text{H}_2\text{O}) =$
--	---------------------------

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".

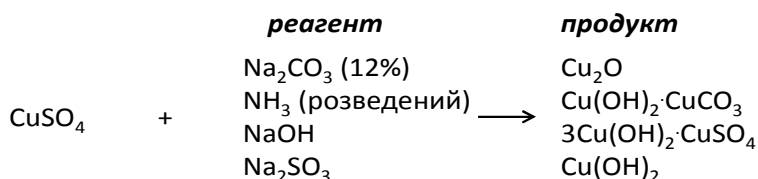
**2.5. Розрахуйте**, які **маси** розчинів з масовими частками розчиненої речовини 15 % та 60 % потрібно взяти, щоб приготувати 30 г розчину з масовою часткою розчиненої речовини 45 %.

$m_{15\%} =$	$m_{60\%} =$
--------------	--------------

### 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 ряду).



**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.

$x =$
-------

**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.

Реагент:	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (12 %)	$\text{NH}_3$ розведений	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$
Продукт:				

**3.4. Запишіть** рівняння відповідних реакцій.


**3.5.** Сполуки міді мають різноманітні кольори. **Які** саме **кольори** властиві наступним сполукам міді:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ?

--

#### **Задача 4. Радіовуглецеве датування**

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

**4.1. Запишіть** рівняння ядерної реакції що призводить до утворення  $^{14}\text{C}$  на нашій планеті, якщо відомо що це процес опромінення нейтронами атомів  $^{14}\text{N}$ .

--

**4.2. Поясніть**, чому вміст  $^{14}\text{C}$  у атмосфері XIXст. зменшився, а у 50-70 роках XXст. значно зріс?

--

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  $1000^\circ\text{C}$  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.

Вік зразка:

#### 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.

$\chi(\text{H}_2) =$        $\chi(\text{N}_2) =$        $\chi(\text{NO}) =$        $\chi(\text{N}_2\text{O}) =$

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

$V_{\text{суміші}} =$

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

#### Задача 6. Непрості карбонати.

При нагріванні еквімолярної суміші середніх карбонатів (містять однозарядні катіони) до 200 °C втрата ваги склала 47.55%.

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

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



## 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

**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.

--

**1.4. Вкажіть** кольори осадів.

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

### 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 сполуці E складає 31,88 %, а масова частка Гідрогену в речовині D дорівнює 1,72%.

2.1. **Назвіть** елемент X.

2.2. **Запишіть** формулу речовини A та опишіть її просторову структуру.

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

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

2.5. **Напишіть** рівняння реакцій:

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

2.6. Які алотропні модифікації сполуки X ви знаєте?

### 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.

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>.

**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.

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

**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	
Зростання об'єму системи у 5 разів при збереженні її температури веде до підвищення тиску у 5 разів	
Збільшення температури системи у 3 рази при збереженні тиску у такій системі та її об'єму веде до зменшення кількості газу у 3 рази	
Зменшення температури у 3 рази та підвищення об'єму системи удвічі веде до зменшення тиску у системі у 1,5 рази	
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?	

#### 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

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

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

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

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

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

#### 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**).

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

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**.

5.4. Один з мінералів, до складу якого входить сполука **X**, має формулу  $X_3Al_2Si_6O_{18}$ . Виділення **X** з цього мінералу проводять в декілька стадій. На стадії 1 мінерал сплавають 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 р-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

**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.

--

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.

--

**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.

--

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

--

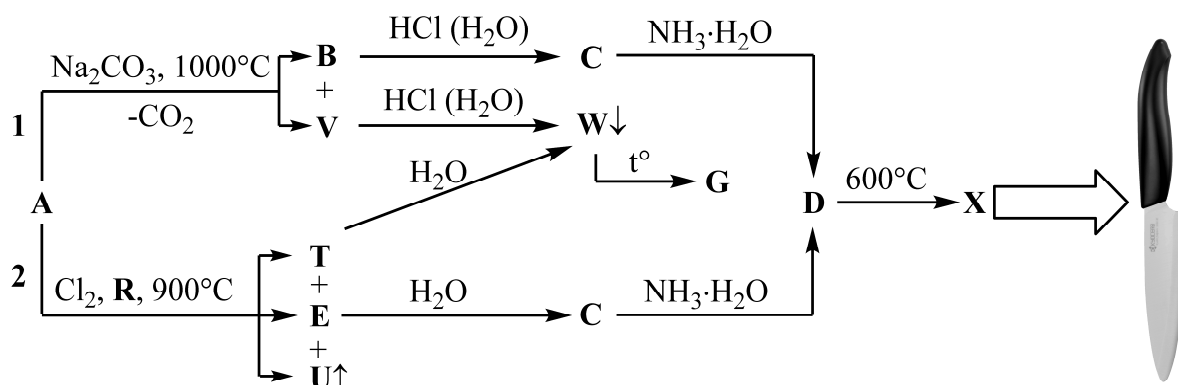
## 9 клас. 1 тур.

«Я – очень строгий острый нож.

Меня за лезвие не трожь»

### Задача 1. «Керамічні ножі».

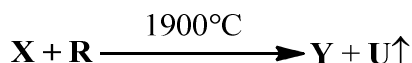
Перші керамічні ножі в 1985 році випустила японська компанія *Kyocera*. Для їх виготовлення використовується біла тугоплавка речовина **X**. У промисловості **X** технічної чистоти отримують з мінералу **A** за схемою **1** (зверху на рис.). Якщо потрібен **X** високого ступеня чистоти (наприклад, для 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.
- ✓ Втрати 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.

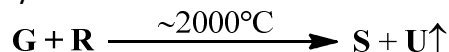
Пізніше компанія *Kyocera* почала випускати ще «міцніші і довговічніші» керамічні ножі чорного кольору, що містять бінарну речовину **Y**, яку отримують за схемою:



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

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

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%.

Перетворення **G** в **S** перебігає за схемою **G**→...→...→**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.

## 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<sub>3</sub>** (**X** – двозарядний катіон) використовується при виробництві скла. Деякі термохімічні характеристики карбонату та продуктів його розкладу наведено у таблиці.

	XCO <sub>3</sub>	XO	CO <sub>2</sub>
ΔH, 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 298К та **вказіть**, екзотермічною чи ендотермічною є дана реакція.

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

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

Для знаходження ентальпії при заданій температурі **T** використовуються дані про теплоємність **C<sub>p</sub>** (Дж/моль·К). 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  $XCO_3 = XO + CO_2$

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

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  $XCO_3$  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  $X$ .

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

Константи дисоціації  $H_2CO_3$ :     $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,     $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ .

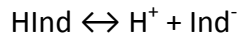
**3.1 Напишіть** рівняння реакцій, які відбулись під час титрування з кожним індикатором.

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

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



Кислотно-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 протонуваної та депротонуваної форми. Цей інтервал зміни забарвлення називають інтервалом переходу індикатора і приблизно визначають в одиницях рН за формулою:

$$\Delta\text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} \pm 1$$

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

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».**

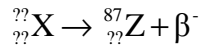
Метал **X** вперше був знайдений у мінералі лепідоліті в 1861 році, і є другим елементом, відкритим за допомогою спектрального аналізу. Для вивчення його властивостей першовідкривачам довелось переробити 150 кг мінералу.

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**.

**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.

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



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

**4.4** Природний **X** складається з 2-х ізотопів, масові числа яких відрізняються на 2 одиниці. **Розрахуйте** ізотопний склад (за масою) природного **X**. (При розрахунках вважайте масові числа нуклідів цілими).

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

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

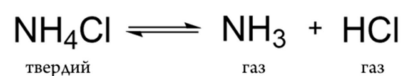
де **m<sub>0</sub>** – початкова маса ізотопу, **m** – маса ізотопу в момент часу **t**, **k** – константа розпаду.

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

**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.

### 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 NH<sub>4</sub>Cl за 550 К виділяється 3290 Дж енергії.

**5.1 Розрахуйте** зміну ентальпії процесу, наведеного у задачі.

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.

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  $\text{He}$ . Температура та об'єм не змінилися. **Вкажіть**, як зміниться кількість молів  $\text{NH}_3$ (газ) у системі.

збільшиться

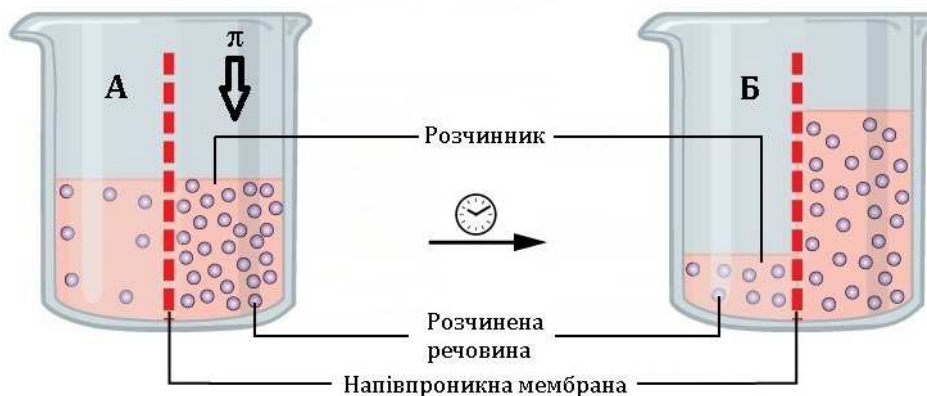
зменшиться

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. «Осмо́с».

Осмо́с – 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 АВ зі ступенем дисоціації  $\alpha = 0,6$  він складає 1,6.

**6.1 Поясніть**, що таке напівпроникна мембрана?

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

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

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%.

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  $k=0,52 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ ; 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].*

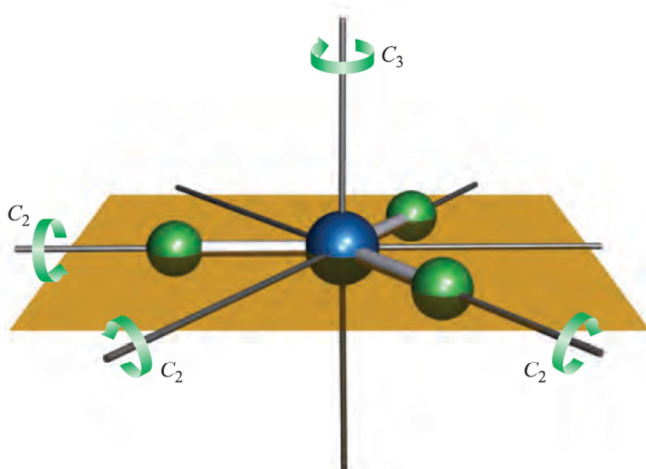
## 9 клас. 2 тур.

### Задача 1. «Молекулярна симетрія».

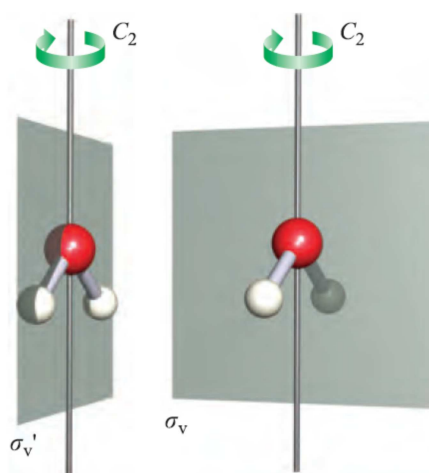
В хімії симетрія відіграє важливу роль як на молекулярному рівні, так і при розгляді кристалічних систем. Розуміння симетрії є базою для цілого ряду фізико-хімічних досліджень, а також квантово-хімічних розрахунків.

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.

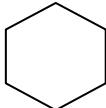




Так, наприклад, молекула води має 2 площини симетрії.

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)
			
			Нема
			

**1.2 Заповніть** всі порожні клітини в таблиці

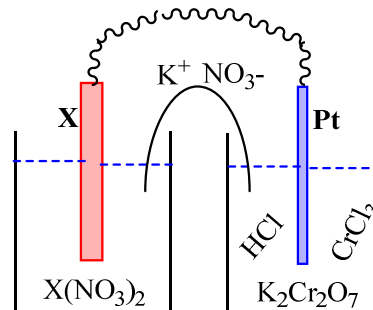
Молекула	Тип гібридизації некінцевих атомів	Форма молекули відповідно до теорії Гіллеспі	Вісь симетрії (порядок осі і кількість)	Площина симетрії (кількість)	Центр симетрії (є чи нема)
$H_2O$					
$BF_3$					Нема
$CO_2$			1 вісь $\infty$ -го порядку; 1 вісь 2-го порядку	Одна	
$NH_3$					
				Шість	

$\text{CCl}_4$					
$\text{SO}_2$					
$\text{SF}_4$		Дисфеноїд			
$\text{PCl}_5$					
$\text{XeF}_4$					
$\text{SF}_6$	$\text{sp}^3\text{d}^2$		3 осі 4-го порядку; 4 осі 3-го порядку; 6 осей 2-го порядку		

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

**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 **азначте** напрямок руху електронів. Стандартні потенціали:  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1,33\text{В}$ ,  $E^0(X^{2+}/X)=-0,40\text{В}$ .



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

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

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.

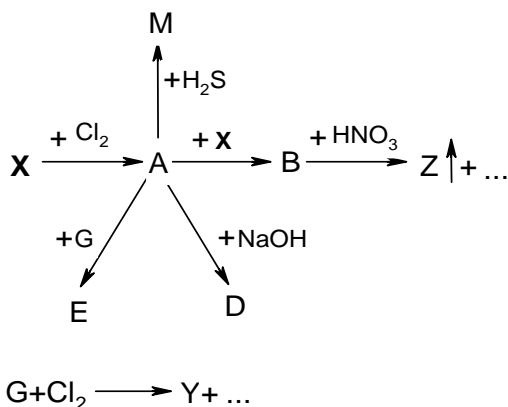
2.5 **Встановіть** невідомий метал **X**.

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:  $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34V$ ,  $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,25V$ ,  $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$

### 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** розбавленого розчину 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 H<sub>2</sub>S через розчин **A** здавна використовувалась як червоний пігмент при виробництві фарб. Однак на сьогодні її використання суттєво обмежили з огляду на токсичність елементу **X**.

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

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

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

**3.2 Напишіть** рівняння всіх згаданих в умові реакцій

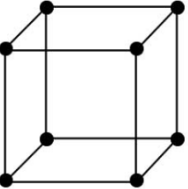
**3.3 Розрахуйте** ДР (**B**), якщо розчинність **B** у воді = 0,0307 мг/100 мл

**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, підкисленого сульфатною кислотою;
- Б) розчину калій перманганату, підкисленого 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)
		

#### Задача 4. «Герхардтит».

При осадженні Купруму з його солей складу  $CuX_2$  за допомогою недостатньої кількості лугу, утворюються різноманітні основні солі складу  $Cu_n(OH)_mX_k$  ( $n, m, k$  – 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
$Cu(OH)_2$	-450.2
$CuO$	-157.3
$H_2O$ (г)	-241.8
$NO_2$	+33.18
$O_2$	?
<b>A</b>	?

**4.1 Встановіть** найпростішу формулу герхардтиту.

**4.2 Запишіть** рівняння реакцій термічного розкладу  $Cu(OH)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$  та герхардтиту.

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

**4.4** В експерименті до насиченого розчину  $Cu(OH)_2$  поступово додають натрій нітрат. **Обчисліть**, за якої концентрації  $[NO_3^-]$  може початися осадження Купруму з розчину у вигляді **A**, тобто фактично самочинне перетворення  $Cu(OH)_2$  в герхардтит? Зауважте, що  $DP_{Cu(OH)_2} = 2 \cdot 10^{-19}$ , а  $DP_{герхардтит} = 8 \cdot 10^{-37}$ . Вважайте, що в процесі експерименту рН розчину не змінюється та дорівнює 7.

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

[ ]

### Задача 5. «рН кислоти».

Наважку деякої одноосновної кислоти **HAn** масою 0,06 г розчинили у 1 л дистильованої води. рН утвореного розчину (розчин **A**) склав 3,9. Розчин **A** 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 **HAn** в розчинах **Б** та **В** відрізняється у 2,082 рази.

**5.1 Розрахуйте** концентрацію гідроксид-іонів  $[OH^-]$  в розчині **A**.

[ ]

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

[ ]

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

[ ]

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

[ ]

**5.5 Розрахуйте** рН розчинів **Б** та **В**.

*«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.

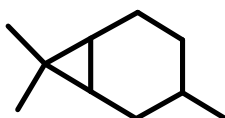
[ ]

**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.


**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.


*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):



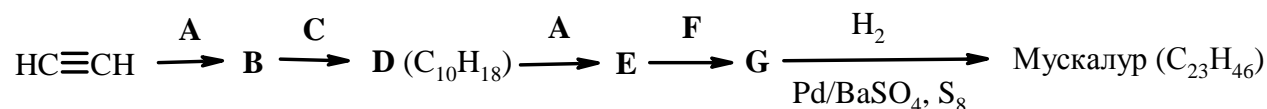
**6.4 Наведіть** структурні формули всіх ізомерних *каренів* (без врахування оптичних ізомерів). Зверніть увагу, що атоми Карбону циклопропанового фрагменту не беруть участь в утворенні кратних зв'язків.

--	--	--	--

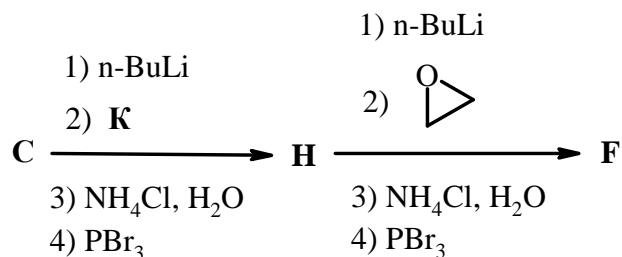
## 10 клас. 1 тур.

### 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:



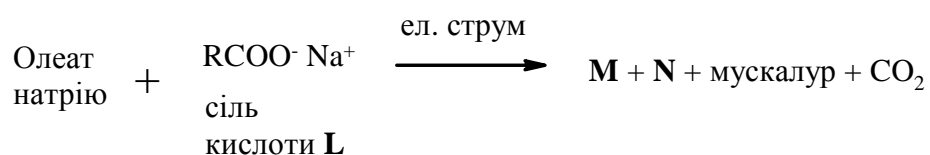
Причому:



**1.1 Розшифруйте** невідомі речовини, якщо С, Н та F – органічні бромпохідні, **наведіть** структурну формулу мускалуру.

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

Тим не менш, для синтезу мускалуру 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(M)>M(N), **наведіть** структурну формулу олеїнової кислоти.

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

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

## Задача 2. Періодичність

Відомо, що ступені окиснення 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 окиснення, які, на Вашу думку, будуть притаманні для нього. Наводьте не більше двох значень, а найменш притаманні ступені окиснення 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>

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

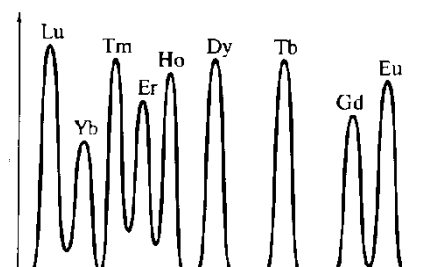
На малюнку (див. нижче) надано залежність металічного радіусу лантаноїдів від порядкового номеру.

**2.3** Поясніть 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 номеру в інтервалі La–Eu.

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

### 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** ( $w(\mathbf{X}) = 73.42\%$ ). При взаємодії речовини **A** з гідроксидом натрію у присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$  утворюється сполука **D** ( $w(\mathbf{X}) = 53.6\%$ , 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 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). При озонуванні **E** в присутності сульфатної кислоти утворюється сіль **G** ( $w(\mathbf{X}) = 29.03\%$ ). 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.

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

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

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

### Задача 4. Фосген

В реактор об'ємом 1 л помістили карбон (II) оксид та хлор, створивши у ньому початкову концентрацію  $[\text{CO}] = 0.05$  моль/л та  $[\text{Cl}_2] = 0.04$  моль/л. При  $0^\circ\text{C}$  швидкість реакції склала  $2.5 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·с), а при  $25^\circ\text{C}$  –  $4.4 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·с).

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



**4.2 Вкажіть** загальний порядок реакції.

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

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

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

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

### 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 спеціальною двокомпонентною змащувальною композицією, 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.

**5.2 Розрахуйте** масові частки компонентів змащувальної композиції.

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

**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.

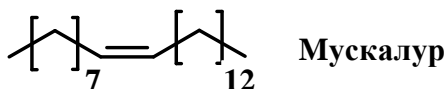
**6.2 Обчисліть** молярну концентрацію калій перманганату в розчині.

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.

## 10 клас. 2 тур.

### Задача 1. І знов мускалур



Вивчаючи мускалур та подібні алкени, науковці звернули увагу на такі факти. Бромовання мускалуру 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 мускалуру ( $\text{H}_2\text{O}_2\text{--CH}_3\text{COOH}$ ) 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 **V1**, **V2**, **V3**, **V4**.

**1.3 Наведіть** структурні формули речовин **V1**, **V2**, **V3**, **V4**. **Наведіть** конфігурацію хіральних центрів цих сполук (наприклад, 5R,7S-).

**1.4 Наведіть** механізм утворення сполук **V1**, **V2**, **V3**, **V4** з речовини **B1**.

**1.5 Поясніть**, яким буде результат реакції, якщо на речовину **B1** або **B2** діяти водою у присутності лугу. **Наведіть** механізм реакції.

### Задача 2. Знайомий незнайомиць

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 называють 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  $-130.5^\circ$ . Горить с образованиемъ лишь ... и ... . Синтетически можетъ быть полученъ изъ ...

и сърной кислоты с последующим кипячением с водой. Технически получается распадением сахаристых веществ путем брожения.

С водой ... соединяется во всех отношениях, причем происходит уменьшение объема и сжатие. Наибольшее сжатие происходит при смешении **53.9** объемов винного спирта с **49.8** частей воды. По-видимому, при этом образуется соединение состава (?).

С металлами дает ... и ..., который легко взрывается на свежем воздухе, образуя лишь ... .

Кипячение с кислотами дает жидкость ... с приятным запахом.

Наукой доказано, что спирт сей не приносит пользы даже в малых дозах, но иногда полезен больным или отравленным”.

**2.1** На основе данной статьи встановіть, про яку рідину **X** йшла мова.

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

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

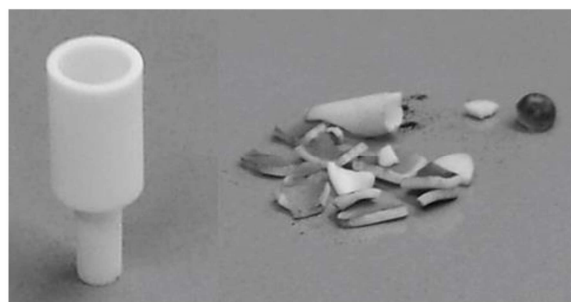
**2.4** Чи можна добути 100 % **X** методом фракційної перегонки розчину, згаданого в задачі? Якщо ні, вказіть, як це можна реалізувати?

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

### Задача 3. Вибух

У 2014 році був описаний простий і елегантний спосіб отримання солі **Q**. До водного розчину бінарної солі ( $\text{NaX}_n$ ) 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.

Виявилося, 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** ( $w(\text{X}) = 64.75\%$ ) піддали термогравіметричному



аналізу. Зафіксовані перша та друга втрата ваги були рівні і склали 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.

**3.2 Зобразіть** структуру аніону  $X_n^-$  та молекули  $Y$ . **Вкажіть** форму частинок, а також тип гібридизації некінцевих атомів.

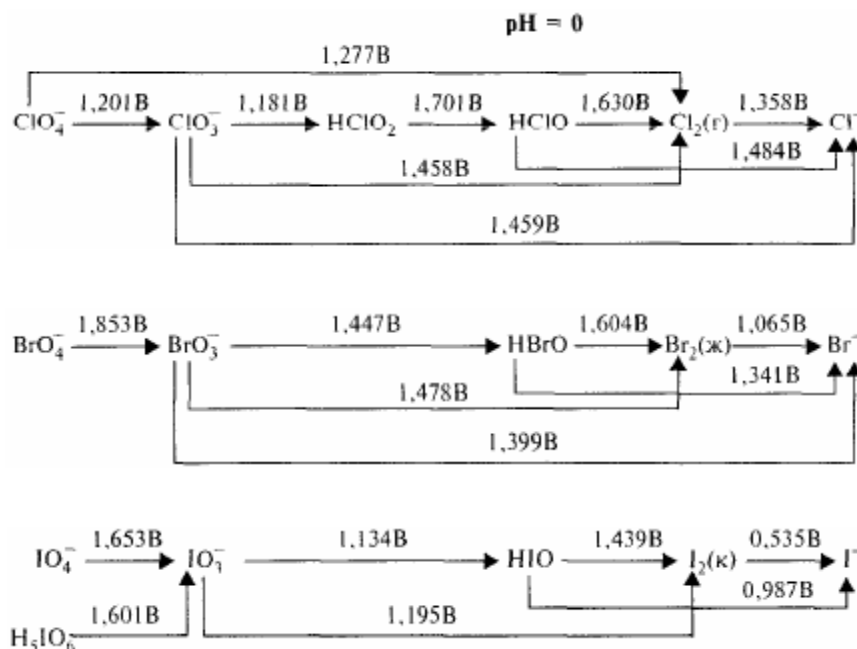
**3.3 Поясніть**, чому стався вибух. **Наведіть** рівняння реакції.

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

#### 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 поясніть.

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

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

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

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**.

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 бромру?

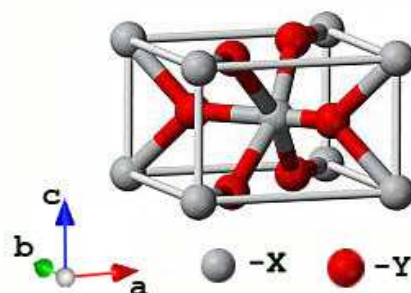
**4.7 Запишіть**, що відбудеться, якщо до водного розчину бромату калію прилити розчин хлору у тетрахлорметані?

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

### 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 %.

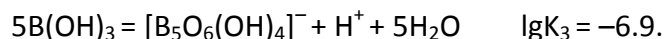
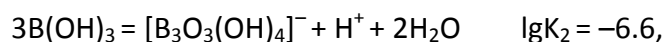
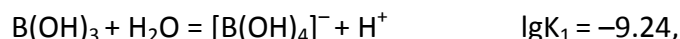
**5.1 Наведіть** елементарну стехіометричну формулу речовини **A**. **Розрахуйте**, скільки формульних одиниць речовини **A** знаходиться в комірці.

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

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

### Задача 6. Борна кислота

Борна кислота ( $B(OH)_3$ ) 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 вводитьи, вона вже врахована у значенні константи).

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

**6.3 Розрахуйте** рН розчину борної кислоти для розчинів з концентрацією  $10^{-5}$  моль/л,  $10^{-3}$  моль/л, а також для насиченого розчину. **Вкажіть**, який з процесів у розчині вносить найбільший вклад у рН розчину у кожному випадку.

**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.

# 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.

--

**1.2 Наведіть** структурні формули речовин та їх назви.

« <b>Esbit</b> » має групу симетрії тетраедра (Td)	« <b>Triformol</b> » має вісь симетрії третього порядку	« <b>МЕТА</b> »

## 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

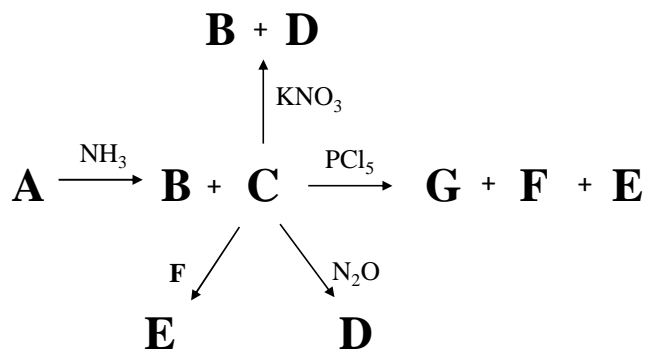
За температури  $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температура кипіння амоніаку за стандартного тиску) константа автопротолізу  $K_s$  (або йонний добуток) амоніаку  $K_s = 1 \cdot 10^{-22}$ . Проте, нагріваючи рідкий амоніак, теоретично можна досягти для нього такого ж значення йонного добутку, як і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

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

**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.

**2.4** Враховуючи, що критична температура для амоніаку становить  $132,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , **наведіть ваші міркування** стосовно того, чи є коректними проведені в пп.2–3 розрахунки.

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 **C** може бути отримана шляхом розчинення оксиду **A** у рідкому амоніаку. Реакція **C** з  $\text{KNO}_3$  при  $100^{\circ}\text{C}$  призводить до утворення лише двох сполук **B** та **D**. Єдиним твердим продуктом реакції **C** з **F** є сіль **E**. Взаємодія **C** з  $\text{PCl}_5$  призводить до утворення трьох твердих речовин. Сполуки **A**, **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  $20^{\circ}\text{C}$ .

A	B	C	D	E	F	G
---	---	---	---	---	---	---

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**.

X	Y
---	---

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

--

### 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).

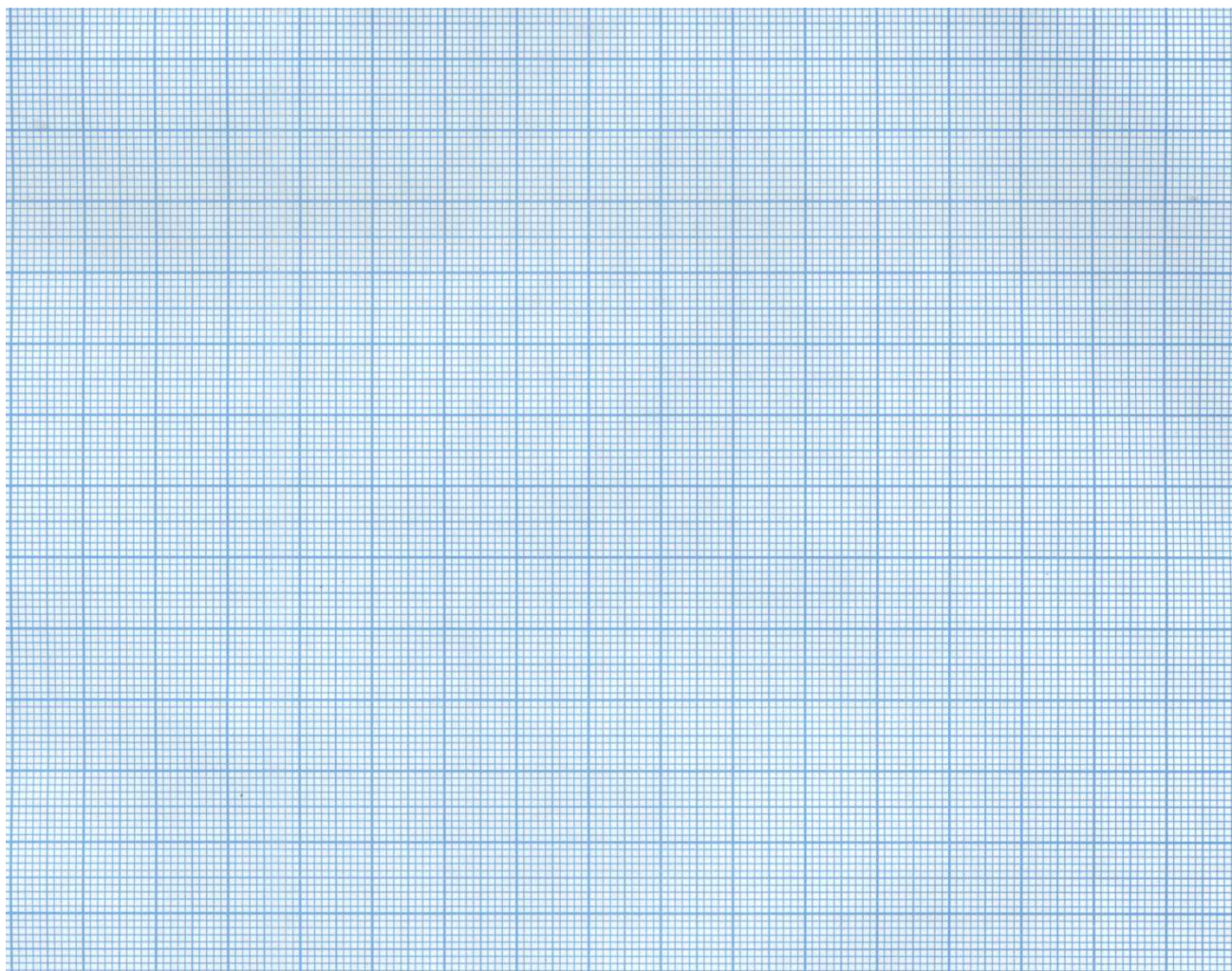
Час, хв.	0	200	280	445	620	1515	1705
c, моль/л	0,701	0,617	0,584	0,529	0,470	0,271	0,243

**3.1 Запишіть** рівняння реакції гідролізу.

--

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

порядок:	константа:	її розмірність:
----------	------------	-----------------

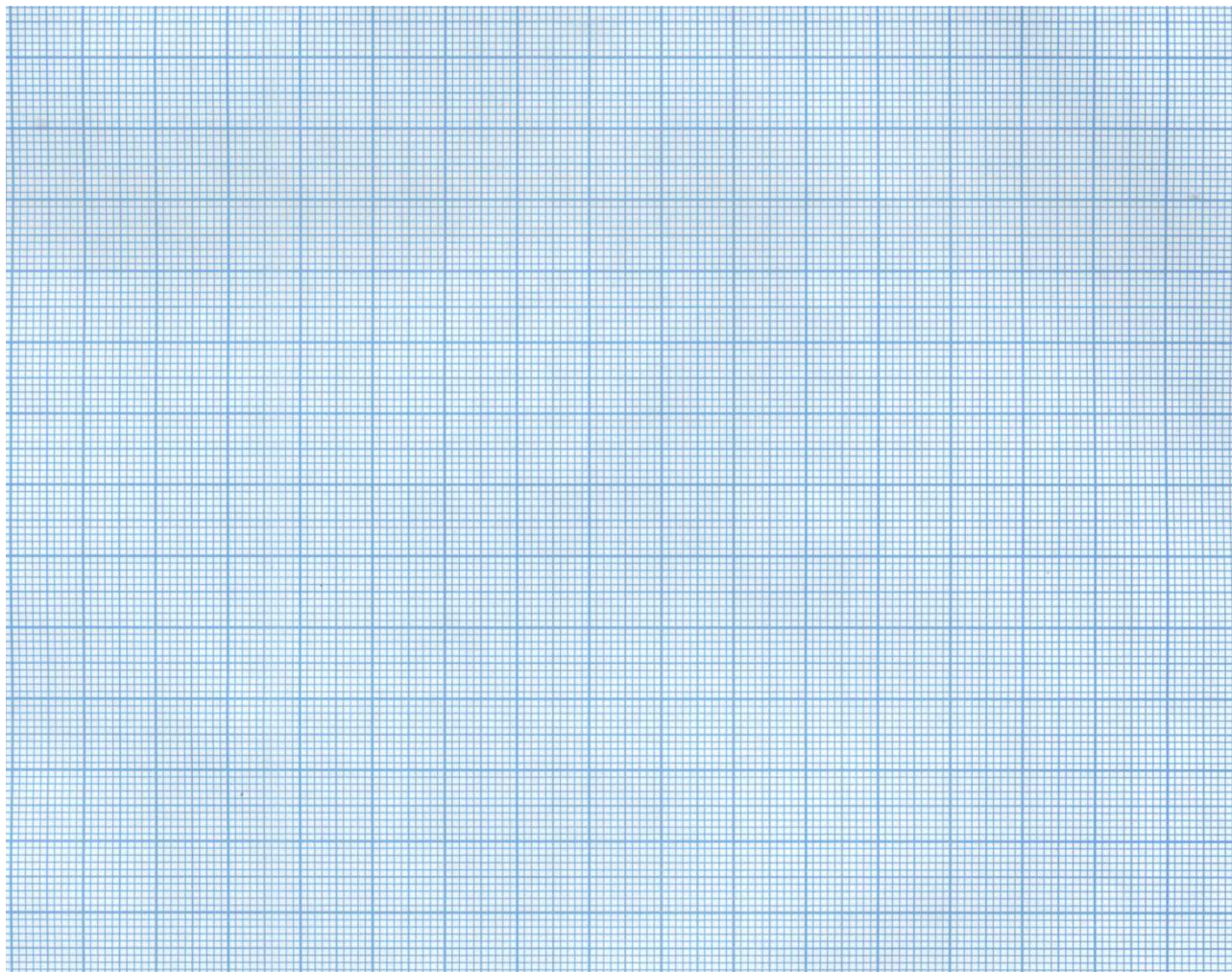


При проведенні такої самої реакції в ацетоні при 25°C за умови однакових вихідних концентрацій естеру та води для концентрації естеру отримали такі дані:

Час, хв.	0	60	120	200	360	630	960	1440	1800
c, 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:	константа:	її розмірність:
----------	------------	-----------------



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

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

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

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

#### **Задача 4. Некарбонічні кислоти**

В органічній хімії кислоти асоціюються виключно з карбонічними 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

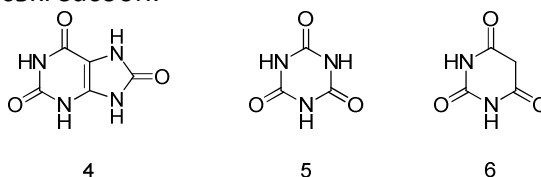
карбоксильної групи, все ж були здатні дисоціювати у водних розчинах на протон та аніон кислоти. Ну і звісно ж, вони давали солі з лугами.

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.

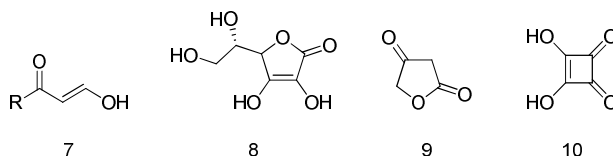
**4.2** Яка, на вашу думку, функціональна група обумовлює кислотні властивості кислот **1–3**? Яка кислота, **1** чи **2**, сильніша і чому?

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 некарбових кислот – це вінілоги карбових кислот загальною формулою (7). Аскорбінову (8), тетранову (9) та квадратну (10) кислоти можна розглядати саме як вінілоги карбових 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.

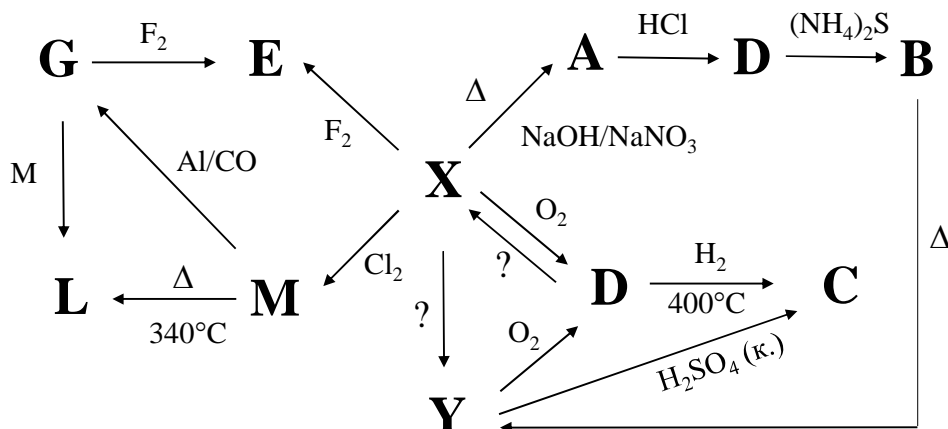
4.5 В чому полягає різниця між таутомерами та резонансними структурами? Спробуйте зобразити всі можливі резонансні структури для моноаніону тетронової та діаніону квадратної кислоти.

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  $155^\circ\text{C}$ ) 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

5.2 Напишіть рівняння наведених реакцій.

5.3 Запропонуйте реакції для наступних перетворень:  $B \rightarrow D$ ,  $E \rightarrow A$ ,  $X \rightarrow G$ ,  $C \rightarrow D$ .

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?

### 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).

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.

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

**6.3 Розрахуйте**  $\text{pH}$  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).

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

**6.4 Який**  $\text{pH}$  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.

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

**6.5 Розрахуйте** зміну  $\text{pH}$  при розчиненні 0,5 г  $\text{NaOH}$  у 0,5 л розчину с 0,05 моль/л  $\text{NaH}_2\text{Cit}$  і 0,05 моль/л  $\text{H}_3\text{Cit}$ ; у 0,5 л розчину  $\text{HCl}$  з таким самим значенням  $\text{pH}$ .

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 другим 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.

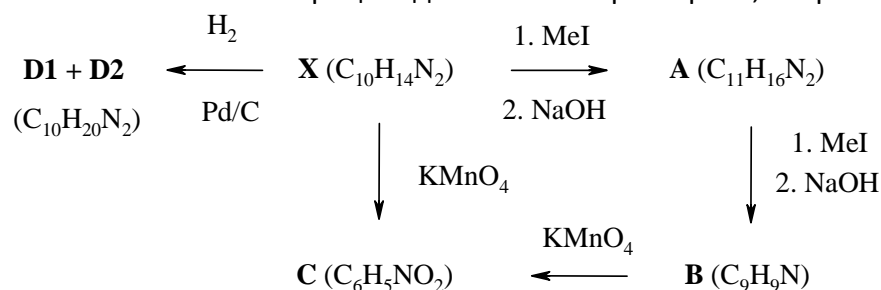


Схема 1. Встановлення будови молекули **X**.

**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

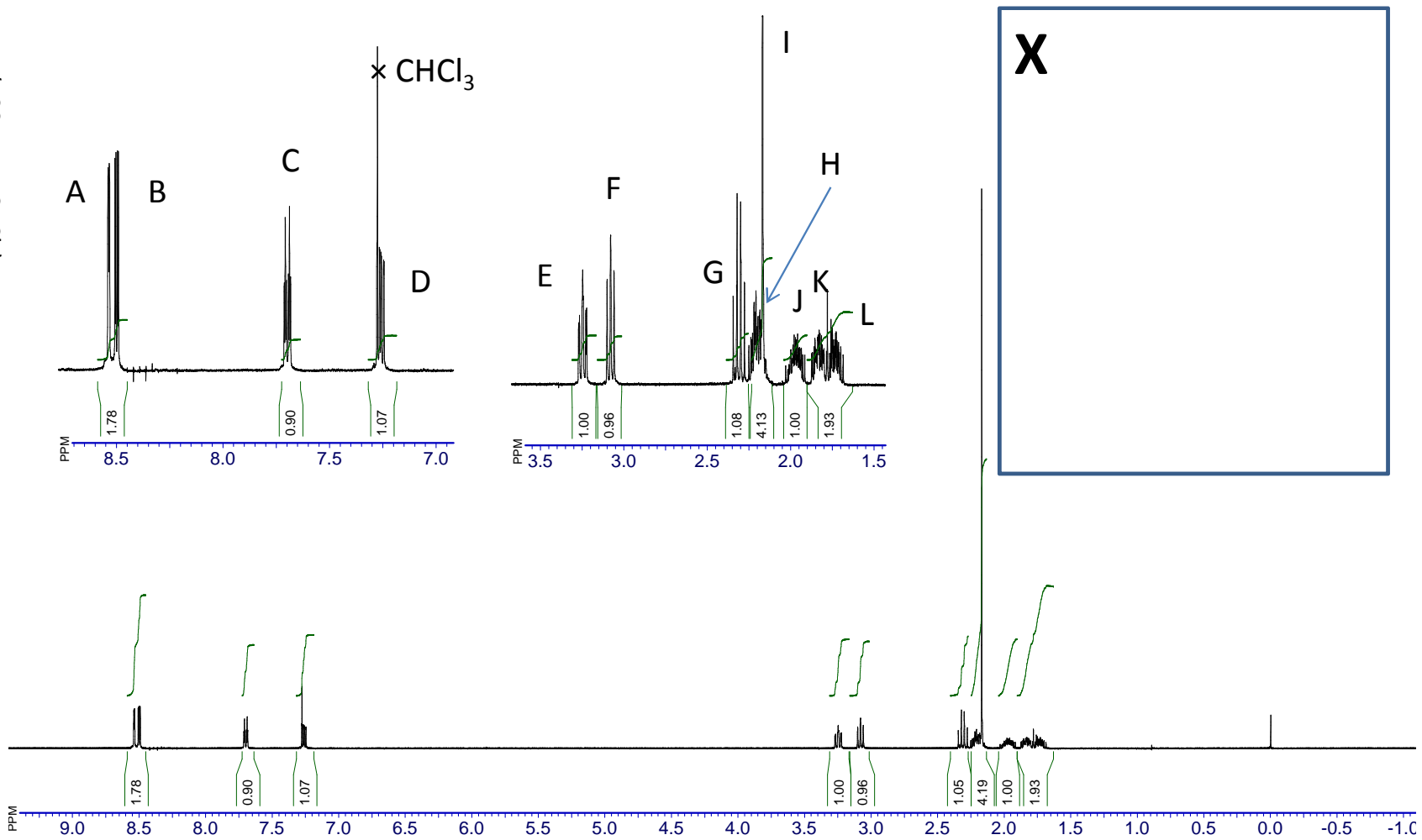
X	D1	D2



<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
----------	----------	----------

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

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



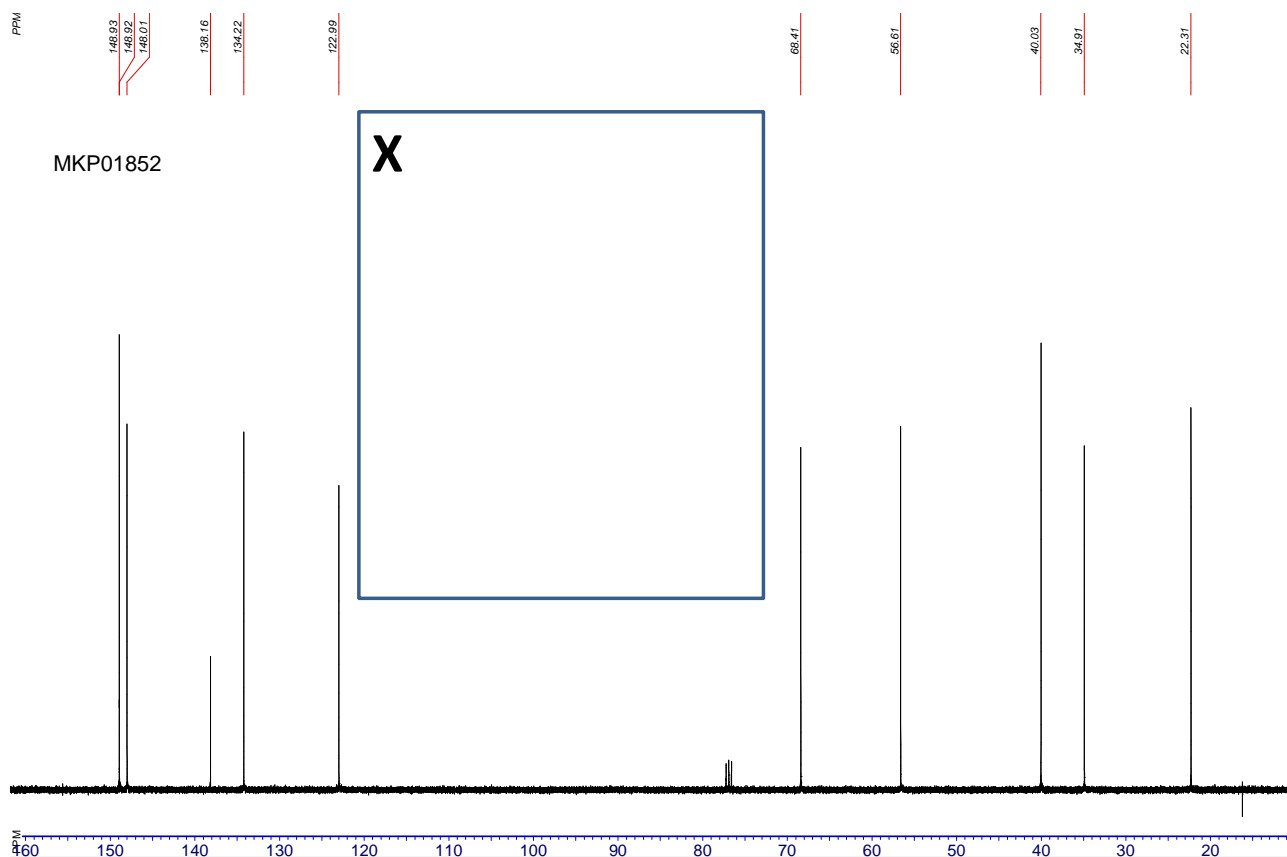


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр сполуки X (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

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.

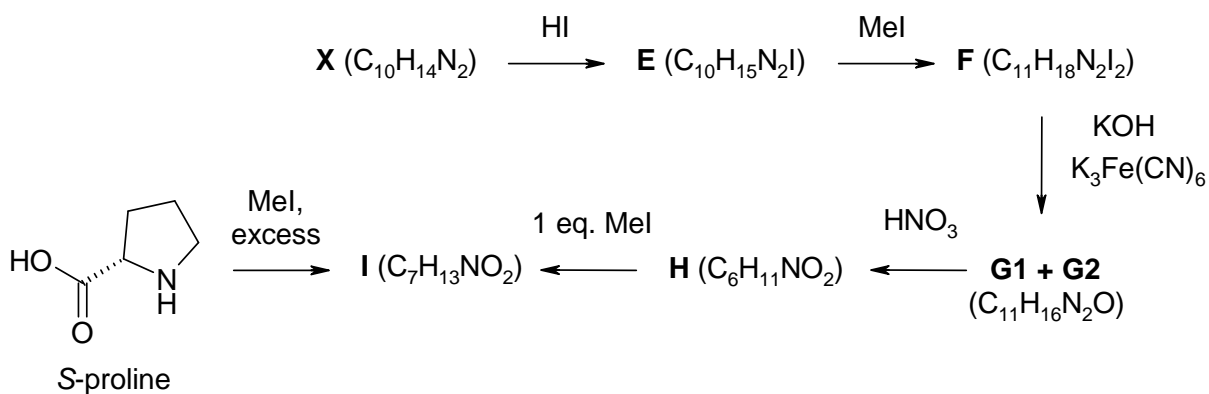


Схема 2. Встановлення абсолютної конфігурації молекули X.

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

<b>X</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>H</b>
<b>I</b>		

## 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**.

--

**1.2** Про наявність якої функціональної групи свідчить сигнал при 212,3 м. ч. у  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрі сполуки **X**?

--

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

--

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

<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	

**1.5 Пронумеруйте** атоми карбону в структурі речовини **X** та **співвіднесіть сигнали** в її ЯМР спектрах, а для  $^1\text{H}$  ЯМР також встановіть їх мультиплетності.

$^1\text{H}$  ЯМР спектр **X**:

Сигнал, м.ч.	2.39	2.13–2.32	1.07–1.95	1.11
Мультиплетність		Мультиплет		
Номер(и) атому(ів)				

$^{13}\text{C}$  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.

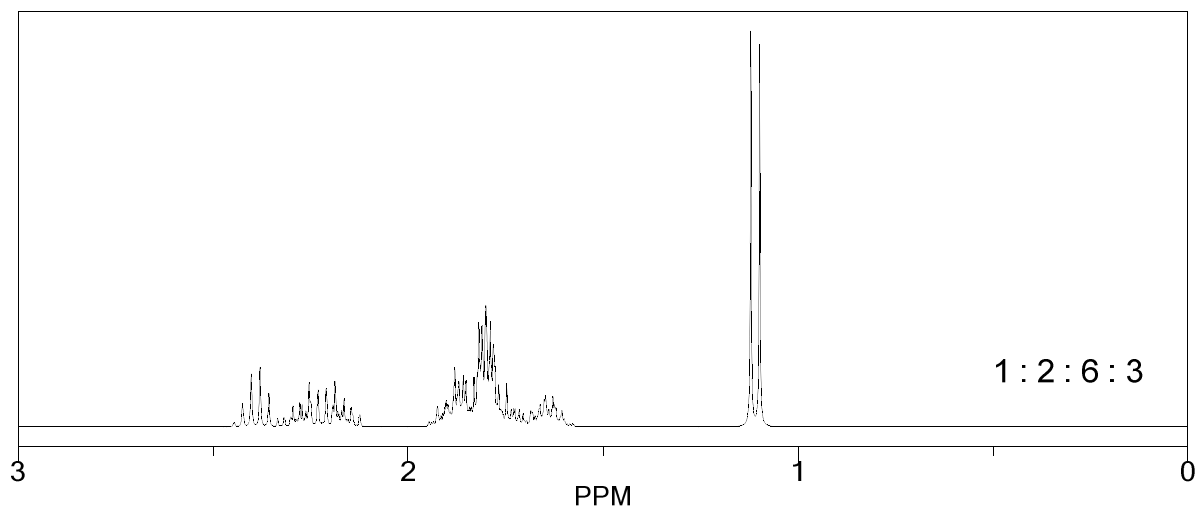
--	--	--	--

**1.7 Чому**, на вашу думку, основним продуктом є **C**?

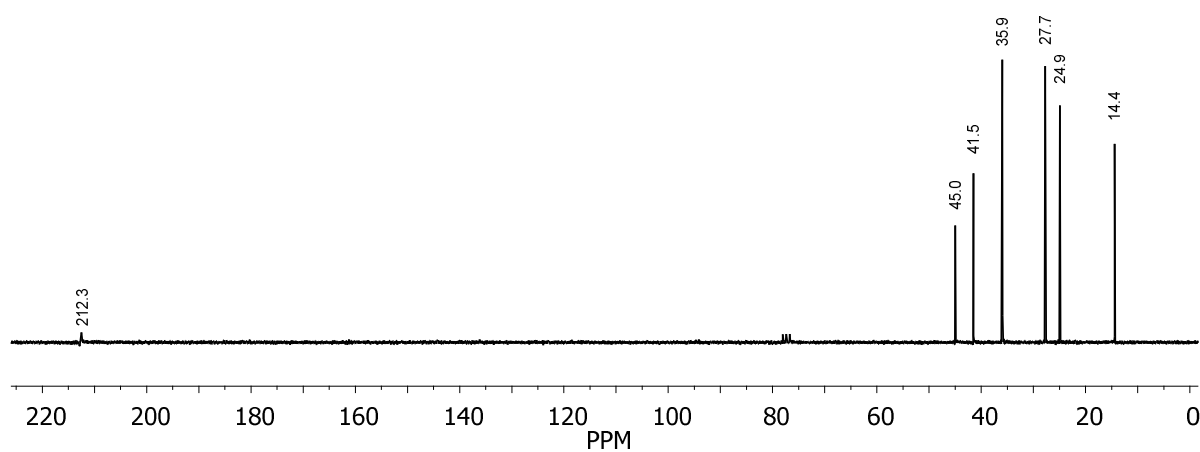
--

**Увага!** На  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах у нижньому правому кутку подано співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів у порядку зменшення їх хімічного зсуву.

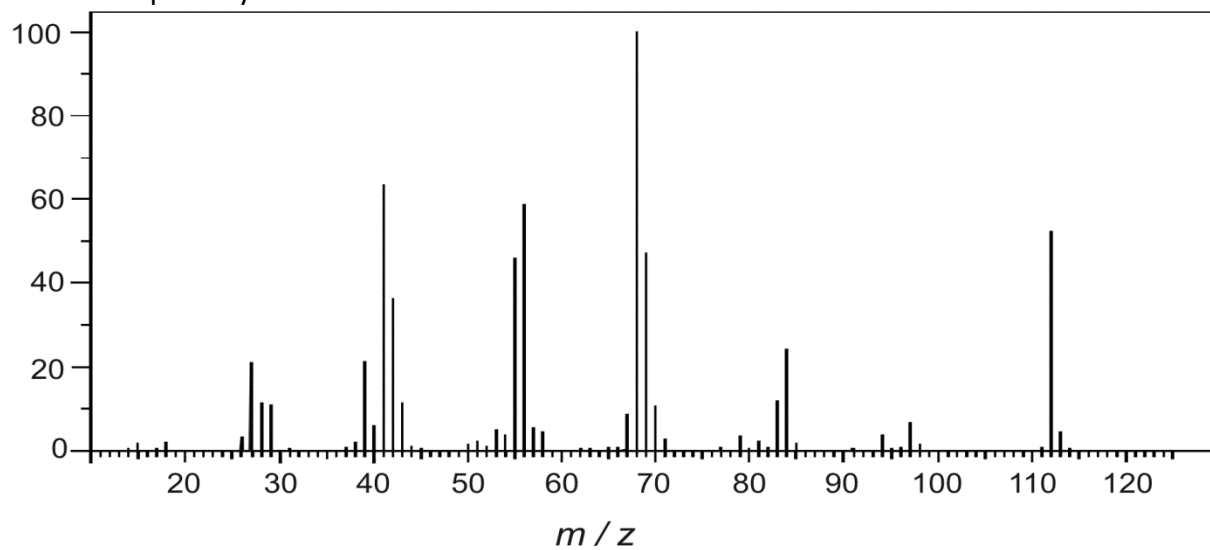
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки X:



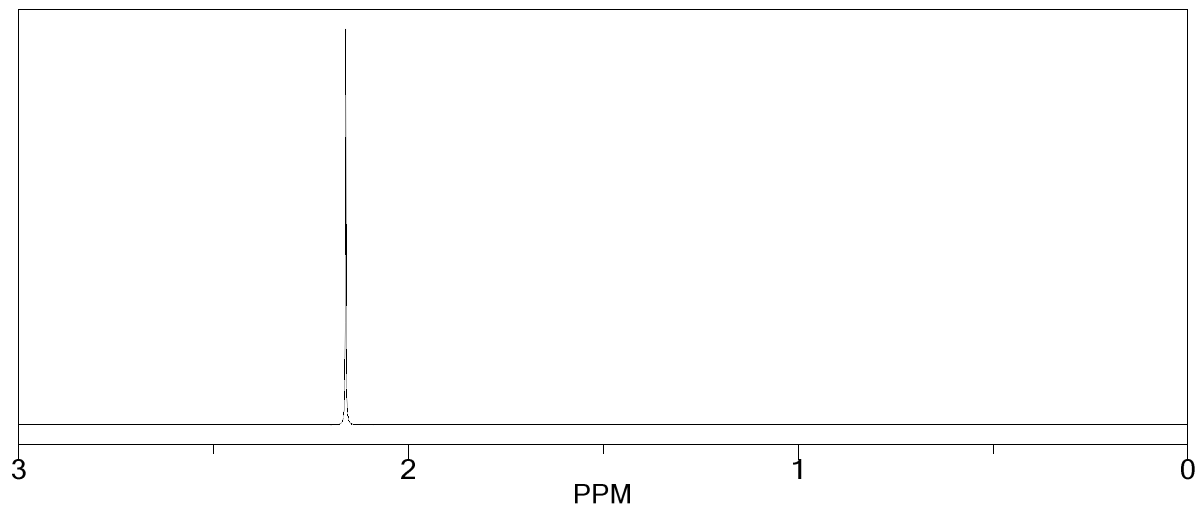
$^{13}\text{C}$  ЯМР спектр сполуки X:



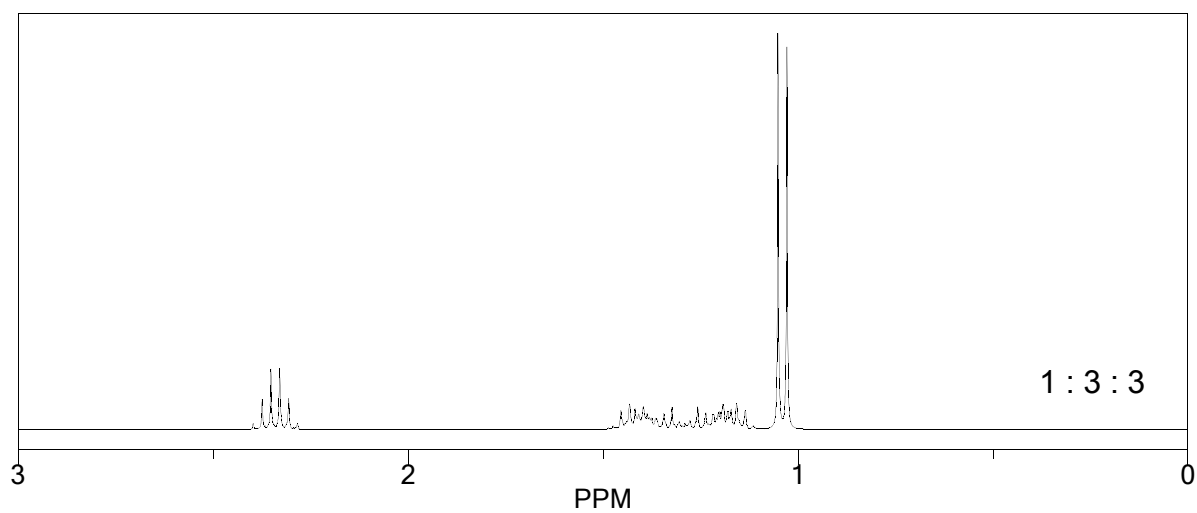
Мас-спектр сполуки X:



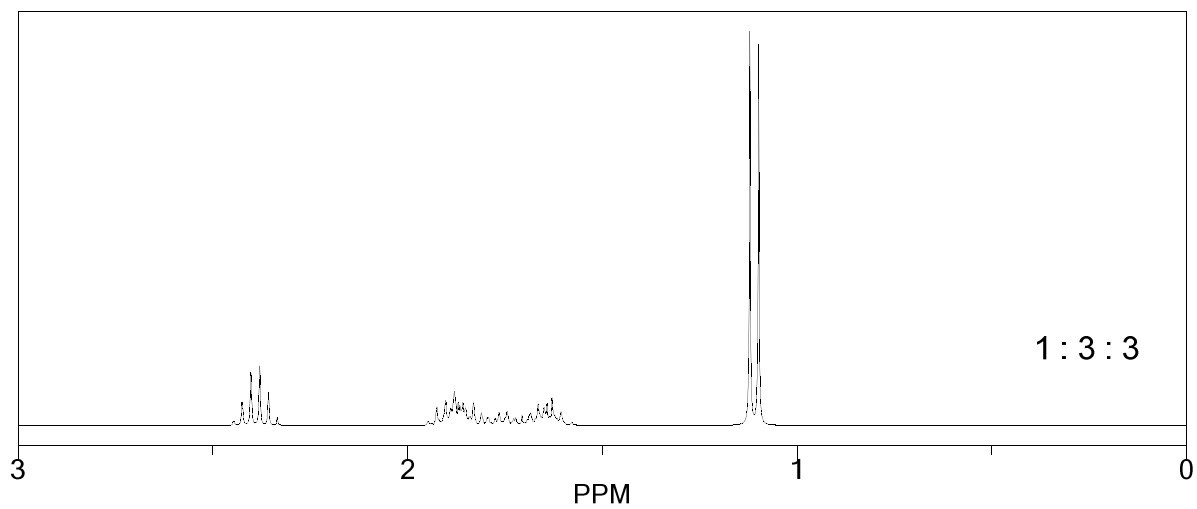
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки **Y**:



$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки **A**:

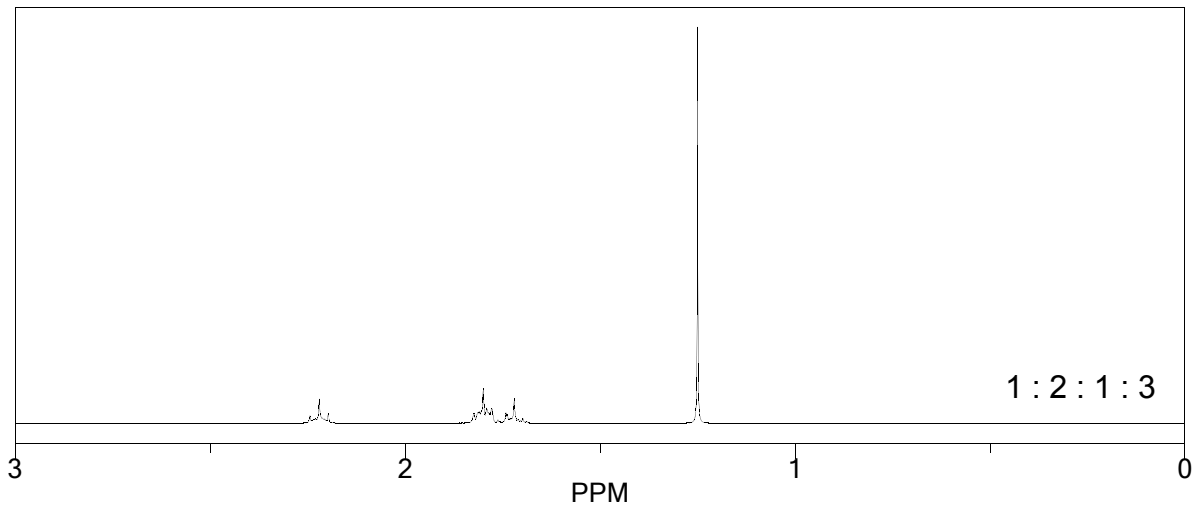


$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки **B**:

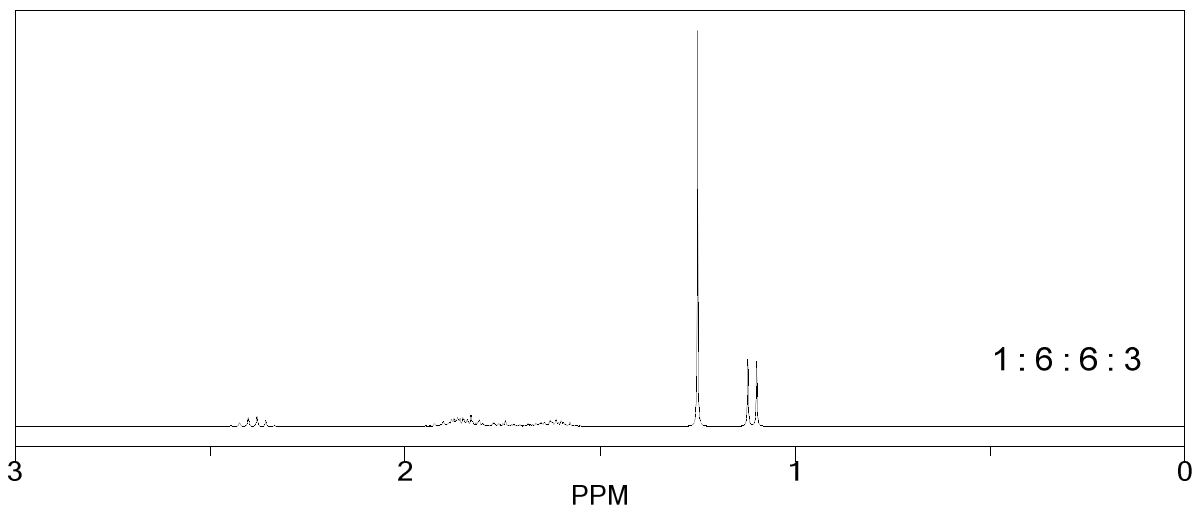




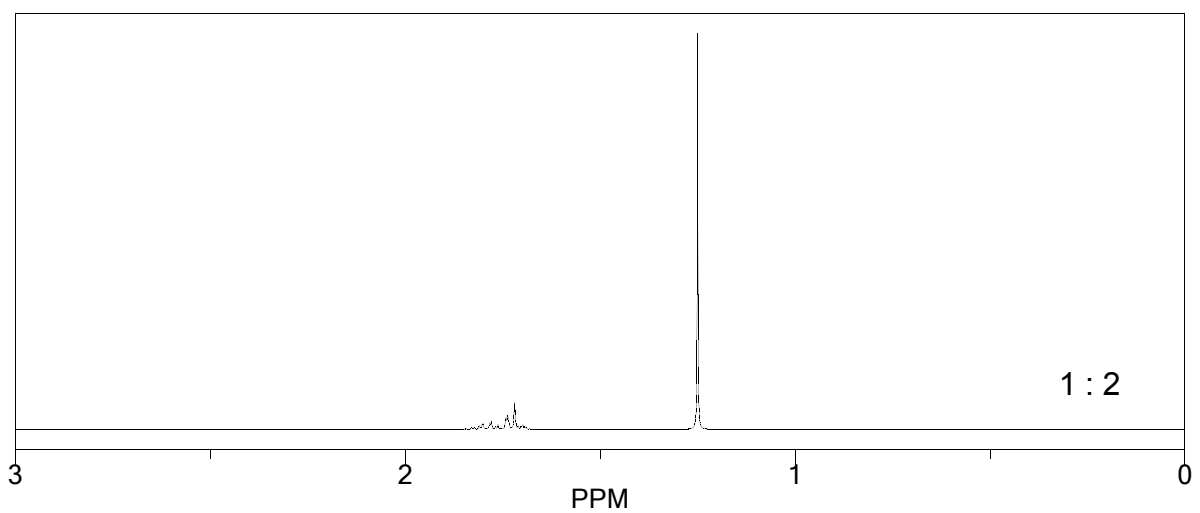
$^1\text{H}$  ЯМР спектр сполуки **C**:



$^1\text{H}$  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 рН = 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 рН = 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.

**2.2 Розрахувати** масові частки металів у стопі.

**2.3 Чому** осадження А проводили при підвищеній температурі?

**2.4 Де може використовуватися** такий стоп?

### **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.

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 СО (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

В таблиці 2 наведено інформацію про деякі галогеновмісні аніони та прості речовини, користуючись якою, слід виконувати наступні завдання.

Таблиця 2.

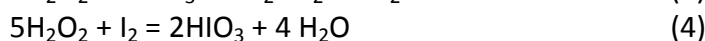
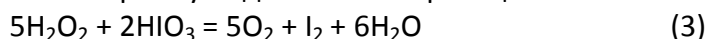
$\text{XO}_3^-$	$r(\text{X}---\text{O}), \text{ \AA}$	Стандартні потенціали відновлення для похідних Cl, Br, I при pH=0, В
$\text{ClO}_3^-$	1,48	$\text{Cl}^- \xleftarrow{1.358\text{В}} \text{Cl}_2 \xleftarrow{1.468\text{В}} \text{ClO}_3^-$
$\text{BrO}_3^-$	1,65	$\text{Br}^- \xleftarrow{1.052\text{В}} \text{Br}_2 \xleftarrow{1.478\text{В}} \text{BrO}_3^-$
$\text{IO}_3^-$	1,81	$\text{I}^- \xleftarrow{0.535\text{В}} \text{I}_2 \xleftarrow{1.195\text{В}} \text{IO}_3^-$

**3.3 Розташуйте** аніони  $\text{XO}_3^-$  в порядку збільшення їх окиснювальної здатності в парах  $\text{XO}_3^- / \text{X}^-$ . **Що можна сказати** про термодинамічну стабільність  $\text{XO}_3^-$  по відношенню до  $\text{X}^-$  в отриманому ряді?

**3.4 Розрахуйте**  $\Delta_r G_{298}^\circ$  та константи рівноваги  $K$  для реакцій сопропорціонування  $\text{XO}_3^- + 5\text{X}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{X}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  для всіх трьох вказаних в таблиці аніонів. **Вкажіть** перебіг якої реакції є найбільш термодинамічно вигідним.

**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  $\text{ClO}_3^-$ .

**3.6** Відомо, що для гідроген пероксиду  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = 0,622 \text{ В}$ , а  $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,776 \text{ В}$ . **Оцініть можливість** самочинного перебігу поданих нижче реакцій та поясніть отриманий результат:



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.

**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 глутамінової кислоти та метилового естеру фенілаланіну як вихідних речовин.



**4.1 Дайте визначення** дипептиду.

--

**4.2 Наведіть** структурні формули глутамінової кислоти, метилового естеру фенілаланіну та спартаму, якщо відомо що обидві амінокислоти мають природну конфігурацію.

<b>Glu</b>	<b>Phe-OMe</b>	<b>Аспартам</b>

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.

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.

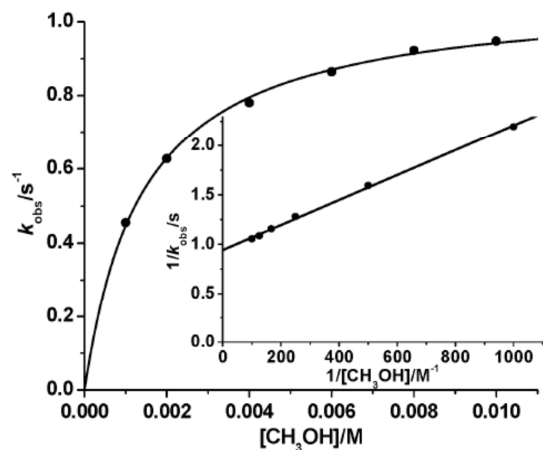
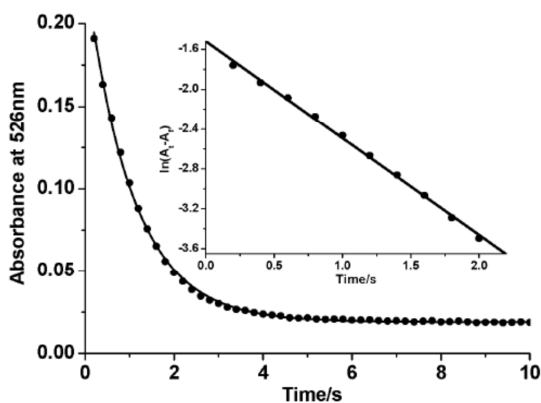
**4.5 Чи є** серед продуктів гідролізу аспартаму (п.4.4) речовина, що може зашкодити здоров'ю? **Чи є** безпечним використання аспартаму з огляду на це?

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 згорання цукру -1280 ккал/моль, а аспартаму - 1176 ккал/моль.*

### 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.

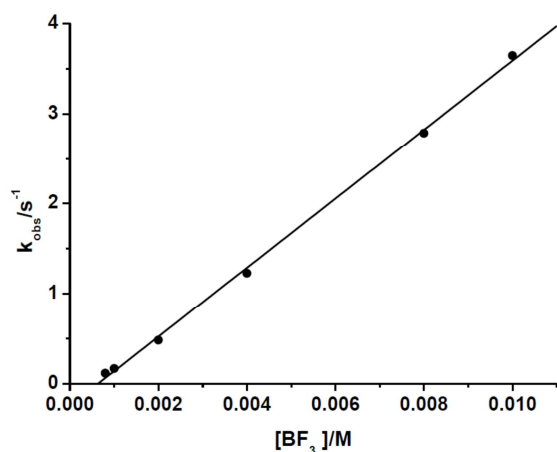


Кінетична крива при 526 нм для  $\text{BF}_3$  ( $4,0 \times 10^{-3}$  М) каталізуємого окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $1,0 \times 10^{-2}$  М)  $\text{KMnO}_4$  ( $1,0 \times 10^{-4}$  М) у  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 298 К. Внутрішній графік  $\ln(A_t - A_f)$  від часу.  $A_t$  та  $A_f$  – 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,  $[\text{KMnO}_4] =$

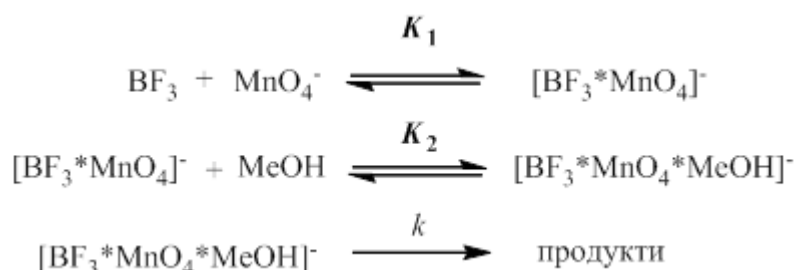
$1,0 \times 10^{-4}$  М,  $T = 298$  К. Внутрішній графік є залежністю  $1/k_{\text{obs}}$  від  $1/[\text{CH}_3\text{OH}]$ .



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 K ( $[\text{KMnO}_4] = 1,0 \times 10^{-4}$  M,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,0 \times 10^{-2}$  M



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**.

X	Y
---	---

**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 (°C)
<b>Нікотин</b>	$C_{10}H_{14}N_2$	1.1	93.3	Рідина	-79
<b>Метаболіт А</b>	$C_{10}H_{12}N_2O$	0.07	117.0	Тверда	41
<b>Метаболіт В</b>	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	-1.45	47.7	Тверда	107-108
<b>Метаболіт С</b>	$C_{16}H_{20}N_2O_8$	-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** ( $C_{10}H_{14}N_2O$ ), для якої характерна кільчasto-ланцюгова таутомерія.

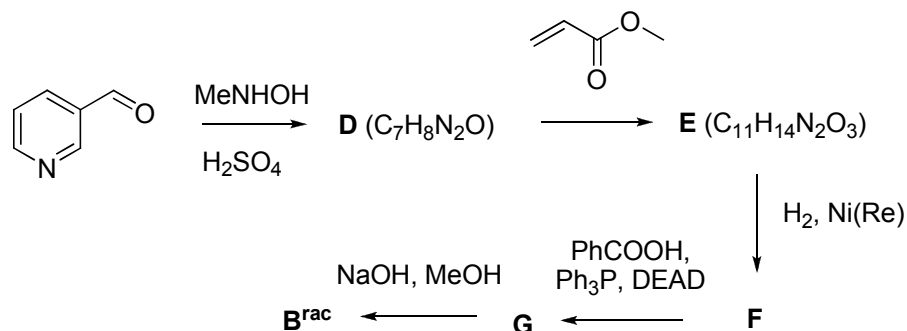
- сполука **Х** у організмі утворює імінієвий йон **Y** ( $C_{10}H_{13}N_2^+$ ), який детектується у фізіологічних рідинах.

- метаболіт **В** може бути синтетично отриманий з метаболіту **А**. При послідовній обробці **А** у тетрагідрофурані спочатку літйдіізопропіламідом а потім  $MoO_5 \cdot Py \cdot (Me_2N)_3PO$ . У результаті такого перетворення утворюється суміш діастереомерів, з яких тільки транс-ізомер є природним метаболітом.

**6.2 Наведіть** структурні формули **Х** та **Y**.

Нікотин	Метаболіт А	Метаболіт В
Метаболіт С	<b>Х</b>	<b>Y</b>

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.

<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>		



