



**Завдання та розв'язки
IV етапу**

**54 Всеукраїнської
учнівської олімпіади з
ХІМІЇ**

**Чернівці
2017**

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

Комплекст 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:

Антон Ганапольського
Катерини Головізніної
Сергія Алексеєва
Олександра Бєди
Юлії Беспалько
Олега Бородіна
К Борісова (9 кл)
Дмитра Волочнюка
Михайла Виборного
Олександра Григоренка
Костянтина Гавриленка
Гончарова
Романа Діденка
Лілії Дубенської
Олексія Желавського
Олега Жикола

Ірини Запорожець
Дмитра Кандаскалова
Сергія Колотілова
Ірини Курмакової
Олександра Ляпунова
Павла Михайлюка
Костянтина Мельникова
Миколи Пашка
Михайла Пашка
Валерії Пирогової
Руслана Полуніна
Дмитра Радченка
Сергія Рябухіна
Олександра Решетняка
Наталії Усенко

© 2017 Предметно-методична комісія 54-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'яті Холіна Юрія Валентиновича



01 травня 2017 р на 56-му році життя раптово помер видатний вчений, перший проректор Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, доктор хімічних наук, професор Холін Юрій Валентинович.

З нами не стало людини, яка присвятила олімпіадному руху в нашій країні більше ніж 30 років свого життя. Перший раз прийнявши участь в хімічній олімпіаді ще учнем, він в подальшому став членом журі, куратором, головою журі, експертом олімпіади. Очоливши журі олімпіади в далекому 2003-му, Юрій Валентинович впевнено очолював його до 2013 року. Ці 11 років запам'ятовуються всім членам журі та учасникам олімпіади, як одні з найкращих за всю історію олімпіадного руху в нашій країні.

Окрім журі Юрій Валентинович керував роботою науково-методичної комісії по складанню завдань олімпіади, особисто консультував своїх колег по підготовці експериментального туру. Практично кожен рік, починаючи з 2008, Юрій Валентинович особисто організовував і проводив у Харкові на базі Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна засідання науково-методичної комісії. За участю та під безпосереднім керівництвом Юрія Валентиновича з 2002 по 2013 роки проходили відбірково-тренувальні збори по формуванню команди нашої країни на Міжнародну учнівську олімпіаду з хімії. До 2014 року професор Холін особисто возив команду нашої країни на Міжнародну олімпіаду. Системність підходу Юрія Валентиновича, його організаторський талант та його особисті якості дозволили вивести підготовку юних хіміків на якісно новий рівень та створити повноцінний «олімпіадний цикл» починаючи з участі школярів у Всеукраїнській олімпіаді та закінчуючи виступом нашої збірної на Міжнародній олімпіаді. За всі роки, коли Юрій Валентинович керував підготовкою та виступом команди України на Міжнародній олімпіаді, **жоден** з наших учнів не приїхав без медалі! 11 золотих, 16 срібних та 17 бронзових медалей – ось вклад Юрія Валентиновича в нашу олімпіадну скарбничку за ті 11 років. І за кожною з цих нагород стоїть ЮНІЙ ХІМІК з яким Юрій Валентинович працював особисто! Мене завжди захоплювало, що він знав і пам'ятав по іменам всіх членів наших збірних за багато років та підтримував з ними зв'язки і після того, як вони закінчували свою олімпіадну кар'єру. Для нього не було колишніх олімпіадників.

Особисто я перший раз особисто зустрівся з Юрієм Валентиновичем в 1995 році, коли мене перший раз залучили до роботи журі Всеукраїнської олімпіади, яка проходила в Симферополі.



*Члени журі 32ї Всеукраїнської хімічної олімпіади (м. Сімферополь, березень 1995 р.).
Ю.В.Холін – самий вищий.*

Я тоді ще був студентом першого курсу Київського університету ім. Т. Шевченка. Юрій Валентинович тоді дуже вразив мене своїм зростом (ефект першого враження)). В подальшому ми регулярно зустрічалися з ним на олімпіадах, працювали разом, обговорювали хімічні теми. Для мене було дивним, що не дивлячись на велику різницю у віці (я був молодший Юрій Валентинович на 15 років), з ним завжди було дуже легко спілкуватися. А 1998 році я, разом з Сергієм Колотіловим, приймали участь у Всеукраїнській студентській олімпіаді, яка того року проходила в м. Харків. Юрій Валентинович був головою журі тієї олімпіади. Після закінчення олімпіади він запросив нас до себе на кафедру і саме в той період ми з Юрій Валентинович стали не просто колегами, а й ще друзями.



Холін Ю.В. з учасниками Всеукраїнської студентської олімпіад: К.С.Гавриленко (зліва) та С.В.Колотілов (справа). Харків, травень 1998 р.

Наступного року, на олімпіаді в Харкові, на заключному банкеті, Нелі Тимофеевна Малеева, тоді куратор 11 класу, в своєму тості про майбутнє наших олімпіад сказала, що вірить, що буде час, коли головою буде Юрій Валентинович.....що ж, вже тоді організаторський талант та лідерські якості Юрія Валентиновича було дуже легко розгледіти. Чомусь, мені дуже врізався в пам'ять цей її виступ. Через 4 роки її «пророцтво» виповнилося повною мірою. З 2000 по 2007 роки я працював в журі, приймав участь у складанні олімпіадних завдань. Перший раз я став куратором класу у 2008 році. Того ж року я поїхав на Міжнародну олімпіаду. Як я вже писав, командою України керував Юрій Валентинович. Відверто кажучи, практично всі мої навички по підготовці членів нашої команди, по роботі в складі Міжнародного журі, по перевірці робіт наших учасників, по арбітражу сформувалися саме під впливом Юрія Валентиновича. Системність підходу Юрія Валентиновича, його особиста відповідальність за все, що відбувається на олімпіаді неодноразово викликали моє захоплення.



Команда України на 40й Міжнародній хімічній олімпіаді (м. Будапешт, липень 2008 р.)

Юрій Валентинович також особисто створив і багато років особисто підтримував першу версію сайту Всеукраїнських хімічних олімпіад, слідкуючи за його своєчасним оновленням.

Нажаль для нас і на щастя для всіх інших, хто працював з Юрієм Валентиновичем, його діяльність не обмежувалася лише олімпіадами. Талановитий науковець та видатний організатор, Юрій Валентинович був дуже зайнятий науково-організаційною роботою в своєму *alma mater* Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна: спочатку на посаді проректора по науці, а з 2016 року – першого проректора. В 2014 році, в зв'язку з великим навантаженням в університеті, Юрій Валентинович передав мені керування нашим олімпіадним рухом. Але всі ці три роки, до останнього часу Юрій Валентинович приймав найактивнішу участь в проведенні олімпіадного циклу. Зібрання науково-методичної комісії по складанню завдань олімпіади, так само проходило на початку поточного року у Харкові. Юрій Валентинович неодноразово, протягом року приїжджав у Київ і ми обговорювали з ним актуальні олімпіадні питання. У нього ще було багато ідей щодо вдосконалення нашої системи роботи з дітьми і ми їх постійно обговорювали. Щось запровадили вже, щось ще плануємо зробити. Система, яку створила ця талановита людина – живе. Живе і працює команда, яку Юрій Валентинович створив і багато років очолював. Команда, якій він передав своє захоплення олімпіадами, свої ідеї, свій підхід до роботи. І хоч, на превеликий жаль, з нами тепер немає нашого капітана, його справа живе, і ми зробимо все для того, щоб олімпіадний рух в нашій країні, в справу якого

Юрій Валентинович вклав так багато, розвивався. І хай майбутні здобутки наших юних олімпійців будуть тим самим «нерукотворним пам'ятником» Юрію Валентиновичу.

В буклеті нашої олімпіади за 2013 рік, який було присвячено 50-річчю хімічних олімпіад в нашій країні, Юрій Валентинович написав: *«...скоро 10 лет, как нет с нами Ивана Ивановича Кочерги. Для меня, его ученика и преемника на посту председателя жюри всеукраинских химических олимпиад, очень важно, чтобы те принципы, которым он следовал в своей работе, – увлеченность, глубокое уважение к школьникам и коллегам, справедливость и честность, постоянный поиск новых идей и решений, опора на профессионалов и доверие к молодежи – неизменно оставались первоосновой наших олимпиад. Надеюсь, что так и будет.»*

З впевненістю можу сказати, що за весь час роботи Юрія Валентиновича на посту голови журі **так і було**. І для мене, учня і наступника Юрія Валентиновича, наразі ці слова є клятвою та керівництвом до дії. І я впевнений, що саме так і буде!

Костянтин Гавриленко

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**. Використання учнем будь-яких комунікаційних пристроїв під час виконання турів олімпіади призводить до **скасування** результатів відповідного туру.
5. З питаннями щодо правильного розуміння змісту завдань звертайтеся до куратора, якого до класу запросить черговий.
6. Всі результати повинні бути записаними лише у **відведених для цього полях**. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється. В якості чернетки ви можете використовувати зворотній бік листів або чистий папір. Якщо вам потрібно замінити зіпсований лист відповідей, звертайтеся до чергового.
7. Повно та аргументовано відповідайте на **питання, поставлені в умові задачі**. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються. Правильна відповідь, не підкріплена логічними аргументами чи розрахунками, оцінюється лише мінімальною кількістю балів.
8. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
9. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

10. ТАБЛИЦЯ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ

1

18

1 H 1.008												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)													

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

<i>Опис</i>	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 K
Заряд електрона	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Нормальні умови (н.у.)	$T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K};$ $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ Торр} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Стандартні умови (с.у.)	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K};$ $P = 1 \text{ Бар} = 10^5 \text{ Па}$
Середня молярна маса повітря	29 г/моль
Розмірність Ньютону	$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
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 $n = const$)
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)	$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$
Ізобара хімічної реакції	$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
Інтегральна форма ізобари реакції	$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$
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	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E_{\text{комірчки}}^0$

8 клас. 1 тур.

Задача 1. «Білий сніг»

На окне, сребрянном от инея,
За ночь хризантемы расцвели.
В верхних стёклах — небо ярко-синее
И застреха в снеговой пыли.
Всходит солнце, бодрое от холода,
Золотится отблеском окно.
Утро тихо, радостно и молодо,
Белым снегом всё запушено.

И.А.Бунин

«Білим снігом» алхіміки називали один з широко відомих металів. Не зважаючи на те, що цей метал був отриманий у чистому вигляді лише у 17 ст., його сплав з міддю використовували ще давні римляни та греки.

1.1 Наведіть назви щонайменше двох сплавів, які містять мідь.

Бронза, латунь, мельхіор, нейзильбер.

Для отримання деякого сплаву мідь сплавляли з рудою, яка була відома як галмей, у присутності вуглецю. Вже в ті часи розрізняли два види галмею – «благородний галмей» та «кремнієвий галмей».

1.2 Встановіть формулу «благородного галмею», якщо відомо, що це – карбонат металу X, який містить 9,578 % Карбону.

Благородний галмей:

$X_2(CO_3)_a$, де a – валентність металу.

$$\omega(C) = \frac{Ar(C) \times a}{2Ar(X) + a(Ar(C) + 2Ar(O))}$$

$$0,09578 = \frac{12,01a}{2Ar(X) + a(12,01 + 3 \times 16)}$$

$$Ar(X) = 32,69a$$

«Благородний галмей» – $ZnCO_3$.

a	$Ar(X)$	X	Ком.
1	32,69	~S	Сульфур – це неметал
2	65,38	Zn	+
3	98,07	~Tc	Відкрито у XX ст.
4	130,76	~Xe	Неметал, не утворює таких сполук.
5	163,45	–	
6	196,14	~Au	В чистому вигляді використовувався ще з давніх часів
7	228,83	–	
8	261,52	–	

1.3 Встановіть формулу «кремнієвого галмею», якщо відомо, що його молярна маса у 3,698 разів більша за молярну масу «благородного галмею» та він містить 56,40 % металу X, 12,11 % Силіцію та 31,05 % Оксигену.

Молярна маса речовини у 3,698 рази більша за молярну масу благородного галмею, тобто становить 463,70 г/моль.

«Кремнієвий галмей» складається за чотирьох елементів – Цинку (56,40 %), Сіліцію (12,11 %), Оксигену (31,05 %) та невідомого елемента (0,44 %).

Кількість атомів Цинку

$$n_{Zn} = \frac{\omega(Zn) \cdot M(B)}{M(Zn)} = \frac{0,5640 \cdot 463,7}{65,38} = 4,$$

Кількість атомів Сіліцію

$$n_{Si} = \frac{\omega(Si) \cdot M(B)}{M(Si)} = \frac{0,1211 \cdot 463,7}{28,09} = 2,$$

Кількість атомів Кисню

$$n_O = \frac{\omega(O) \cdot M(B)}{M(O)} = \frac{0,3105 \cdot 463,7}{16} = 9,$$

Кількість атомів невідомого елемента

$$n_{\text{Å}} = \frac{\omega(\text{Å}) \cdot M(B)}{M(\text{Å})} = \frac{0,0044 \cdot 463,7}{M(\text{Å})} = \frac{2,04}{M(\text{Å})}.$$

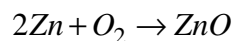
Очевидно, що кількість атомів невідомого елемента не може бути менше за одиницю, тому єдина вірна відповідь – Гідроген. Тобто речовина містить 2 атоми Гідрогену.

Формула: $Zn_4Si_2O_9H_2$ або ж $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$

При спалюванні «білого снігу» можна отримати «філософський пух». Про цю речовину ще арабські майстри писали, що вона допомагає від виразки та при болю в очах, має в'яжучу, підсушуючу та знезаражуючу дію.

1.4 Запишіть формулу «філософського пуху». **Наведіть** реакції його одержання з «білого снігу» та благородного галмею.

«Філософський пух» утворюється при спалюванні «білого снігу» та при розкладі «благородного галмею». Це – оксид цинку (ZnO).



В наш час є декілька різновидів сплаву міді с «білим снігом». Один з них містить 57,2 % міді, 1,2 % свинцю та «білий сніг».

1.5 Розрахуйте, яку масу кожного із компонентів треба взяти для приготування 1,2 т цього сплаву.

Масова доля цинку складає $(100 - 57,2 - 1,2)\% = 41,6\%$.

Для приготування сплаву (латунь) згідно з формулою $m_{Me} = m_{\text{спл}} \cdot \omega(Me)$ треба взяти 686,4 кг міді, 14,4 кг свинцю, 499,2 кг цинку.

1.6 Розрахуйте мольні частки усіх компонентів у цьому сплаві.

Нехай маса сплаву становить 100 г, тоді маса міді 57,2 г, маса цинку 41,6 г, маса

свинцю 1,2 г.

Розрахуємо кількість речовини кожного металу а формулою $n_{Me} = \frac{m_{Me}}{M_{Me}}$ та отримаємо 0,9001 моль міді, 0,6363 моль цинку та 0,0058 моль свинцю. Мольні частки рахуємо за формулою $\chi_{Me} = \frac{n_{Me}}{\sum_i n_i} \cdot 100\%$.

Мольні частки: 58,36 % міді, 41,26 % цинку, 0,38 % свинцю.

Задача 2. Елемент

В історії хімії на поточний момент відомо понад 250 повідомлень про відкриття нових елементів. Більше половини цих «відкриттів» були помилковими або повторними.

У 1894 році був відкритий елемент **A**. З поглядів того часу про Періодичну систему його слід було помістити між Калієм та Кальцієм. Проте, згідно з постулату «про властивості утворених ними простих і складних тіл» (мається на увазі валентність), місця новому елементу в таблиці елементів не знайшлося.

2.1 Назвіть елемент **A**. **Запишіть**, в яку групу помістив його Д.І. Менделєєв. **Запишіть**, у якій групі він знаходиться зараз.

Ar.

Д.І. Менделєєв помістив його у нульову групу.

Аргон знаходиться у 18-й групі.

Відкриття елементу **B** виявилось на той час найяскравішим підтвердженням теорії Менделєєва. Спочатку його назвали Нептунієм. У таблиці елементів він зайняв місце в підгрупі Карбону.

2.2 Назвіть **B**, якщо густина пари його сполуки з хлором складає 9,573 г/л (н. у.). **Назвіть** форму молекули хлориду **B**, **вказіть** тип гібридизації атома **B** у цьому хлориді.

Сполука має формулу BCl_4 , її молярна маса 214,44 г/моль, звідки **B** – Ge.

Тетраedr, sp^3 .

Елемент **C** був відкритий вже після смерті Менделєєва. Йому приписувалася атомна маса 100 г/моль, а максимальна валентність – 7. У сучасній Періодичній системі його атомна маса дещо відрізняється від передбаченої.

2.3 Назвіть **C**. **Поясніть** різницю у передбаченій і зазначеній в таблиці атомних масах. **Вкажіть**, що означає назва елемента **C**.

C – Tc.

Атомна маса технецію була передбачена на підставі спостережуваних закономірностей, тоді як в сучасній таблиці наведена атомна маса найбільш стабільного ізотопу (про його радіоактивність Менделєєв не знав).

Назва елемента означає «штучний».

Дідім (Di) вважався хімічним елементом більше 40 років, поки не виявилось, що це – суміш двох сусідніх елементів з близькими властивостями. Його атомна маса, якби її визначали зараз, склала б близько 143 г/моль.

2.4 Назвіть ці 2 елемента. **Поясніть** схожість їх хімічних властивостей.

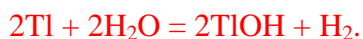
Празеодим та Неодим.

Близькість властивостей пояснюється тим, що відбувається заповнення внутрішньої *f*-електронної оболонки, що мінімально впливає на валентні орбіталі.

Елемент **D** через його хімічні та фізичні властивості деякий час поміщали в ряд Li–Na–K–Rb–Cs–**D**, помилково вважаючи найважчим лужним металом. Його атомна маса була близько 200.

2.5 Назвіть D. Наведіть одну фізичну властивість та одну його хімічну реакцію цього металу, які роблять схожими його на лужні метали.

D – Талій. Стійка ступінь окислення +1. Талій – м'який, низькоплавкий метал, реагує з водою, гідроксид розчинний.



Від положення елемента в періодичній системі залежить його максимальний і мінімальний ступінь окислення.

2.6 Напишіть ряд сполук типу XY_z , в яких атоми **X** мають ступені окислення від –4 до +8 (атоми **X** можуть бути різними).

–4	–3	–2	–1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
CH_4	PH_3	H_2O	HF	N_2	KCl	MgCl_2	FeCl_3	TiCl_4	VCl_5	UF_6	IF_7	XeO_4

Задача 3. Кристал

Улюблена забавка хіміків – вирощування кристалів. Для отримання кристалу складу $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ юний хімік розчинив 56,5 г $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ у 200 мл води з температурою 80°C.

3.1 Розрахуйте масову частку $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ в отриманому розчині.

Маса отриманого розчину $m_{\text{розчин}} = m_{\text{сіль}} + m_{\text{вода}}$,

$$m_{\text{дієєі}} = 200 + 56,5 = 256,5(\text{г}).$$

Масова частка безводного $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ у кристалогідраті

$$w(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2) = \frac{M(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2)}{M(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})},$$

$$w(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2) = \frac{39,10 + 52,00 + 2 \cdot (32,07 + 16,00 \cdot 4)}{39,10 + 52,00 + 2 \cdot (32,07 + 16,00 \cdot 4) + 12 \cdot (16,0 + 2 \cdot 1,008)} = 0,5671.$$

Масова частка $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ у розчині.

$$w(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2)_{\text{дієєі}} = \frac{w(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2) \cdot m(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{дієєі}}},$$

$$w(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2)_{\text{дієєі}} = \frac{0,5671 \cdot 56,5}{256,5} = 0,1249.$$

3.2 Розрахуйте масу $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, що утвориться при охолодженні розчину до 20°C, якщо масова частка безводної солі ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$) у насиченому розчині при 20°C складає 11,1%.

Нехай маса кристалогідрату, що випаде в осад – x г. Тоді у розчині буде знаходитись $(56,5 - x)w(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2)$ г солі. Маса розчину, що залишиться, складатиме $(256,5 - x)$ г. У

насиченому при 20°C розчині $\frac{(56,5 - \delta)w(KCr(SO_4)_2)}{256,5 - \delta} = 0,111$.

Тоді

$$\frac{(56,5 - \delta)0,5671}{256,5 - \delta} = 0,111.$$

Звідки $x = 7,8$ г.

Швидкість випаровування води зі склянки з розчином за даних умов складає 4 мл за добу.

3.3 Розрахуйте час (**округлити** до діб), за який юному хіміку вдасться з насиченого розчину масою 100 г (при 20°C) виростити кристал масою 5 г.

Нехай x – маса води, що мала випаруватися. Тоді кінцева маса суміші складе $100 - 5 - x = 95 - x$ (г).

Початковий розчин містив $100 \cdot 0,111 = 11,1$ (г) безводної солі. В осаді опинилось $5 \cdot 0,5671 = 2,8$ (г). Тоді у розчині залишилось 8,3 г безводної солі. Тож, $\frac{8,3}{95 - \delta} = 0,111$.

Отже, $x = 20,2$ г, випаруватися має 20,2 мл води, на що потрібно приблизно 5 діб.

Отриманий кристал на повітрі через деякий час став крихким та непрозорим, а колір потьмянів.

3.4 Запишіть рівняння реакції, що відповідає за ці зміни.

Під час зберігання кристал частково втрачає кристалізаційну воду:



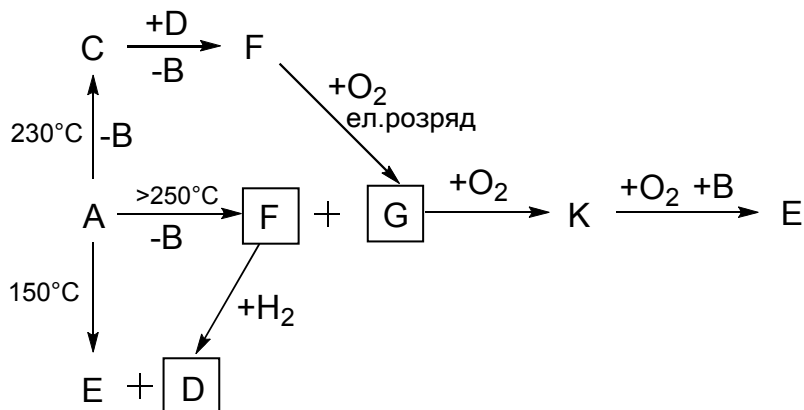
3.5 Наведіть тривіальну назву $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Хромо-калієві галуни.

Задача 4. Вибухівка

Для розв'язку цієї задачі використовуйте значення молярних мас, округлені до цілих!

Безбарвна, гігроскопічна сіль **A** – основний компонент багатьох вибухових сумішей. Одна з незвичних властивостей солі **A** – утворення різних продуктів розкладу в залежності від температури. **F** – проста газоподібна речовина, **B** – найпоширеніша рідина на землі, **E** та **D** забарвлюють універсальний індикатор в червоний та зелений кольори відповідно. Газ **C** – триатомний. Маси елементів в **A** відносяться як 1:7:12.

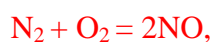
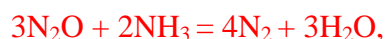
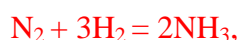


4.1 Визначте зашифровані речовини.

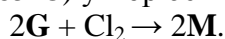
В – вода. Отже, **А** складається з трьох елементів, два з яких – кисень та водень.

За відношенням мас елементів визначимо третій. Найлегший з них – водень. Підбираючи кількість атомів водню, встановлюємо, що при 4 атомах водню атомна маса одного з елементів дорівнює 28 г/моль, а іншого – 48 г/моль. Легко здогадатися, що третій елемент – азот, а сполука **А** – NH_4NO_3 . Судячи із забарвлення індикатора, **Е** – кислота, а **Д** має основні властивості. Отже, **Е** – HNO_3 , **Д** – NH_3 . Інші сполуки легко розшифрувати зі схеми: **А** – NH_4NO_3 , **В** – H_2O , **С** – N_2O , **Д** – NH_3 , **Е** – HNO_3 , **Ф** – N_2 , **Г** – NO , **К** – NO_2 .

4.2 Запишіть рівняння усіх реакцій, наведених на схемі.



Під час реакції **Г** з хлором ($t^\circ = 201,85^\circ\text{C}$) утворюється помаранчевий газ **М**:



4.3 Розрахуйте ступінь перетворення хлору, якщо в початковій еквімолярній суміші містилось 1,475 г хлору, об'єм сосуду 1 л, а після проходження реакції тиск впав на 8214 Па. Запишіть формулу газу **М**.

Початкова кількість речовини хлору:

$$n(\text{Cl}_2) = 1,475 / 70,9 = 0,0208 \text{ (моль)} = x.$$

Запишемо рівняння:



$$n_0 \quad x \quad x \quad -$$

$$n \quad x-2\alpha x \quad x-\alpha x \quad 2\alpha x$$

$$\Sigma n = 2x - \alpha x,$$

$$p_1 V = 2xRT,$$

$$p_2 V = (2x - \alpha x)RT,$$

$$p_1 - p_2 = \alpha xRT/V = \alpha \times 0,0208 \times R \times 475 / (1 \times 10^{-3}) = 8214 \text{ (Па)}, \text{ звідки } \alpha = 0,1 \text{ (10\%)}.$$

М: NOCl .

4.4 Розрахуйте молярний об'єм (у л/моль) утвореної суміші за цієї температури.

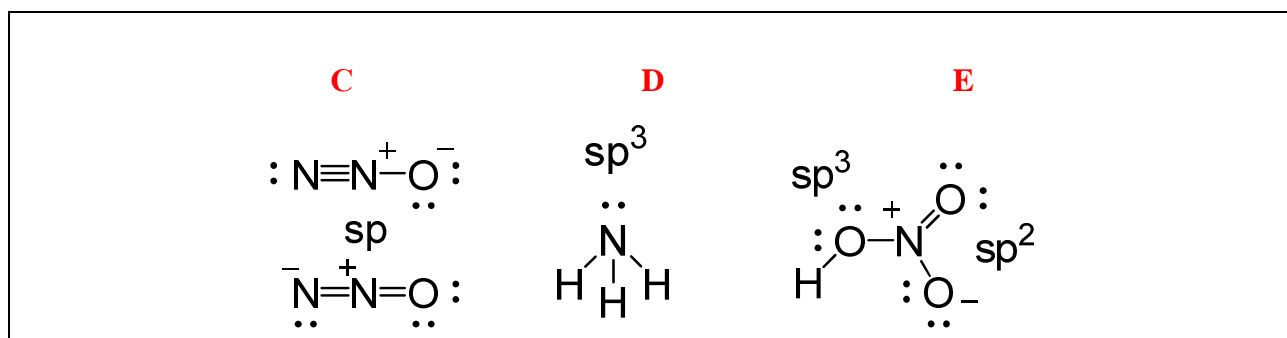
$$n_0(\text{Cl}_2) = 0,0208 \text{ моль} = n_0(\text{NO}),$$

$$p_0 = 2 \times 0,0208 \times R \times 475 = 164285 \text{ (Па)},$$

$$p = 164285 - 8214 = 156071 \text{ (Па)},$$

$$V_M = RT/p = 8,314 \times 475 / 156071 = 0,0253 \text{ м}^3/\text{моль} = 25,3 \text{ л/моль.}$$

4.5 Зобразіть структурні формули молекул речовин **C**, **D**, **E**. **Вкажіть** тип гібридизації некінцевих атомів.



Задача 5. Стабільні нукліди

Елемент **X** малого періоду представлений на Землі трьома стабільними нуклідами. Їх нуклонні числа – послідовні натуральні числа, а мольні частки відповідно дорівнюють 90,92 %, 0,26 % та 8,82 %. Вважайте атомні масі нуклідів цілими числами.

5.1 Визначте **X** та його стабільні нукліди.

Нехай нуклонні числа шуканих нуклідів A ; $A + 1$; $A + 2$, тоді
 $A_r(\text{X}) = A \times 0,9092 + (A+1) \times 0,0026 + (A+2) \times 0,0882 = A + 0,1790$
 $A + 0,1790 = 20,179$. $A = 20$.
X = Ne
 Стабільні нукліди: ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne .

5.2 Напишіть, як перекладається грецька назва **X** на українську мову?

Новий

5.3 Напишіть, чи може утворювати елемент **X** хімічні сполуки? **Поясніть**, чому.

Не може. Валентні орбіталі атома Неону заповнені, *d*-електрони відсутні, а розмір атома досить малий, тому утворення сполук, навіть подібних до сполук інших інертних газів (напр., XeO_2), є невігідним.

5.4 Вкажіть щонайменше 2 області використання елемента **X**.

Наприклад, у газорозрядних лампах («неонові» лампи), у тому числі у вигляді сумішей з азотом; у лазерах (гелій-неоновий лазер); як хладагент у кріотехніці; для терапії легеневих хвороб (у вигляді сумішей з киснем).

Задача 6. Добрива

Фосфоритна мука – ключова сировина для виробництва мінеральних добрив. Її головним компонентом є фосфат **A**, що містить 19,97 % Фосфору.

6.1 Встановіть формулу **A**.

Знаючи масу Фосфору у фосфаті, можна знайти масу Оксигену:

$$m(O) = \frac{19,97 \times 4 \times 16}{30,97} = 41,27 \text{ г. Маса металу}$$

складає 38,76 г. Маса його еквівалента:

$$\frac{94,97 \times 38,76}{(41,27 + 19,97) \times 3} = 20,04 \text{ г/моль.}$$

Отже **A** – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ступінь окиснення	М, г/моль	Можливий елемент
1	20,04	~Ne
2	40,08	Ca
3	60,12	–
4	80,16	~Br
5	100,2	–
6	120,24	–

Зразок фосфориту (містить 2 солі та інертні домішки) масою 10,00 г повністю розклали хлоридною кислотою. При цьому виділився газ **B** (156,8 мл за н. у., густина за Гелієм 11), залишився нерозчинний залишок та розчин об'ємом 106 мл, що містить сіль **C** (утворена двома елементами). Загальна концентрація фосфору в цьому розчині склала 0,016 г/мл.

6.2 Встановіть кількісний склад фосфориту.

Знайдемо масу фосфату кальцію:

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{(106 \times 0,016) \times 310,18}{30,97 \times 2} = 8,49 \text{ (г).}$$

Газ **B**, що виділився при обробці кислотою, – CO_2 . Оскільки в розчині залишився тільки хлорид кальцію (середня сіль **C**), то домішкою, що реагує з кислотою, може бути лише CaCO_3 .

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{156,8 \times 100,09}{22,4 \times 1000} = 0,7 \text{ (г),}$$

$$\omega(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 84,9 \%,$$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = 7 \%,$$

$$\omega(\text{домішки}) = 8,1 \%.$$

Фосфоритну муку як самостійне добриво вже майже не використовують через малу розчинність **A**. Якщо **A** обробити певною кількістю кислоти **D**, то єдиним продуктом реакції буде сіль **E**. Маса **E** перевищує масу **A** у 2,26 рази, а вміст Фосфору складає 26,47%.

6.3 Встановіть формули сполук **D** та **E**.

Нехай маса **A** складає 100 г, а маса **E** – 226 г. Знайдемо маси Фосфору, Оксигену та Кальцію:

$$m(\text{Ca}) = 38,76 \text{ г, } m(\text{P}) = 59,82 \text{ г, } m(\text{O}) = \frac{59,82 \times 4 \times 16}{30,97} = 123,62 \text{ (г).}$$

$$\text{Маса залишку: } 226 - 38,76 - 59,82 - 123,62 = 3,8 \text{ (г).}$$

$$n(\text{Ca}) = 0,967 \text{ моль; } n(\text{P}) = 1,932 \text{ моль; } n(\text{O}) = 7,726 \text{ моль.}$$

Відношення $\text{Ca:P:O} = 1:2:8$ або $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$. Якщо припустити що залишок – що Гідроген, то формула **E** така: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Враховуючи, що це єдиний продукт реакції, кислотою може **D** бути тільки H_3PO_4 . Цього ж висновку можна дійти теоретично, але факт утворення саме дигідрофосфату Кальцію, а не іншої солі, треба довести розрахунками.

Технічну кислоту отримують з **A**, обробляючи його розведеною сульфатною кислотою.

6.4 . Розрахуйте, яку маса технічного фосфориту (вміст **A** складає 75 %) та 40 %-ї сульфатної кислоти треба використати для приготування 1 тонни 85 %-го розчину **D**.



$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1000000 \times 0,85}{97,97} = 8676,13 \text{ (моль)}. \quad m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{8676,13 \times 310,18}{2 \times 0,75} = 1794 \text{ (кг)}.$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{8676,13 \times 98,07 \times 3}{2 \times 0,4} = 3191 \text{ (кг)}.$$

8 клас. 2 тур.

Задача 1. Вовк, який пожирає царя



Гравюра, XVII ст.

Давним давно в Великих горах жив дракон. Великий, страшний. Багато лиха зробив людям. Та одного разу прийшла звістка, що він помер. Все селище святкувало, але одна бабуса гірко плакала. Коли в неї спитали, чого ж вона плаче, та відповіла, що дракон помер, але кров його залишилась, і вона принесе більше горя, ніж сам живий дракон. З тих пір люди знаходили в горах червоне каміння, схоже на шматки м'яса. Назвали їх кров дракона. Широко використовували, але не знали, що це каміння було вкрай отруйне. Багато жителів села просто з'їхали з глузду...

Якщо взяти кров дракона, покласти в залізний посуд, закрити його глиною та розвести під ним вогонь, то через деякий час на кришці з'являться краплі з блиском срібла, але рідкі, як вода (речовина А).

1.1 Встановіть речовину А та формулу крові дракона, якщо відомо, що це бінарна сполука, масова частка неметалу в якій складає 13,78 %, а при спалюванні крові дракона утворюється газ з неприємний запахом та густиною за воднем 31,78. **Напишіть**, яку назву зараз має кров дракона. **Наведіть** рівняння реакції, яка відбулася.

При спалюванні крові дракона утворюється газ с молярною масою $M = D_{H_2} \cdot M(H_2) = 31,78 \cdot 2,016 = 64,07$ (а/ і і ёй). Це сірчистий газ – SO_2 .

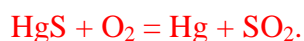
Тому кров дракона – це сульфід X_2S_y .

$$\omega(S) = \frac{y \cdot Ar(S)}{y \cdot Ar(S) + 2 \cdot Ar(X)}$$

$$0,1378 = \frac{32,07y}{32,07y + 2Ar(X)}$$

$$Ar(X) = 100,30y.$$

При $y = 2$ метал А – Меркурій. Кров дракона – HgS , кіновар, сульфід Меркурію.



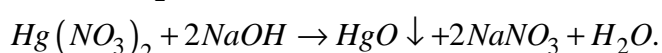
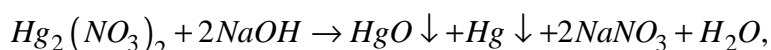
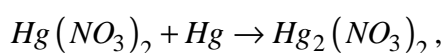
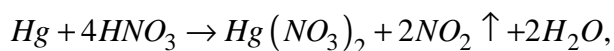
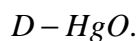
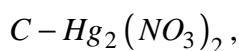
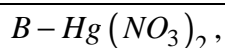
На початку завдання наведено гравюру XVII ст. «Вовк, який пожирає царя». Вона алегорично ілюструє властивості крапель з блиском срібла, але рідких, як вода.

1.2 Напишіть, про які два метали йдеться на цій гравюрі? **Вкажіть**, які 2 властивості одного з металів вона ілюструє?

Два метали, про які йде мова – ртуть та золото. На гравюрі йде мова про властивість ртуті розчиняти інші метали з утворенням амальгам, а також про токсичність ртуті.

При розчиненні речовини **A** у концентрованій нітратній кислоті утворюється розчин речовини **B**, яка може реагувати з речовиною **A** з утворенням речовини **C**. Речовина **C** під дією лугу утворює речовини **A** та **D**, причому остання має червоний або жовтий колір. Речовину **D** також можна отримати з речовини **B** в одну стадію.

1.3 Визначте формули речовин **B–D**, **наведіть** всі рівняння реакцій, про які йдеться, якщо відомо, що речовини **B** та **C** мають однаковий якісний, але різний кількісний склад.



Речовина **A** зараз знаходить широке використання в побуті.

1.4 Наведіть два приклади використання речовини **A**. **Напишіть**, яка фізична властивість є причиною небезпечності **A**?

Ртуть використовується в термометрах, манометрах, ртутних та люмінесцентних лампах. Вони є безпечними, оскільки немає прямого контакту людини з ртуттю. Токсичність ртуті обумовлена її леткістю.

Задача 2. Єгипетський синій

Протягом багатьох століть жителі Стародавнього Єгипту використовували синій пігмент, що у XIX сторіччі здобув назву «єгипетський синій». Цей пігмент вважається одним із перших в історії *синтетичних* (тобто, штучних) пігментів. Він використовувався давніми єгиптянами для фарбування різноманітних предметів побуту, для розпису стін та гробниць. На жаль, зі зникненням стародавньої єгипетської цивілізації зникла і методика виробництва єгипетського синього. У рукописах Римської імперії, датованих I ст. до н. е., залишились лише згадки про одержання цього барвника. На початку XIX ст. учені, у тому числі сер Гемфрі Деві, зацікавились виробництвом синього пігменту і провели цілу низку досліджень. Було встановлено брутто-формулу пігменту, яка може бути подана як комбінація трьох оксидів – **X**, **Y** та **Z**.



Для одержання 10 г єгипетського синього необхідно приготувати стехіометричну суміш твердих речовин (2,94 г солі **A**, 2,66 г солі **B** і 6,38 г оксиду **Z**) та нагріти її до 900°C. У результаті реакції, окрім пігменту, утворюється також суміш газів **C** і **D** ($M_{\text{середня}} = 37,51$ г/моль, причому $M_{\text{C}} > M_{\text{D}}$), яка може поглинатися водним розчином лугу.

2.1 Напишіть, хто такий Гемфрі Деві та чим він відомий у хімічному суспільстві.

Гемфрі Деві – видатний англійський хімік та винахідник. Він відкрив такі елементи, як Натрій, Калій, Кальцій, Магній, Барій, Бор, а також першим указав на елементарну природу хлору та йоду.

2.2 Визначте якісний та кількісний (у об'ємних %) склад суміші речовин **C** і **D**, враховуючи, що:

– при пропусканні суміші газів **C** і **D** через трубку, заповнену сухим CaCl_2 , об'єм газової фази зменшується в 1,333 рази;

– солі **A** і **B** – відомі мінерали, що є карбонатами.

Оскільки солі **A** і **B** – карбонати, можна припустити, що одним з газів є CO_2 . Також, враховуючи, що об'єм газової суміші зменшується при її пропусканні через хлоркальцієву трубку, другий компонент суміші – H_2O . Отже, **C** – CO_2 , **D** – H_2O .

$$\frac{V(\text{C})+V(\text{D})}{V(\text{C})} = 1,33 \Rightarrow 1,33V(\text{C}) = V(\text{C}) + V(\text{D}) \Rightarrow V(\text{D}) = 0,333V(\text{C}); \frac{V(\text{C})}{V(\text{D})} = 3,$$

$$\varphi(\text{C}) = \frac{3}{4} = 0,75 \text{ (75\%)}; \varphi(\text{D}) = \frac{1}{4} = 0,25 \text{ (25\%)}$$

Якщо не очевидно, що **D** – H_2O , молярну масу **D** можна розрахувати через вираз для середньої молярної маси газової суміші:

$$M_{\text{сер}} = \varphi(\text{D}) \times M(\text{D}) + \varphi(\text{C}) \times M(\text{C}) = 37,51; M_{\text{сер}} = 0,25 \times M(\text{D}) + 0,75 \times M(\text{CO}_2) = 37,51;$$

$$M(\text{D}) = 18,01 \text{ г/моль. } \mathbf{D} - \text{H}_2\text{O}.$$

2.3 Визначте формули речовин **A**, **B**, **X**, **Y**, **Z**, якщо:

– при прожарюванні сухої солі **A** утворюється еквімолярна суміш газів **C** і **D** та чорний оксид **X**, при розчиненні якого у розведених сульфатній кислоті утворюється розчин блакитного кольору;

– при нагріванні 26,62 г солі **B** утворюється оксид **Y** та 5,959 л (н. у.) газу **C**;

– формульна одиниця оксиду **Z** складається з трьох атомів, для яких загальна кількість протонів – 30. $M(\text{Z}) < 61$ г/моль.

Кольори оксиду **X** та розчину сульфату вказують на те, що метал у оксиді – Купрум. Отже, **X** – CuO .

Оскільки сіль **A** – карбонат, а при її розкладі утворюються CO_2 і H_2O , робимо висновок, що **A** – кисла або основна сіль. Для міді відомі декілька основних карбонатів, проте лише $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ дає під час розкладу еквімолярну суміш водяної пари та вуглекислого газу:



Отже, **A** – $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

Оскільки під час розкладу **B** утворюються лише оксид **Y** та CO_2 , сіль **B** – середній карбонат. Припускаючи, що кількість CO_2 дорівнює кількості солі, знаходимо молярну масу катіону (Cat):

$$n(\text{CO}_2) = V/V_m = 5,959/22,4 = 0,266 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{Cat}_n\text{CO}_3) = 0,266 \text{ моль}; M(\text{B}) = m/n = 26,62/0,266 = 100,08 \text{ (г/моль)}.$$

$M(\text{Cat}) = M(\text{B}) - M(\text{CO}_3) = 100,08 - 60,01 = 40,07$ (г/моль), що близько до атомної маси Кальцію.

Звідси робимо висновок, що сіль **B** – CaCO_3 . Отже, **Y** – CaO .

Якщо у формульній одиниці оксиду **Z** міститься 3 атоми, загальна формула цієї сполуки – E_2O або EO_2 . Кількість протонів у Оксигену – 8. Для формули E_2O кількість протонів у E дорівнює: $2x + 8 = 30$; $x = 11$.

Оскільки протонне число відповідає порядковому номеру елемента у Періодичній системі, можлива формула оксиду **Z** – Na_2O .

Для загальної формули EO_2 маємо:

$$x + 16 = 30; x = 14.$$

Інший варіант для **Z** – SiO₂. Враховуючи, що M(Na₂O) = 61,98 г/моль, а M(SiO₂) = 60,09 г/моль, визначаємо, що **Z** – SiO₂.

2.4 Запишіть назви мінералів, що відповідають за хімічним складом сполукам **A**, **B** і **Z**.

Cu₂CO₃(OH)₂ – малахіт, CaCO₃ – вапняк (також мармур), SiO₂ – кварц.

2.5 Розрахуйте бруто-формулу єгипетського синього і виразіть її як комбінацію трьох оксидів.

Формулу єгипетського синього можна подати у наступному вигляді: xCuO·yCaO·zSiO₂.

$$x : y : z = n(\text{CuO}) : n(\text{CaO}) : n(\text{SiO}_2) = 2n(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) : n(\text{CaCO}_3) : n(\text{SiO}_2) =$$

$$= 2 \times \frac{2,94}{221,11} : \frac{2,66}{100,09} : \frac{6,38}{60,09} = 0,0266 : 0,0266 : 0,106 = 1 : 1 : 4.$$

Отже, єгипетський синій має наступну формулу: CuO·CaO·4SiO₂ або CaCuSi₄O₁₀.

Задача 3. Філософська сіль

Сіль **X** знали ще древні єгиптяни. Згідно однієї з легенд, назва цієї речовини пов'язана із давньоєгипетським богом сонця Амоном, жерці якого в другому тисячолітті до н. е. навчилися отримувати з верблюжого гною безбарвні кристали **X**. В середні віки алхіміки використовували інший негігієнічний спосіб отримання **X**: вони випарювали людську сечу, причому, на їхню думку, годилася не будь-яка сеча, а взята тільки у юнаків. У наш час кожен справжній хімік знає про сіль **X**.

Одним з незвичайних методів отримання **X** є реакція газів (за н. у.) **A** і **B**, взятих у стехіометричному співвідношенні та нагрітих до високої температури. Під час реакції утворюється трикомпонентна газова суміш, що складається з **A**, **C** і **D**. При температурі нижче 340°C об'єм суміші зменшується в 13 разів, а в газовій фазі залишається чиста речовина **D**.

3.1 Визначте речовини **A**, **B**, **C**, **D** і **X**, якщо при 400°C та нормальному атмосферному тиску густина трикомпонентної газової суміші дорівнює 0,4860 г/л, до складу всіх речовин входять тільки неметалічні елементи, гази **B** та **D** – прості речовини, а вміст деякого елемента у сполуці **X** складає 26,19 %. **Запишіть** рівняння реакцій, що відбуваються.

Оскільки усі гази містять лише неметалічні елементи, а при взаємодії **A** і **C** утворюється сіль **X**, то можна припустити, що це – сіль амонію. Серед газоподібних кислот, які можуть взаємодіяти з аміаком: галогеноводні (HF, HCl, HBr, HI), HCN, H₂S, NH₃. Враховуючи термічну нестійкість двох останніх кислот, а також те, що **X** отримували з людської сечі (відповідно, флуорид-, ціанід- або азид-іонів у складі **X** точно бути не може), найбільш вірогідним варіантом солі **X** є хлорид амонію. Підтвердженням є масова частка нітрогену в хлориді амонію.

Тоді трикомпонентна газова суміш має складатися з аміаку, хлороводню і газу **D**. Оскільки при взаємодії аміаку і HCl об'єм газової фази зменшується у 13 разів, можна розрахувати співвідношення газів **A**, **C** і **D** у суміші.

Нехай об'єм суміші дорівнює 26 л. Після утворення NH₄Cl об'єм складає 26/13 = 2 (л), що відповідає об'єму газу **D**. Оскільки аміак і хлороводень реагують у співвідношенні 1:1, їх об'єми дорівнюють по (26 – 2)/2 = 12 (л). Мольні долі газів дорівнюють:

$$\chi(\text{A}) = 12/26 = 6/13,$$

$$\chi(\text{C}) = 12/26 = 6/13,$$

$$\chi(\text{D}) = 2/26 = 1/13.$$

Середню молярну масу суміші розраховуємо з рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$M_{\text{cp}} = (mRT)/PV = (0,4860 \times 0,08205 \times 673,15)/(1 \times 1) = 26,843 \text{ (г/моль)}.$$

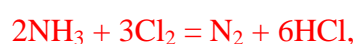
Розраховуємо молярну масу **D** з виразу:

$$M_{\text{cp}} = M(\text{A}) \times \chi(\text{A}) + M(\text{C}) \times \chi(\text{C}) + M(\text{D}) \times \chi(\text{D}) = (17,034 \times 6 + 36,458 \times 6 + M(\text{D}) \times 1)/13 = 26,843 \text{ (г/моль)}.$$

$M(\text{D}) = 28,01$ г/моль. Таким чином, **D** – азот.

Азот і NH_4Cl утворюються при реакції аміаку і хлору. Тому:

A – NH_3 , **B** – Cl_2 , **C** – HCl , **D** – N_2 , **X** – NH_4Cl .



3.2 Напишіть рівняння реакцій **X** з хлором, гідроксидом Натрію, оксидом Купруму (II), магнієм, нітритом Калію. Вкажіть умови, за яких перебігають дані реакції.

$\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{Cl}_2 = \text{NCl}_3 + 4\text{HCl}$ (пропускання хлору крізь насичений розчин NH_4Cl при нагріванні),

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (взаємодія розчинів за кімнатної температури),

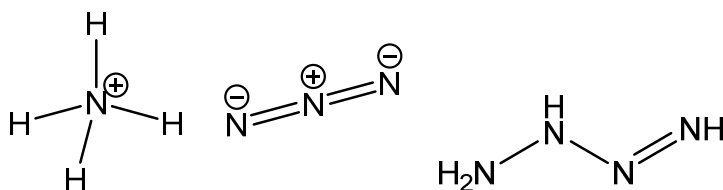
$2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{CuO} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2 + \text{Cu}$ (реакція між твердими речовинами за температури вище 300°C),

$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NH}_3$ (реакція магнію з насиченим розчином NH_4Cl при нагріванні),

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_2 = \text{N}_2 + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (кип'ятіння насичених розчинів солей).

3.3 Сіль **Y** має в своєму складі той же катіон, що і **X**. Цікаво, що **Y** є бінарною сполукою. Напишіть формулу та назву **Y**. Наведіть структурну формулу **Y**. Наведіть структурну формулу будь-якого ізомеру **Y** (речовини з тією ж молекулярною формулою).

Y – NH_4N_3 , азид амонію (N_4H_4).



Задача 4. Якісний аналіз

Якісний аналіз полягає у встановленні складу суміші речовин шляхом проведення певних реакцій. Запропонована вам задача полягає у тому, щоб на основі даних якісного аналізу суміші солей встановити, які солі однозначно присутні (**П**), відсутні (**В**), або ж їх вміст неможливо встановити (**Н**). Наприклад, **суміш 1** може містити Na_2CO_3 , KNO_3 , CaCl_2 . **Суміш 1** повністю розчиняється у воді, а при додаванні розчину HCl спостерігається утворення бульбашок газу.

4.1 Визначте, які компоненти присутні у суміші, які відсутні, а які неможливо встановити? Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.

Na ₂ CO ₃	KNO ₃	CaCl ₂
П	Н	В

Утворення CO₂ однозначно вказує на присутність Na₂CO₃:



Повна розчинність **суміші 1** вказує на відсутність CaCl₂ (не утворюється осад CaCO₃).

Встановити, чи міститься у суміші KNO₃, за проведеними експериментами неможливо.

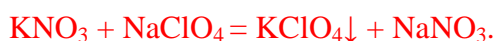
4.2 Запропонуйте додаткові тести, які допомогли підтвердити однозначно присутність компоненту (компонентів) у суміші. **Наведіть** рівняння реакцій.

Присутність KNO₃ можна визначити тестами на нітрат-аніон або іон калію.

Нітрат-аніон можна визначити, додавши до твердої суміші надлишок концентрованої H₂SO₄, випарувати воду та CO₂, а потім нагріти. Внаслідок розкладу HNO₃ буде виділятися бура пара NO₂:



Іон калію можна визначити за випадінням дрібнокристалічного осаду KClO₄:

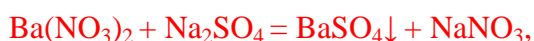
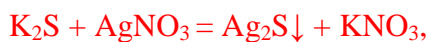


Наступна **суміш 2**, можливо, містить такі солі: NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NaNO₃, K₂S, Ba(NO₃)₂. Зразок повністю розчинили у воді, а утворений розчин розділили на три частини. Додавання AgNO₃ до першої частини призводить до утворення чорного осаду, нерозчинного у концентрованому розчині аміаку. Нагрівання другої частини з NaOH призводить до утворення газу, що забарвлює лакмусовий папірець у блакитний колір. Третя частина дає білий осад при додаванні Na₂SO₄.

4.3 Визначте, які компоненти **П**, **В** або **Н**? **Підтвердіть** свій вибір хімічними реакціями.

NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaNO ₃	K ₂ S	Ba(NO ₃) ₂
П	В	Н	П	П

Чорний осад ідентифікується як Ag₂S (присутність K₂S). Однозначно присутній Ba(NO₃)₂ (утворення білого осаду з Na₂SO₄). Тобто, (NH₄)₂SO₄ відсутній. Але тест з лугом вказує на присутність амонієвих солей, тобто, присутній NH₄NO₃. Присутність NaNO₃ неможливо встановити.



Задача 5. Магічні ядра

Всім вам добре відома оболонкова модель атома. Це вивчається ще на початку шкільного курсу хімії. Та от про що у шкільних підручниках не пишуть, так це про оболонкову модель атомного ядра. Його подають часто як сукупність нейтронів і протонів, не вдаючись у тонкощі.

Нуклони у ядрі, згідно з цією моделлю, знаходяться у певному квантовому стані і теж формують свого роду «нуклонні оболонки». До того ж, у протонів «своя» оболонка, а у нейтронів – «своя», і ці оболонки існують окремо одна від одної. Ядра, що мають заповнену оболонку, вирізняються з-поміж інших своєю стійкістю. Зазначимо, що елементи з такими

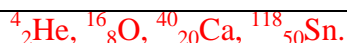
ядра можуть бути радіоактивними, але у порівнянні з сусідніми вони помітно стійкіші. Ядра такого типу називаються «магічними» (одна з оболонок заповнена) та «двічі магічними» (обидві оболонки заповнені). Заповнена оболонка містить кількість нуклонів, що дорівнює магічному числу.

Набори магічних чисел:

– для протонів: 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126, 164;

– для нейтронів: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184, 196, 228, 272, 318.

5.1 Наведіть 4 відомих вам стабільних «магічних» чи «двічі магічних» ядра.



5.2 Напишіть, який з ізотопів Плюмбуму, на Вашу думку, є найстійкішим?

Ядро атома Плюмбуму вже має заповнену протонну оболонку (82 протони). Тому, очевидно, найстійкішим буде той ізотоп, у якого заповнена також і нейтронна оболонка. Єдиний можливий адекватний варіант – ${}^{208}_{82}\text{Pb}$. До того ж, він є кінцевим продуктом одного з природних радіоактивних рядів.

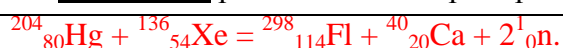
30 травня 2012 року було затверджено назву «Флеровій» (Fl) для одного з трансуранових елементів. Це перший трансурановий елемент, що має «магічну» кількість протонів.

5.3 Визначте, який порядковий номер цього елемента? **Вкажіть**, в якій підгрупі Періодичної системи він має знаходитися?

Очевидно, що у ядрі атома цього елемента 114 протонів. Тому це – 114-й елемент Періодичної системи. Він має знаходитися у 14-й групі таблиці Д.І.Менделєєва. Раніше цей елемент навіть неофіційно називали ека-свинцем.

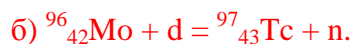
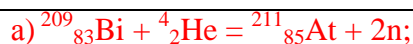
У Флеровія гіпотетично має існувати «двічі магічний» ізотоп, нуклонне число якого не перевищує 300. Період його напіврозпаду теоретично має складати 10–11 хв. Можливою реакцією його добування є взаємодія ядер Меркурію-204 та Ксенону-136. Окрім потрібного ізотопу Флеровію, мають утворюватись ядра «двічі магічного» кальцію та нейтрони.

5.4 Напишіть рівняння цієї ядерної реакції.



Інші варіанти виключені. Варіант з Кальцієм-48 принципово неможливий. Варіант з Флеровієм-240 теж неможливий через значну нейтронодефіцитність цього ядра та нереалістично велику кількість нейтронів, що виділялися б у цьому синтезі.

5.5 Напишіть рівняння реакцій синтезу: а) Астату-211 з Вісмуту-209 та альфа-частинок; б) Технецію-97 з Молібдену-96 та ядер дейтерію.



Задача 6. «Прості речовини»

*Усе має бути викладено настільки просто,
наскільки це можливо, але не простіше.*

Альберт Ейнштейн

Деякий метал **A** масою 1,344 г повністю прореагував з газом **B** (проста речовина, густина за повітрям 0,138) з утворенням речовини **C**. Сполука **C** при 500°C згоряє в газі **D** (проста речовина за н. у.), утворюючи при охолодженні до н. у. бінарну тверду речовину **E** масою 2,248 г та безбарвний газ **F** (тип гібридизації центрального атому у молекулі **F** становить sp^3 , густина за повітрям 0,69). Газ **D** може бути отриманий з речовини **E'** під час її вибухонебезпечного розкладу.

6.1 Визначте зашифровані речовини, якщо речовини **E** та **E'** мають однаковий якісний склад, а масова частка металу в **E'** становить менше 15%.

Газ **B** – проста речовина з молекулярною масою 4,0 г/моль. Це не може бути гелій. Тому єдиний можливий варіант – важкий водень D_2 . Взаємодія металу з D_2 призводить до утворення дейтериду **C**, який потім при згорянні утворює дві речовини. Молекулярна маса газу (за н. у.) **F** становить 20,0 г/моль, центральний атом sp^3 -гібридизований. **F** – ND_3 (D_2O та DF є рідинами за н.у., CD_4 також не підходить, оскільки **D** – проста речовина за н. у.).

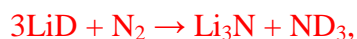
Визначимо **A**:

$3M \rightarrow M_3N$, де **M** – деякий одновалентний метал (еквівалент).

$1,344 \text{ г} / 3M(M) = 2,248 \text{ г} / (3M(M) + 14,01)$, звідки $M(M) = 6,94 \text{ г/моль (Li)}$.

A	B	C	D	E	E'	F
Li	D_2	LiD	N_2	Li_3N	LiN_3	ND_3

6.2 Наведіть рівняння згаданих реакцій.



6.3 Укажіть, для чого використовуються: речовини **A**, **B** та **D** або їхні сполуки?

Літій (**A**) – хімічний поглинач залишків азоту; компонент вогнетривких матеріалів; компонент відновників типу $LiAlH_4$; теплоносій в атомній енергетиці; джерело Тритію; виробництво літій-іонних акумуляторів та лікарських препаратів.

Сполуки дейтерію (**B**) використовуються в атомній енергетиці як сповільнювачі нейтронів. Дейтерій є необхідним компонентом для здійснення термоядерного синтезу. Деякі спектральні лампи містять дейтерій. Заміну Протію на Дейтерій часто використовують у наукових дослідженнях.

Азот (**D**) використовується для створення інертної атмосфери (у лабораторії, при зберіганні фруктів), для синтезу аміаку у промисловості. Рідкий азот – найуживаніший охолоджувач у криогенній техніці.

8 клас (експериментальний тур)

Завдання 1. Визначення невідомого металу.

Мета завдання: визначення невідомого металу за об'ємом водню, який виділяється при реакції відомої маси металу з кислотою.

Прилад для проведення досліду зображений на рис.1.

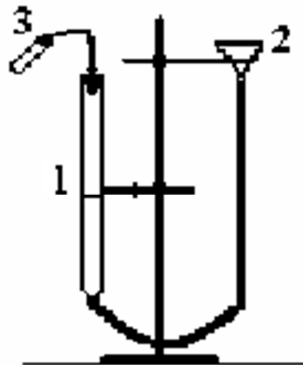


Рис. 1. Прилад для визначення об'єму газу:

- 1 – бюретка,
- 2 – лійка,
- 3 – реакційна пробірка.

Ознайомтеся з приладом. **Перевірте** його на герметичність, для чого щільно **приєднайте** порожню реакційну пробірку до бюретки та **пересуньте** лійку догори та донизу. При цьому рівень води у бюретці не повинен видимо змінюватись. **Герметичність приладу – запорука успіху досліду!**

1.1 Отримайте у викладача наважку металу відомої маси, **зазначте** її у таблиці (п. 1.4).

1.2 Налийте у реакційну пробірку 1–2 мл 10 %-го розчину хлоридної кислоти. **Протріть** фільтрувальним папером внутрішню стінку верхньої частини пробірки.

Закріпіть пробірку в штативі під нахилом. **Покладіть** на суху стінку нахиленої пробірки виданий шматочок (шматочки) металу.

Обережно! Метал не повинний упасти в кислоту! Якщо це сталося, **взьміть** у лаборанта нову наважку металу, **вилійте** вміст пробірки та почніть роботу з п. 1.2. **Увага!** Кількість таких спроб може бути не більше двох.

Обережно **приєднайте** пробірку до приладу. Переміщуючи лійку догори або донизу за допомогою кільця, **вирівняйте** рівні води у ній та у бюретці. **Відзначте** рівень води у бюретці.

Нахиліть обережно прилад так, щоби зразок металу впав у кислоту. **Дочекайтесь**, поки весь метал розчиниться. Переміщуючи лійку донизу, **вирівняйте** рівні води у ній та у бюретці. **Відзначте** рівень води у бюретці та різницю об'ємів.

1.3 Запишіть у загальному вигляді реакцію металу з хлоридною кислотою.

1.4 Виміряйте об'єм водню (у мл), який виділився. Для цього **зафіксуйте** покази термометра, барометра та зміну об'єму у бюретці під час досліду. **Знайдіть** у таблиці тиск насиченої водяної пари $P(\text{H}_2\text{O})$ за даної температури. **Розрахуйте** парціальний тиск чистого водню, що виділився: $P(\text{газу}) = P(\text{атм.}) - P(\text{H}_2\text{O})$. **Розрахуйте** об'єм чистого водню, що виділився.

Усі виміри та результати розрахунків **запишіть** у таблицю:

$m(\text{Me}), \text{г}$	Різниця об'ємів, $\Delta V, \text{мл}$	$t^\circ, \text{°C}$	$P(\text{атм.}), \text{кПа}$	$P(\text{H}_2\text{O}), \text{кПа}$	$P(\text{газу}), \text{кПа}$	$V(\text{водню}), \text{мл}$

1.5 Розрахуйте молярну масу виданого Вам металу. **Визначте**, що це може бути за метал?

Може статися, що молярна маса металу визначена не зовсім точно. Для того, щоб отримати додаткові дані про метал, можна провести додатковий дослід.

1.6 Додайте до отриманого розчину хлориду металу 1–2 мл 10 %-го розчину лугу. **Відзначте**, що спостерігається, **наведіть** рівняння реакції. **Запишіть**, про наявність катіонів якого металу це свідчить?

1.7 Запишіть щонайменше одну реакцію сполуки визначеного металу в іншому ступені окиснення, ніж у тих, що згадані в завданні.

1.8 Отримайте у викладача наважку марганцю невідомої маси. **Налийте** у реакційну пробірку 1–2 мл 10 %-го розчину хлоридної кислоти. **Протріть** фільтрувальним папером внутрішню стінку верхньої частини пробірки.

Покладіть на суху стінку нахиленої пробірки виданий шматочок (шматочки) металу.

Увага! Метал не повинний упасти в кислоту! Якщо це сталось, Ви **НЕ матимете** змоги повторити цей дослід!

Обережно **приєднайте** пробірку до приладу. Переміщуючи лійку догори або донизу за допомогою кільця, **вирівняйте** рівні води у ній та у бюретці. **Відзначте** рівень води у бюретці.

Нахиліть обережно прилад так, щоби зразок металу впав у кислоту. **Дочекайтесь**, поки весь метал розчиниться. Переміщуючи лійку донизу, **вирівняйте** рівні води у ній та у бюретці. **Відзначте** рівень води у бюретці та різницю об'ємів.

1.9 Розрахуйте об'єм водню (у мл), який виділився. Для цього **зафіксуйте** покази термометра, барометра та зміну об'єму у бюретці під час досліду. **Знайдіть** у таблиці тиск насиченої водяної пари $P(\text{H}_2\text{O})$ за даної температури. **Розрахуйте** парціальний тиск чистого водню, що виділився: $P(\text{водню}) = P(\text{атм.}) - P(\text{H}_2\text{O})$. **Розрахуйте** об'єм чистого водню, що виділився.

Усі виміри та результати розрахунків **запишіть** у таблицю:

Різниця об'ємів, ΔV , мл	t° , $^\circ\text{C}$	$P(\text{атм.})$, кПа	$P(\text{H}_2\text{O})$, кПа	$P(\text{газу})$, кПа	$V(\text{водню})$, мл.

1.10 Запишіть реакцію марганцю з хлоридною кислотою.

1.11 Розрахуйте масу виданого Вам зразку марганцю з точністю до 0,0001 г.

Завдання 2. Якісний аналіз

Мета завдання: якісне визначення сумішей неорганічних речовин, які знаходяться у трьох різних сумішах, без застосування інших хімічних реагентів.

У кожній з трьох пробірок були змішані водні розчини (приблизно рівних молярних концентрацій) **двох** з таких речовин: H_2SO_4 , HCl , NaOH , K_2CO_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, причому жодна речовина не була узята двічі та в жодній з пробірок не відбувалися хімічні реакції.

2.1 Запишіть 3 пари хімічних речовин, розчини яких були змішані.

2.2 Шляхом зливання розчинів **визначте**, суміші яких саме пар речовин знаходяться у кожній з пронумерованих пробірок. *Зауважте, що порядок зливання розчинів може впливати на явища, які спостерігаються.* **Запишіть**, розчини з яких пробірок ви змішували, **відзначте**, в якій послідовності, та **вказіть**, що спостерігалось. **Запишіть** рівняння реакцій, які дали Вам змогу дійти до певного висновку. *Наприклад: пробу з пробірки №7 по краплинах долили до вмісту пробірки №8. При цьому спочатку випав зелений осад, після чого виділився жовто-зелений газ, що зумовлено такими реакціями:*

Пробірка № 1: _____ , _____ .

Пробірка № 2: _____ , _____ .

Пробірка № 3: _____ , _____ .

9 клас. 1 тур.

Задача 1. Аналіз сплаву.

В аналітичну лабораторію потрапила деталь масою 5,00 г, виготовлена зі сплаву двох розповсюджених металів **A** та **B**. Виявилось, що при розчиненні цієї деталі в надлишку хлоридної кислоти за стандартних умов виділилось 0,752 л безбарвного газу **C** та утворився нерозчинний залишок масою 3,00 г. Цей осад відфільтрували, фільтрат зберегли (фільтрат **X**), а залишок, що не розчинився, промили дистильованою водою та повністю розчинили у надлишку концентрованої нітратної кислоти. При цьому виділився бурий газ **D**, об'єм якого за нормальних умов становить 2,10 л.

1.1. Розшифруйте речовини **A**, **B**, **C** та **D**.

За умовою задачі один із металів (нехай буде метал **A**) розчинився у реакції із **HCl**:

$$\text{Me} + n \text{HCl} = \text{MeCl}_n + n/2 \text{H}_2.$$

Безбарвний газ **C** - H_2 , встановимо кількість його речовини:

$$pV = \nu RT \Rightarrow \nu = \frac{pV}{RT}, \nu_{\text{H}_2} = \frac{101,325 \times 0,752}{8,314 \times 298} = 0,0308 \text{ моль.}$$

Маса металу становить $5,00 - 3,00 = 2,00$ г.

Виходячи з рівняння реакції $\nu_{\text{Me}} = \frac{2\nu_{\text{H}_2}}{n}$, тоді $M_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}}}{\nu_{\text{Me}}} = \frac{nm_{\text{Me}}}{2\nu_{\text{H}_2}}$:

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
M_{Me}	32,5	65	97,5	130	162,5	195	227,5	260
<i>Me</i>	-	Zn	Tc	-	(Dy)	(Pt)	(Ac)	(Lr)

Оскільки, деталь виготовлено зі сплаву двох розповсюджених металів **A** та **B**, то метал **A** – Zn. Всі інші варіанти не відповідають умові задачі та не мають таких валентних можливостей.

Бурий газ **D**, який виділився під час взаємодії із концентрованою нітратною кислотою – це NO_2 :



Встановимо кількість його речовини:

$$\nu_{\text{NO}_2} = \frac{V}{V_m} = \frac{2,10}{22,4} = 0,0938 \text{ моль.}$$

Маса металу **B** – це маса нерозчинного залишку (3,00 г). Оскільки за рівнянням реакції

$$\nu_{\text{Me}} = \frac{\nu_{\text{NO}_2}}{m}, \text{ тоді } M_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}}}{\nu_{\text{Me}}} = \frac{m \times m_{\text{Me}}}{\nu_{\text{NO}_2}} :$$

<i>m</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
M_{Me}	32	64	96	128	160	192	224	256
<i>Me</i>	(S)	Cu	Mo	Te	(Tb)	Ir	-	-

Оскільки, деталь виготовлено зі сплаву двох розповсюджених металів **A** та **B**, то метал **B** – Cu.

A =	B =	C =	D =
------------	------------	------------	------------

1.2. Визначте масові частки металів **A** та **B** у сплаві. Яку назву має цей сплав?

Масові частки металів **A** та **B** у сплав становлять:

$$m(\text{Zn}) = 2,00 \text{ г, тому } w_{\text{Zn}} = \frac{2}{5} 100\% = 40\% \text{ та } w_{\text{Cu}} = 60\% .$$

Цей сплав називається латунь.

$\omega(A) =$

%

$\omega(B) =$

%

Назва сплаву:

1.3. За яких умов можна розчинити метал **B** у хлоридній кислоті?

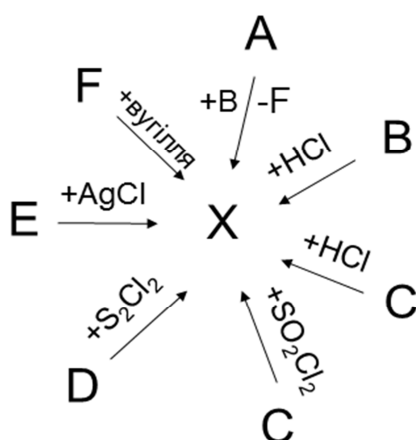
У присутності окисника:



За умови утворення малорозчинних або комплексних сполук, що призводить до зниження потенціалів Cu^{2+}/Cu та Cu^+/Cu і збільшення відновлювальної активності металу. Чим менше значення добутку розчинності солі і вище константа стійкості комплексу, тим істотніше зниження потенціалу Cu^+/Cu :



Задача 2. Сім чудесних методів отримання **X**

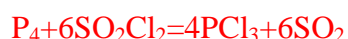
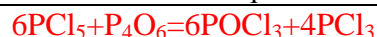


Бінарна сполука **X** містить 77,45 % одного з елементів. З 15,35 г **F** (за реакцією з вугіллям) можна отримати 13,75 г **X**. Для отримання такої ж кількості **X** потрібно використати 31,275 г **A** або 42,75 г **E** за наведеними на схемі реакціями. Сполуку **D** отримують за реакцією **G** (якісний склад такий ж, які у **B**) та CaO . Відомо, що $M(C)=0,6263 \cdot M(D)$.

2.1. Встановіть невідомі речовини, якщо **E** містить два типи ковалентних зв'язків.

A – PCl_5	B – P_4O_6 (або P_2O_3)	C – P_4	D – $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	E – P_2I_4 ,	F – POCl_3	G – P_4O_{10} (або P_2O_5)	X – PCl_3
---------------------------	--	-------------------------	---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	---	---------------------------

2.2. Запишіть рівняння семи методів отримання **X**, наведених в умові задачі.



2.3. Зобразіть будову молекул **X**, **A**, **F**. Вкажіть гібридизацію центрального атома у кожному випадку.

X	A	F
sp ³ – тригональна піраміда	sp ³ d тригональна біпіраміда	sp ³ – тригональна піраміда

Задача 3. Гази

Газ **A** об'ємом 0,448 л (н.у.) при взаємодії з 2,12 г твердої речовини **X** утворює тверду речовину **Y** масою 1,68 г та суміш двох газів (**B** та **C**) об'ємом 0,672 л (н.у.). При пропусканні цієї газової суміші через розчин речовини **Z** поглинається 0,448 л газу. Якщо дане поглинання б пройшло наполовину, то густина газової суміші на виході зменшилась в порівнянні з вихідною та була б рівною густині газу **A**.

Відомо, що газ **A** утворюється при електролізі розплаву речовини **Y**.

3.1. Визначте зашифровані речовини **A-C**, **X-Z**, напишіть рівняння реакцій.

Почнемо розглядати задачу з газів **B** та **C**.

$\nu(B + C) = \frac{V}{V_M} = \frac{0,672}{22,4} = 0,03 \text{ моль}$. Один з цих газів поглинається розчином **Z**, тоді його

кількість $\nu = \frac{V}{V_M} = \frac{0,448}{22,4} = 0,02 \text{ моль}$, тоді другого газу $\nu = 0,01 \text{ моль}$

При половинному поглинанні поглинулось б 0,01 моль газу та 0,01 б залишилось разом з 0,01 моль іншого газу.

Отже

$$\varphi(B) \cdot M(B) + \varphi(C) \cdot M(C) = M(A) \Rightarrow \backslash$$

$$\frac{M_B + M_C}{2} = M_A$$

$$\nu_A = \frac{V}{V_M} = \frac{0,448}{22,4} = 0,02 \text{ моль}$$

Згідно закону збереження маси

$$m_X + m_A = m_Y + m_B + m_C \Rightarrow$$

$$2,12 + 0,02 \cdot \left(\frac{M_B + M_C}{2}\right) = 1,68 + 0,02 \cdot M_B + 0,01 \cdot M_C \Rightarrow$$

$$2,12 + 0,01 \cdot (M_B + M_C) = 1,68 + 0,02 \cdot M_B + 0,01 \cdot M_C \Rightarrow$$

$$0,01 \cdot M_B = 0,44$$

$$M(B) = 44 \text{ г / моль}$$

Отже газ **B** може бути або CO₂ або N₂O

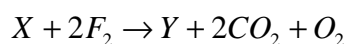
Оскільки густина суміші зменшується за рахунок розчинення частки CO₂, тоді молекулярна маса газу **C** менша за 44 г/моль, а отже і молекулярна маса газу **A** також

менша за 44 г/моль, оскільки $\frac{44 + M_C}{2} = M_A$. Судячи з процесу електролізу газ має бути

галогеном, а **Y** – галогенідом металу. Є лише один галоген з M меншою за 44 г/моль – це

F₂ тоді газ **С** має молекулярну масу 32 г/моль, тобто це кисень O₂. газ **В** - CO₂

Отже ми маємо наступний процес:



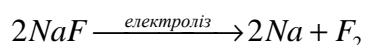
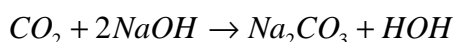
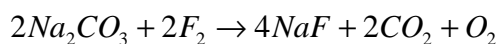
Оскільки увесь фтор в речовині **Y** і його маса $0,02 \cdot 38 = 0,76$ г, то маса металу в **Y** дорівнює $1,68 - 0,76 = 0,92$ г

$$\text{Тоді } n(\text{Me}) : n(\text{F}) = \frac{m(\text{Me})}{M(\text{Me})} : \frac{m(\text{F})}{M(\text{F})} = \frac{0,92}{x} : \frac{0,76}{19} = 1 : n$$

Де n-ступінь окиснення металу.

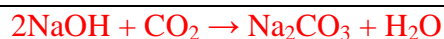
Маємо: $M(\text{Me}) = 23 \cdot n$ г/моль, тобто це Na.

Речовина **Z** – якийсь луг, наприклад натрій гідроксид.



A = F ₂	B = CO ₂	C = O ₂	X = Na ₂ CO ₃	Y = NaF	Z = NaOH

3.3 Проведіть розрахунки поглинання (повне і половинне поглинання) газової суміші (гази **В** та **С**) за умови, що про надлишок розчину речовини **Z** в умові нічого не сказано, і кількість речовини **Z** в розчині дорівнює половині від розрахованої в п. 3.1. **Запишіть** відповідні рівняння реакцій.



Поглинається тільки вуглекислий газ. Розрахуємо який об'єм вуглекислого газу виділився в пункті 3.1

$$V = 0,02 \times 22,4 = 0,448 \text{ л}$$

При половинному поглинанні вуглекислого газу залишилось 0.01 моль

Розрахуємо молярну масу газової суміші після половинного поглинання

$$M_r = 0,5 \times 44 + 0,5 \times 32 = 38 \text{ г/моль}$$

Вона дорівнює молярній масі фтору, отже їх густини теж однакові

Крім того, при половинній недостатці NaOH може утворюватись кислий карбонат



Задача 4. Кольорова рівновага

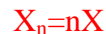
При 298 К у деякій системі встановлюється рівновага між газом **X** та його n - мером **X_n**, який теж є газом. При загальному тиску 1 атм парціальний тиск мономеру **X** складає 0,272 атм. Також відомі наступні фізико-хімічні параметри системи:

	X	X _n
ΔH _f (298K), кДж/моль	33.9	9.7

$\Delta S_f(298K),$ Дж/моль	240	304
--------------------------------	-----	-----

4.1. На основі розрахунків встановіть значення n .

Припустимо, що у системі встановилась рівновага:



Тому K_p може бути виражено через парціальні тиски компонентів:

$$K_p = p(X)^n / p(X_n) = 0.272^n / 0.728$$

З іншого боку термодинамічні параметри реакції пов'язані наступним чином:

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

$$33900n - 9700 - 298 \cdot 240n + 90592 = -8.314 \cdot 298 \cdot n \cdot \ln 0.272 + 8.314 \cdot 298 \cdot \ln 0.728$$

$$80892 - 37620n = 3225.7n - 786$$

$$n = 2$$

4.2. Розрахуйте ΔH , ΔS , ΔG для реакції дисоціації n -меру X_n при 298 К.

$$\Delta H = +58.1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S = +176 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G = +5.65 \text{ кДж/моль}$$

4.3. Яка сполука може бути речовиною X , якщо відомо, що вона може утворюватися в невеликій кількості при пропусканні електричного розряду через повітря?

X – NO_2



Задача 5. Дивна розчинність гідроксидів

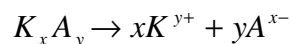
Розчинність малорозчинних сполук у воді можна розрахувати, знаючи їх добуток розчинності. Юний хімік прочитав, що розчинності $Ni(OH)_2$ та $Cr(OH)_3$ становлять відповідно $7,38 \cdot 10^{-4}$ г/л та $6,93 \cdot 10^{-15}$ г/л. Він вирішив це перевірити і знайшов у довіднику значення добутків розчинності: $DP(Ni(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-15}$, $DP(Cr(OH)_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}$.

Для одного з гідроксидів він одразу ж отримав вірний результат, а для другого гідроксиду навіть після 2017 разу перерахунку він одержував один і той же невірний результат - $2,26 \cdot 10^8$ г/л. Тому хімік зробив висновок, що в довіднику була помилка відносно другого гідроксиду.

5.1. Виведіть загальну формулу для розрахунку розчинності (в моль/л) малорозчинної іонної сполуки $K_x A_y$ виходячи з її добутку розчинності (ДР). Вважайте, що комплексні сполуки не утворюються.

Нехай $C_M(K_x A_y) = S$ _ моль / л (який продисоціював)

Тоді записавши йонне рівняння дисоціації сполуки виводимо формулу:



$$[K^{y+}] = S \cdot x, [A^{x-}] = S \cdot y$$

$$DP = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y = (S \cdot x)^x (S \cdot y)^y = S^{(x+y)} \cdot x^x \cdot y^y$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{DP}{x^x \cdot y^y}}$$

5.2. Для якого саме гідроксиду юний хімік отримав невірний результат? Чи дійсно була помилка у довіднику? Поясніть причину та зробіть вірні розрахунки.

Розрахуємо розчинність згідно виведеної нами формули.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$

$$S = \sqrt[3]{\frac{DP}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{4}} = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \text{ а розчинність в (г/л)} - 7,94 \cdot 10^{-6} \cdot M(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 7,94 \cdot 10^{-6} \cdot 93 = 7,38 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

Для цього гідроксиду відповідь правильна.

Для $\text{Cr}(\text{OH})_3$, розраховуємо все аналогічно:

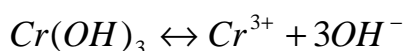
$$S = \sqrt[4]{\frac{DP}{1^2 \cdot 3^3}} = \sqrt[4]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{27}} = 2,198 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л або } 2,198 \cdot 10^{-10} \cdot 103 = 2,26 \cdot 10^{-8} \text{ г/л.}$$

Отже, для $\text{Cr}(\text{OH})_3$ аналогічний розрахунок дає не вірний результат!

Справа в тому, що тут не враховано гідроліз води, який дає свій внесок у концентрацію гідроксид-йонів.

Для першого випадку це не суттєво так як $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 7,94 \cdot 10^{-6} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ і вклад гідроксид йонів з води (який рівний 10^{-7} M) не впливає на загальну концентрацію. Але в випадку хром(III) гідроксиду цей вклад є основним і загальною концентрація $[\text{OH}^-]$ вже не $6,6 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, а 10^{-7} M .

Тому:



$$DP = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \Rightarrow [\text{Cr}^{3+}] = S = \frac{DP}{[\text{OH}^-]^3}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{6,8 \cdot 10^{-38}}{10^{-21}} = 6,8 \cdot 10^{-38} \text{ моль/л} = 103 \text{ г/моль} \cdot 6,8 \cdot 10^{-38} \text{ моль/л} = 6,93 \cdot 10^{-15} \text{ г/л}$$

5.3. Яка частина цього гідроксиду розчинилася б у воді, якщо хімік би захотів згідно даних про розчинність зробити насичений розчин?

Оскільки хімік розрахував розчинність: $2,26 \cdot 10^{-8} \text{ г/л}$, а справжня розчинність $6,93 \cdot 10^{-15} \text{ г/л}$,

тому частина гідроксиду, яка розчиниться складе: $\eta = \frac{6,93 \cdot 10^{-15}}{2,26 \cdot 10^{-8}} \cdot 100\% = 3,07 \cdot 10^{-5}\%$

5.4. Поясніть, чому свіжеосаджені гідроксиди мають ДР, який на декілька порядків вищий, ніж для за відповідних гідроксидів, які зберігалися певний час.

Відбувається "старіння" гідроксидів - полімеризація, часткова дегідратація.

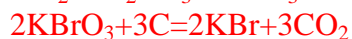
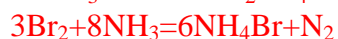
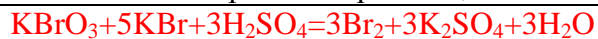
Задача 6. Ви знаєте, що таке "конпропорціювання"?

Сіль **A** ($w(\text{K}) = 23,35\%$, $w(\text{O}) = 28,74\%$) масою 1,67 г реагує з сіллю **B** в присутності сульфатної кислоти з утворенням 4,8 г простої речовини **B**. Додавання розчину амоніаку до **B** призводить до утворення солі **G** та газу **D**. Розчинення **B** у концентрованому розчині **E** при 50°C призводить до утворення **A** та **B**, а з розчину виділяється безбарвний газ **C**. Реакція **A** з простою речовиною **Ж** призводить до утворення **B** та **C**.

6.1. Встановіть невідомі речовини. Відповідь підтвердіть розрахунками

A KBrO ₃	-	B - KBr	B - Br ₂	Г NH ₄ Br	-	Д - N ₂	Е K ₂ CO ₃	-	Є - CO ₂	Ж - C
-------------------------------	---	----------------	----------------------------	--------------------------------	---	---------------------------	--	---	----------------------------	--------------

6.2. Запишіть рівняння реакцій, згаданих в умові задачі



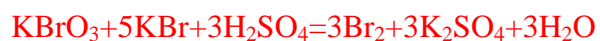
6.3. Що таке диспропорціювання, що таке конпропорціювання?

Обидва терміни описують редокс-перетворення одного і того ж елемента або його іонів.

Диспропорціювання - утворення сполук з різними ступенями окиснення при переносі електрону від атому (або іону) елемента до такого ж атому (іону) цього ж елемента, наприклад:



Конпропорціювання - утворення сполук з однаковими ступенями окиснення при переносі електрону від атому (або іону) елемента до такого ж атому (іону) цього ж елемента, наприклад:



9 клас. 2 тур.

Задача 1. Перетворення з сіркою

Якщо до розчину ціаніду калію додати сірку і кип'ятити, то через деякий час в розчині утвориться нова сполука **A**. При додаванні до 9,7 г **A** нітрату металу **M** випадає осад **B** з $\omega(\text{M})=65,06\%$. При взаємодії **A** з стехіометричною кількістю $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ утворюється осад **D**, при термічному розкладі якого утворюється бінарна сполука ртуті **E**, що містить 13,74% невідомого елемента, газ (за температури проведення досліду) **F** ($\omega(\text{C})=15,8\%$) і тверда речовина **G** ($\omega(\text{C})=39,1\%$). Якщо осад **B** помістити в надлишок Br_2 (в розчині в інертному розчиннику), то випаде 18,8 г світло-жовтого осаду **J** з $w(\text{M})=57,45\%$, який не розчиняється в концентрованих кислотах (не-окисниках), та виділиться газ **K** з густиною за воднем $d_{\text{H}_2} = 58$.

1.1 Розшифруйте речовини, згадані в умові, напишіть рівняння всіх реакцій. При розв'язанні задачі вважайте, що осадки не розчиняються та осадження відбулося повністю.



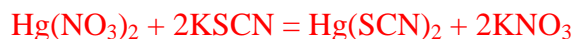
Осад **J** - скоріше за все, бромід металу **M**. Такий бромід жовтуватого кольору, який не розчиняється в концентрованих кислотах - це бромід срібла. **M = Ag** Перевіримо це: $\omega(\text{Ag})=65,06\%$; $\nu(\text{KSCN}) = 0,1$ моль, $\nu(\text{осаду}) = \nu(\text{AgSCN}) = \nu(\text{AgBr}) = 0,1$ моль, $M(\text{AgBr}) = 188$ г/моль.

$M(\text{K})=116$ г/моль; **K** - $(\text{SCN})_2$ (родан)



Отже **B** – AgSCN .

Тоді **D** = $\text{Hg}(\text{SCN})_2$:



Розшифруємо **E**: за законом еквівалентів знайдемо, що **E** = HgS (містить 13,74% S). Тоді **F** = CS_2 , **G** - C_3N_4

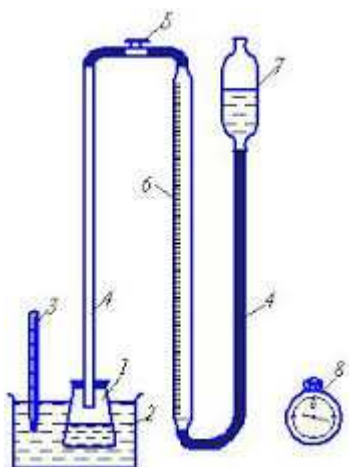


A = KSCN	B = AgSCN	K = $(\text{SCN})_2$	D = $\text{Hg}(\text{SCN})_2$	M = Ag
E = HgS	F = CS_2	G = C_3N_4	J = AgBr	

1.2 Наведіть структурну формулу кислоти, яка містить аніон солі **A**.



Задача 2. Експеримент з перекисом водню



Дослідження розкладу перекису водню проводили з використанням приладу, наведеного на рисунку. В колбу 1 поміщали розчин перекису, який розкладали, газ по трубці 4 переходив в бюретку 6, з'єднану з склянкою 7 (потрібна для компенсації перепаду тиску. Тиск в приладі завжди дорівнює 1 атмосфері). Температура досліду – 20 °С. Як каталізатор додавали 1 мл 0,5 % розчину $K_2Cr_2O_7$.

В першому досліді в колбу помістили 40,0 мл розчину H_2O_2 з концентрацією 0,5 М, додали 1,0 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ і 59 мл води, після чого почали вимірювати об'єм кисню, який виділився.

В другому досліді 80,0 мл розчину H_2O_2 з концентрацією 0,5 М та додали 1,0 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ і 19,0 мл води після чого почали вимірювати об'єм кисню, який виділився.

Третій дослід проводили так, як і другий, але замість 1 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ і 19 мл води додали 2 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ і 18 мл води.

Результати дослідів заносили в таблицю.

Таблиця. Об'єм кисню, що виділився в дослідах, cm^3

№ досліду	Час, сек.				
	5	10	30	60	115
1		14	40	73	120
2	14	28	79	145	240
3				240	

2.1 Визначте порядок реакції розкладу перекису водню.

Перекис розкладається за рівнянням $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

Об'єм кисню пропорційний кількості H_2O_2 , що розклалася.

З порівняння дослідів 1 і 2 видно, що збільшення концентрації перекису водню в 2 рази веде до 2-кратного прискорення реакції. Порядок реакції - перший.

2.2 Оцініть константу швидкості реакції розкладу перекису водню в дослідах з 1 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ методом початкових швидкостей (розрахунки іншими методами також зараховуються).

Метод початкових швидкостей можна застосовувати при малій зміні концентрації. Чим менша зміна концентрації, тим точніше буде значення константи швидкості.

Дослід 1: $c_0(H_2O_2) = 0,2 M$

За 10 секунд виділилося 14 мл кисню, $n(O_2) = [0,014 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}] \times 273 \text{ К} / 293 \text{ К} = 5,82 \cdot 10^{-4}$ моля

Кількість H_2O_2 , що розклалася: $n(H_2O_2) = 5,82 \cdot 10^{-4} \text{ моля} \times 2 = 1,16 \cdot 10^{-3}$ моля

$\Delta c(H_2O_2) = 1,16 \cdot 10^{-2} M$

$$v = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ М} / 10 \text{ с} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$$

для реакції 1 порядку $v = kc$, звідти $k = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}) : 0,2 \text{ М} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

(це значення зараховується як повний бал при оцінці задачі; точне значення k , розраховане з аналізу кінетичної кривої, становить $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$)

АНАЛОГІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ДЛЯ ДОСЛІДУ 2 ($c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2 \text{ М}$) ПО ДІЛЯНЦІ t ВІД 0 ДО 5 СЕКУНД ДАЄ ЗНАЧЕННЯ $k = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Якщо проводити розрахунок по ділянці t від 0 до 10 секунд, значення k становитиме $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (похибка біля 50 %).

2.3 Оцініть, у скільки разів змінюється значення константи швидкості реакції розкладу перекису водню в досліді 3 у порівнянні з дослідом 1 і 2.

Оскільки в досліді 3 немає даних з малою зміною концентрації, застосовувати метод початкових швидкостей не можна.

Дослід 2: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,4 \text{ М}$

$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моля}$

При повному розкладі утвориться $n(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моля}$, V (при 20°C) = $2 \cdot 10^{-2} \times 22,4 \times 293/273 = 0,48 \text{ л} = 480 \text{ мл}$

Константу можна оцінити, враховуючи, що для реакцій першого порядку вона обернено пропорційна часу напівперетворення.

В досліді 3 виміряно об'єм кисню при $t = 60 \text{ с}$, цей об'єм відповідає розкладу половини H_2O_2 . В досліді 2 ($c_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ така ж сама) половина H_2O_2 розкладається за 115 секунд.

$$k_3/k_2 = 115/60 = 1,92$$

Задача 3. Придумай сам.

3.1 Запропонуйте хімічні речовини, якими можна заповнити таблицю. В таблиці наведено лише видимий результат реакції. Незаповнене поле означає, що видимих ознак реакції немає. Усі реакції проходять в розбавлених водних розчинах за кімнатної температури (якщо не вказано інше). Розчин **E** - блакитний, інші розчини безбарвні. Розчин **G** має характерний запах тухлих куриних яєць.

	A Na_2CO_3	B HCl	C NaOH	D ZnSO_4	E CuCl_2	F AgNO_3	G Na_2S
A Na_2CO_3							
B HCl	газ без запаху						
C NaOH		слабке розігрівання					
D ZnSO_4	газ без запаху і білий осад		білий осад, який розчиняється при додаванні надлишку C				
E CuCl_2	газ без запаху і блакитний осад		блакитний осад, чорніє при нагріванні				
F AgNO_3	білий осад, розчинний в більшості кислот	білий осад, нерозчинний в конц. кислотах; розчинний в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	бурий осад, розчинний в більшості кислот. Розчинний в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	білий осад, малорозчинна сполука	білий осад, нерозчинний в конц. кислотах; розчинний в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
G Na_2S		посилення запаху тухлих яєць		білий осад, розчинний в кислотах	чорний осад, нерозчинний в конц. кислотах	сіро-чорний осад, розчинний в конц. HNO_3	

Замість солей натрію можуть бути солі інших лужних металів, замість сульфату цинку - сульфат алюмінію, замість нітрату - ацетат тощо.

3.2 Наведіть рівняння відповідних хімічних реакцій

A + B	$\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
C + B	$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
D + A	$2\text{ZnSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$
D + C	$\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$

E + A	$2\text{CuCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{NaCl} + \text{CO}_2$
E + C	$\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ - чорніє при нагріванні
F + A	$2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaNO}_3$
F + B	$\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$
F + C	$2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3$ бурий осад
F + D	$2\text{AgNO}_3 + \text{ZnSO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
F + E	$2\text{AgNO}_3 + \text{CuCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
G + B	$\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$
G + D	$\text{Na}_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 = \text{ZnS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
G + E	$\text{Na}_2\text{S} + \text{CuCl}_2 = \text{CuS} + 2\text{NaCl}$
G + F	$\text{Na}_2\text{S} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{NaNO}_3$

Задача 4. Горючі речовини.

Вуглеводень Y масою 10 г повністю спалили у стехіометричній кількості кисню в закритому посуді об'ємом 33 л, внаслідок чого кількість молекул у посуді збільшилася на 17,65 % від початкової кількості та утворилася газова суміш з температурою 432 °C та тиском 2,5 атм. Після охолодження суміші до температури 21 °C тиск у посудині зменшився у 4,8 разів.

4.1 Визначте формулу вуглеводню Y. Відповідь підтвердити розрахунками.

Газова суміш, що утворилася після згорання Y – CO₂ та H₂O. Розрахуємо кількість речовини всіх газоподібних сполук за умов температури 432 °C (705 K) та тиску 2,5 атм (253312,5 Па):

$$n = 253312,5 \text{ Па} \cdot 0,033 \text{ м}^3 / (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 705 \text{ К}) = 1,426 \text{ моль.}$$

Після охолодження суміші до 21 °C (294 K) вода стає рідкою та її об'ємом можна знехтувати (навіть за умови якщо б у суміші була б тільки вода, вона займала би об'єм $1,426 \cdot 18,002 / 1,0 = 26$ мл, що складає менше 0,1 % від об'єму посуду) і в газоподібному стані залишається тільки CO₂. Тиск у посуді складатиме: $253312,5 \text{ Па} / 4,8 = 52\,773 \text{ Па}$.

$$\text{Отже кількість CO}_2: n = 52\,773 \text{ Па} \cdot 0,033 \text{ м}^3 / (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 294 \text{ К}) = 0,712 \text{ моль.}$$

Отже, у посуді міститься еквімолярна кількість H₂O та CO₂.

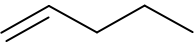
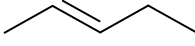
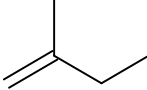
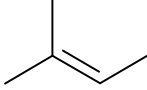
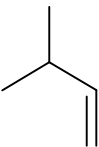

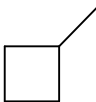
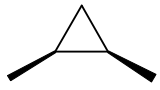
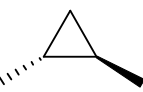

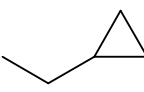
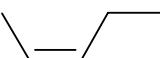


В результаті реакції згорання кількість молекул збільшується на 17,65 %. Отримуємо:

$$(x + x)/(1 + 1,5x) = 1,1765; 2x = 1,1765 + 1,76475x; 0,23525x = 1,1765; x = 5.$$

Отже формула вуглеводню Y – C₅H₁₀.

4.2 Наведіть структури можливих ізомерів Y (без врахування оптичних ізомерів, карбенів або бірадикалів). Вкажіть, які з ізомерів сполуки Y будуть знебарвлювати бромну воду.

			
ТАК	НІ	ТАК	НІ
			
ТАК	НІ	ТАК	НІ
			
ТАК	НІ	ТАК	НІ

Відомо, що при температурі 37 °С за тиску 1 атм відповідного газу у 1 м³ води розчиняється 2,5 моль метану (СН₄) та 10,0 моль одного з ізомерів **У**. У закритий посуд об'ємом 10 м³ внесли 5 м³ води, а простір, що залишився, заповнили еквімолярною сумішшю метану та **У** під початковим тиском 1,5 атм.

4.3 Розрахуйте кількість молів метану та **У**, що розчиняться у воді після встановлення рівноваги, якщо припустити, що залежність концентрації цих газів у розчині від тиску відповідає закону Генрі.

Визначемо кількість молекул метану та **У** у посуді ($T = 310 \text{ K}$, $p = 76000 \text{ Па}$, $V = 5 \text{ м}^3$):

$$n = 76000 \text{ Па} \cdot 5 \text{ м}^3 / (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 310 \text{ К}) = 147,4 \text{ моль}.$$

Оскільки залежність концентрації цих газів у розчині від тиску відповідає закону Генрі, то $c = K \cdot p$.

Нехай розчиниться x молів газу. Тоді у газовій фазі залишиться $(147,4 - x)$ молів газу, парціальний тиск цього газу складатиме $(147,4 - x) / 147,4 \cdot 76000 \text{ Па} = (147,4 - x) \cdot 515,6 \text{ Па}$ а його концентрація у розчині складатиме $x / 5 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Константа Генрі дорівнює: $2,467 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1}$ для метану та $9,87 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1}$ для **У**.

Для метану отримуємо рівняння:

$$x/5 = 2,467 \cdot 10^{-5} \cdot (147,4 - x) \cdot 515,6; 0,2x = 1,875 - 0,0127x; 0,2127x = 1,875; x = 8,8 \text{ моль або } 141,17 \text{ г}$$

метану у розчині (якщо припустити, що розчиняється мала кількість метану і його тиск над водою практично не змінюється – $x = 9,37 \text{ моль}$, похибка 6,5 %).

Аналогічно, для **У**:

$$x/5 = 9,87 \cdot 10^{-5} \cdot (147,4 - x) \cdot 515,6; 0,2x = 7,5 - 0,051x; 0,251x = 7,5; x = 30 \text{ моль або } 2104 \text{ г } \mathbf{У}$$

у розчині (якщо припустити, що розчиняється мала кількість газу **У** і його тиск над водою практично не змінюється – $x = 37,5 \text{ моль}$, похибка 25 %).

Бінарна сполука **X**, молекулярна маса якої близька до молекулярної маси **У**, має найвищу серед відомих речовин температуру горіння у кисні, яка досягає ~5000 °С (на ~3500 °С вище, ніж температура згорання **У**, та на ~2000 °С вище, ніж температура згорання ацетилену!). **X** є легкокиплячою рідиною і містить 63,16 % вуглецю. За температури 80 °С і тиску 101325 Па 1,0 г цієї сполуки (у формі газу) займає об'єм 380,8 мл.

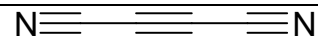
4.4 Визначте брутто-формулу сполуки **X**. Наведіть її структурну формулу.

Визначимо молярну масу сполуки X ($p = 101325 \text{ Па}$, $V = 3,808 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, $T = 353 \text{ К}$):

$$M(X) = 1,0 \text{ г} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 353 \text{ К} / (101325 \text{ Па} \cdot 3,808 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3) = 76,06 \text{ г/моль}.$$

В одній молекулі атомів вуглецю міститься: $76,06 \cdot 0,6316 / 12,01 = 4$, на інший елемент залишається $76,06 - 4 \cdot 12,01 = 28,02$, що відповідає двом атомам азоту.

Отже формула сполуки X: C_4N_2 – діціаноацетилен.



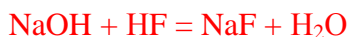
Задача 5. Розчинність.

При охолодженні водного розчину, що був отриманий нейтралізацією 10% водного розчину NaOH 20% водним розчином фторидної кислоти, до температури T утворилося 10 г кристалів фториду натрію. Якщо таку саму порцію 10% водного розчину NaOH нейтралізувати 10% водним розчином фторидної кислоти, то, при охолодженні до T, утвориться 5 г кристалів.

5.1 Яка маса кристалів утвориться при охолодженні до T розчину, що був отриманий нейтралізацією 10% водного розчину NaOH 30% водним розчином фторидної кислоти? При розрахунку знехтуйте можливим гідролізом NaF та використовуйте молекулярні й атомні маси округлені до цілого числа.

Обчислимо масову частку $v(\text{NaF})$ в начиченому розчині при температурі T:

Нехай маса розчину NaOH x:



тоді – $m(\text{NaOH})=0.1x$; ($M(\text{NaOH})=40\text{г/моль}$, $M(\text{HF})=20\text{г/моль}$, $M(\text{NaF})=42\text{г/моль}$),

звідси $m(\text{HF})=0.05x$ ($m(\text{р-ну})=0.25x$); $m(\text{NaF}) = 0.105x$.

Загальна маса розчинів $m_0 = 1.25x$. Маса насиченого розчину при T – $m_T=1.25x-10$ і в цьому розчині $0.105x-10$ г NaF. Тобто

$$v=(0.105x-10)/(1.25x-10) - 1 \text{ випадок.}$$

Аналогічні міркування для 2-го випадок

$$v=(0.105x-5)/(1.5x-5) - 2 \text{ випадок.}$$

Тобто

$$[(0.105x-10)/(1.25x-10)]=[(0.105x-5)/(1.5x-5)]$$

$$x=313 \text{ (г)}; v=0.06$$

Далі вирішуючи стандартну задачу отримуємо 11.66 г кристалів.

При додаванні до розчину надлишку фторидної кислоти маса осаду при охолодженні до T зменшується.

5.2 Наведіть усі фактори, що впливають на це явище, в разі потреби підтвердіть свою думку рівняннями відповідних реакцій. Вкажіть які з факторів найвпливовіші в даному випадку.

На збільшення розчинності NaF впливають наступні фактори:

1) Додаткове розведення розчину водою, що міститься в розчині фторидної кислоти.

2) Утворення комплексного аніону $[\text{HF}_2^-]$, що приводить до збільшення розчинності:



3) Зменшення рН (збільшення кислотності розчину)

4) Збільшення іонної сили розчину.

Найвпливовіші фактори 1 та 2.

Якщо розчин, що був утворений нейтралізацією 10% водного розчину NaOH 20% водним розчином фторидної кислоти, розвести 500 мл води, то з нього перестають випадати кристали фториду натрію до його повного замерзання.

5.3 Розрахуйте температуру замерзання цього розчину ($K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$)

Зменшення температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником розраховується за формулою

$\Delta T_f = K_f \cdot n$, де $\Delta T_f = T_0 - T$ – різниця між температурою замерзання чистого розчинника, та розчину; K_f – криоскопічна константа; n – моляльна концентрація речовини в розчині (моль/кг)

$m(\text{розчину}) = 1,25 \cdot 313 + 500 = 891,25 \text{ г}$, $m(\text{NaF}) = 32,9 \text{ г}$ (згідно пп. 5-1), $\nu(\text{NaF}) = 0,78 \text{ моль}$, звідси $n = 0,909 \text{ моль/кг}$

$\Delta T_f = 1,63 \text{ К}$, $T = 271,37 \text{ К}$, або $-1,69^\circ\text{C}$.

Задача 6. Електролітичне рафінування.

Електролітичне рафінування міді проводять для отримання міді високої чистоти та виділення інших елементів. Електролітом при проведенні цього процесу виступає розчин мідного купоросу, що додатково містить сірчану кислоту. У якості аноду виступає "чорнова" мідь, що потребує очистки, а у якості катода – пластини з "електролітичної" міді високої чистоти.

Пластину "чорнової" міді масою 250 г піддали електролітичному рафінуванню. Після проходження струму 10 А протягом певного часу ця пластина повністю витратилася, маса катода збільшилася на 233,535 г, а після фільтрування електроліту було виділено осад **A** та одержано фільтрат **B**. Осад **A** розчинили в азотній кислоті, до отриманого розчину додали надлишок броміду калію, внаслідок чого випав жовтуватий осад сполуки **Y** масою 29,33 г, який чорніє під дією світла. До фільтрату **B** додали надлишок водного розчину аміаку, внаслідок чого розчин змінив колір і випав осад **C**, який відфільтрували, прожарили на повітрі та зважили. Маса твердого залишку червоно-коричневого кольору склала 3,9925 г.

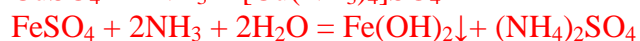
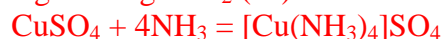
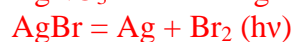
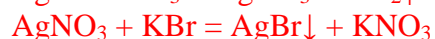
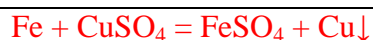
6.1 Скільки елементів міститься в чорновій міді? Встановіть масу компонентів у складі пластини "чорнової" міді.

Осад **Y** за властивостями – бромід срібла AgBr . 29,33 г цієї сполуки відповідають 16,85 г срібла.

Твердий залишок після прожарювання осаду **C** – Fe_2O_3 ; звідси, маса заліза у вихідній пластині дорівнює: 2,7925 г.

Маса міді у пластині "чорнової" міді дорівнює: 230,3575 г.

6.2 Напишіть рівняння хімічних реакцій, що згадуються в умові.



6.3 Скільки часу потребує рафінування пластини, яка описана в умові задачі (вважайте, що вихід за струмом в усіх процесах дорівнює 100 %).

Оскільки розчинення заліза на аноді супроводжується осадженням міді на катоді, то розрахунки проведемо на основі маси міді, осадженої на катоді.
 233,535 г міді – це 3,675 моль, оскільки електрохімічний процес: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$, то кількість електронів, що пройшла крізь розчин, 7,35 моль.
 Заряд, що пройшов крізь розчин: $7,35 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} = 709164,75 \text{ Кл}$.
 При струмі в 10 А така кількість заряду пройде за 70916 с, що відповідає 19,7 год.
t = 19,7 год.

Іноді після рафінування "чорнової" міді в осаді знаходять бінарні сполуки міді(I) з елементами, о належать одній із підгруп періодичної таблиці. Вміст міді в двох таких сполуках **К** та **Ж** становить 61,68 % та 49,90 %.

6.4 Встановіть формули сполук **К** та **Ж**.

Оскільки мідь в таких сполуках одновалентна, нехай ці сполуки матимуть загальну формулу Cu_nE .
 К: $0.6168 = 63,55n / (63,55n + A)$; $A = 39,48n$. Отримаємо при $n = 2$, $A = 78,96$ – Se.
 Ж: $0.4990 = 63,55n / (63,55n + A)$; $A = 63,8n$. Отримаємо при $n = 2$, $A = 127,6$ – Te.
 Отже, формули сполук К та Ж: Cu_2Se та Cu_2Te , відповідно.

К:	Cu_2Se	Ж:	Cu_2Te
-----------	------------------------	-----------	------------------------

9 клас (експериментальний тур)

Задача 1. Якісне визначення кислот

В чотирьох пронумерованих пробірках містяться розчини наступних кислот: сульфатної, фосфатної, хлоридної та ацетатної. Використовуючи всі реагенти, які є у Вас на столі, визначте в якій пробірці яка кислота знаходиться. Не заборонено використовувати для подальших визначень кислоти з пробірок, які Ви ідентифікували та за необхідності використовувати одночасно декілька реагентів.

У Вашому розпорядженні є розчини BaCl_2 , AgNO_3 , FeCl_3 , CH_3COONa .

1.1 В наведеній таблиці опишіть Ваші спостереження. Нижче запишіть хімічні рівняння реакцій, які Ви проводили

	BaCl_2	AgNO_3	FeCl_3	CH_3COONa
Кислота 1				
Кислота 2				
Кислота 3				
Кислота 4				

1.2 Розшифруйте невідомі кислоти.

Номер пробірки			
№1	№2	№3	№4

1.3 Напишіть рівняння реакцій, що відбулися у п 1.1

Дослід	Рівняння реакції

1	+BaCl ₂	
	+ AgNO ₃	
	+ FeCl ₃	
	+ CH ₃ CONa	
2	+BaCl ₂	
	+ AgNO ₃	
	+ FeCl ₃	
	+ CH ₃ CONa	
3	+BaCl ₂	
	+ AgNO ₃	
	+ FeCl ₃	
	+ CH ₃ CONa	
4	+BaCl ₂	
	+ AgNO ₃	
	+ FeCl ₃	
	+ CH ₃ CONa	

1.4 Поясніть, навіщо для визначень Вам запропонували використовувати ацетат натрію (за допомогою хімічних рівнянь і, якщо потрібно, коротких коментарів до них).

Задача 2. Кількісне визначення фосфорної кислоти.

Обладнання та реактиви: розчин фосфорної кислоти з невідомою концентрацією (55 мл) мірна піпетка (10 мл), груша, бюретка з лійкою (25 мл), конічні колби для титрування, штатив з лапкою. Готовий розчин гідроксиду натрію з точною концентрацією 0,1000 М. Індикатор фенолфталеїн (інтервал переходу 8,2–9,8), індикатор метиловий оранжевий (інтервал переходу 3,5–4,7).

Значення констант кислотності ортофосфорної кислоти становлять: **$pK_1 = 2.12$; $pK_2 = 7.21$; $pK_3 = 12.67$.**

2.1 Розрахуйте pH у точці(ках) еквівалентності при титруванні фосфорної кислоти гідроксидом натрію. На основі Ваших розрахунків оберіть ОДИН індикатор.

ІНДИКАТОР _____

Виконання титрування.

У конічну колбу для титрування перенесіть піпеткою аліквоту досліджуваного розчину, та 2–3 краплини обраного Вами індикатора. Титруйте аліквоту розчином натрій гідроксиду відомої концентрації до зміни забарвлення розчину, яке не зникає упродовж 5-10 с. Зафіксуйте об'єм лугу витраченого на титрування та запишіть його в таблицю. Повторіть експеримент 3–4 рази та обчисліть середнє значення. Якщо результати 3-х титрувань відрізняються більше, ніж на 0,2 мл, повторіть титрування ще раз.

$V(\text{NaOH})_1 =$ _____ мл

$V(\text{NaOH})_2 =$ _____ мл

$V(\text{NaOH})_3 =$ _____ мл

$V(\text{NaOH})_4 =$ _____ мл

$V(\text{NaOH})_5 =$ _____ мл

Середнє значення

$V(\text{NaOH}) =$ _____ мл

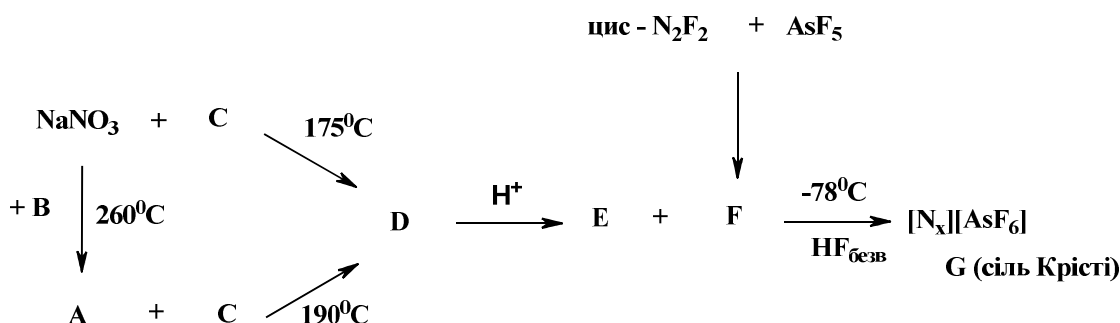
2.2 Розрахуйте масу фосфорної кислоти, що міститься у 10 мл досліджуваного розчину.

$M(\text{H}_3\text{PO}_4) =$ _____

10 клас. 1 тур.

Задача 1. «Сіль Крісті».

Неорганічні сполуки А – G вступають у наступні перетворення:

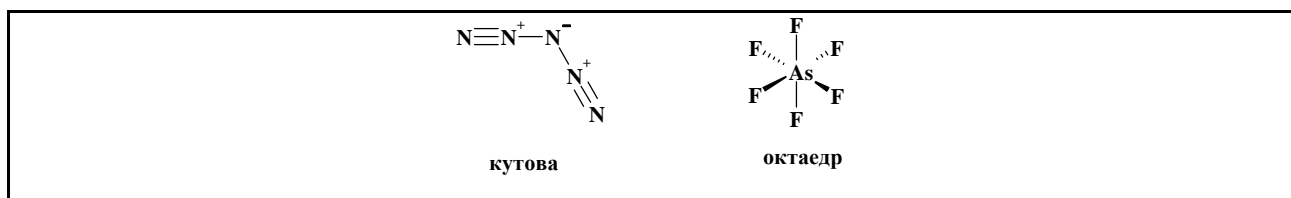


Для реакцій, зображених на схемі, наведено основний продукт, можливо також утворення інших речовин. Відомо, що за н.у. А – безбарвний газ, Е – легко кипляча ($t_{\text{кип}}(\text{E}) = 37^\circ\text{C}$) надзвичайно токсична рідина ($\omega(\text{Нітрогену}) = 97,67\%$), а інші речовини тверді. При розчиненні С у воді утворюється сильно лужний розчин і виділяється газ L (густина за сполукою А: $D_A = 0,386$). Реакція L з хлороводнем призводить до утворення В. Для того щоб отримати 0,65 г сполуки D у реакцію потрібно ввести 0,85 г NaNO_3 та 1,17 г С. Також відомо, що D та С містять два спільні елементи. Сполуки Е та F реагують у мольному співвідношенні 1:1. Утворена сіль Крісті ($\omega(\text{Нітрогену}) = 27,03\%$) надзвичайно нестабільна і вибухає при контакті з водою.

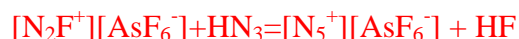
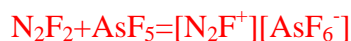
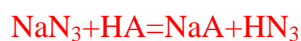
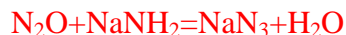
1.1 Встановіть формули речовин А, В, С, D, E, F, L та солі Крісті G.

Очевидно, що L – це амоніак, тоді В – NH_4Cl $\text{Mr}(\text{A}) = 17/0,386 = 44 (\text{N}_2\text{O})$			
Утворення лужного розчину та виділення амоніаку при гідролізі С свідчить про те, що С – амід натрію. Подальші розрахунки за масовими частками Нітрогену дозволяють встановити решту речовин.			
A - N_2O	B - NH_4Cl	C - NaNH_2	D - NaN_3
E - HN_3	F - $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$	G - $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$	L - NH_3

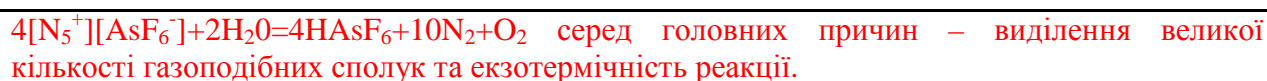
1.2 Зобразіть просторову будову катіону та аніону солі Крісті.



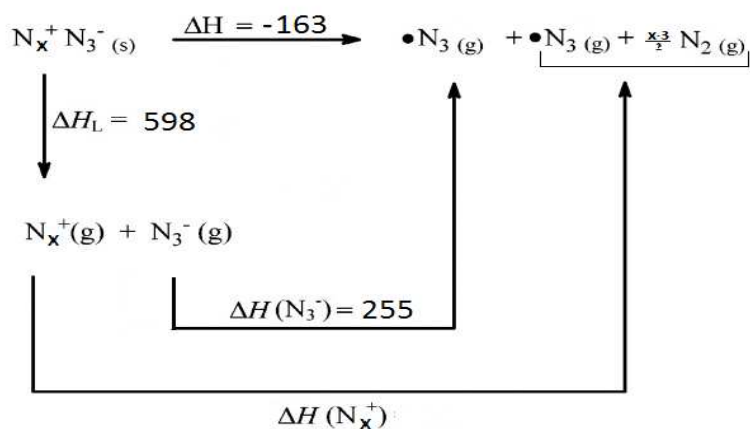
1.3 Запишіть рівняння реакцій, що відповідають схемі перетворень.



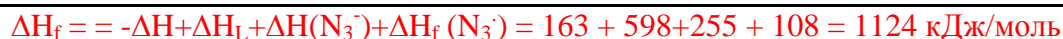
1.4 Запишіть рівняння реакції солі Крісті з водою та поясніть чому дана сполука є вибухонебезпечною.



У 2003 році група вчених провела низку дослідів, маючи на меті отримати у кристалічному стані сіль $[\text{N}_x]\text{N}_3$ однак усі спроби виявилися невдалими. Тим не менше, вченим вдалося розрахувати ентальпію утворення катіону $[\text{N}_x]^+$. Нижче наведено цикл Борна-Габера для розкладу солі $[\text{N}_x]\text{N}_3$ до азид-радикалу $\cdot\text{N}_3$ ($\Delta H_f = 108$ кДж/моль) та азоту (всі дані в кДж/моль)

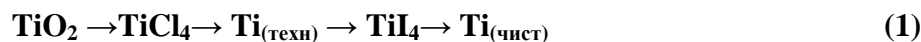


1.5 Обчисліть ентальпію утворення катіону $[\text{N}_x]^+$: $0,5x\text{N}_2 = \text{N}_x^+ + e$, $\Delta H_f = ?$



Задача 2. «Йодидне рафінування».

З природного мінералу рутилу (TiO_2), яким багата Україна, титан отримують у багатостадійному процесі за схемою:

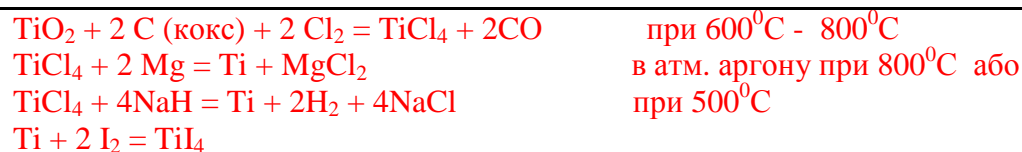


Останнє перетворення має назву йодидного рафінування і використовується для отримання особливо чистого титану. Воно ґрунтується на оборотній реакції:



За температури 1300 °С константа рівноваги $K_c = 0,86$ моль/л.

2.1 Запропонуйте рівняння реакцій, що відповідають схемі (1) отримання титану.



2.2 Розрахуйте масу титану, що знаходиться в рівновазі в реакції (2), якщо для реакції в реактор об'ємом 10 л спочатку помістити 20 моль твердого TiI_4 , потім відкачали повітря, і нагріли до 1300 °С.

$$\begin{array}{l} K_c = 4x^2/2-x \quad 0,86 = 4x^2/2-x \\ x^2 + 0,215x - 0,43 = 0 \text{ корінь з позитивним значенням } x=0,56 \text{ (моль/л)} \\ m(\text{титану}) = 0,56 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ л} \cdot 48\text{г/моль} = 268,8 \text{ г} \end{array}$$

2.3 Розрахуйте конверсію (ступінь перетворення) TiI_4 при 1300 °С.

$$\text{Конверсія складає } 5,6/20 = 0,28$$

2.4 Обчисліть K_p реакції за температури 1300 °С.

$$K_p = K_c \cdot RT = 11,25 \text{ МПа} = 111 \text{ атм}$$

2.5 За температури 600 °С $K_c = 0,52$ моль/л. Обчисліть ΔH реакції, вважаючи, що ΔH не залежить від температури.

$$\ln \frac{K_p(600)}{K_p(1300)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{1573} - \frac{1}{873} \right); \Delta H = 17831 \text{ Дж/моль}$$

Задача 3. «Маніпуляції з розчинами».

Для приготування розчину фосфатної кислоти, відібрали 5 мл розчину H_3PO_4 з концентрацією 39,2% і густиною 1,25 г/см³ та довели об'єм до 500 мл. Одержали розчин I.

Для довідки: $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \times 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \times 10^{-8}$; $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \times 10^{-12}$.

3.1 Обчисліть рН розчину I.

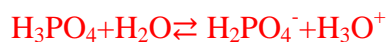
Спочатку треба обчислити молярну концентрацію розчину I.

$$C = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 39,2 \cdot 1,25}{98} = 5,0 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Концентрація розчину I } C_1 = \frac{5 \cdot 5}{500} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Фосфатна кислота – поліпротонна кислота середньої сили, однак різниця між першою і

другою константами протолізу становить п'ять порядків, тому другою стадією протолізу (дисоціації) можна знехтувати.



$$K_{a,\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$7,1 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,05 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Розв'язавши квадратне рівняння одержимо $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,56 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Отже, для розчину I $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,81 = 1,8$.

3.2 Від розчину I відібрали 100 мл і розчинили в цій аліквоті 0,28 г NaOH. Одержали розчин II. Обчисліть pH розчину II

$$n(\text{NaOH}) = 0,28/40 = 0,007 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ моль}$$

$$C(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,003 / 0,1 = 0,03 \text{ М}$$

$$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,002 / 0,1 = 0,02 \text{ М}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg [C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) / C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)] = 7,2 - 0,176 = 7,024$$

3.3 До розчину II додали 0,0196 г сульфатної кислоти. Утворився розчин III. Обчисліть pH розчину III.

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,28/40 = 0,0002 \text{ моль}$$

$$C(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0,003 + 0,0004) / 0,1 = 0,034 \text{ М}$$

$$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = (0,002 - 0,0004) / 0,1 = 0,016 \text{ М}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg [C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) / C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)] = 7,2 - 0,25 = 6,95$$

3.4 До розчину II додали 20 мг NaOH. Утворився розчин IV. Обчисліть pH розчину IV.

$$n(\text{NaOH}) = 0,0005 \text{ моль}$$

$$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = (0,002 + 0,0005) / 0,1 = 0,025 \text{ М}$$

$$C(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = (0,003 - 0,0005) / 0,1 = 0,025 \text{ М}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,2$$

3.5 До розчину II додали 30 мл води. Утворився розчин V. Обчисліть pH розчину V.

$$C(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,003 / (0,1 + 0,03) = 0,0231 \text{ М}$$

$$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,002 / 0,13 = 0,0154 \text{ М}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \lg [C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) / C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)] = 7,2 - 0,176 = 7,024$$

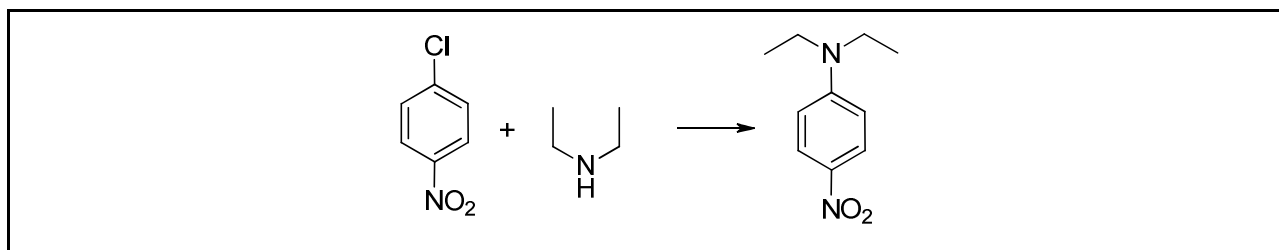
3.6 **Зробіть висновок** стосовно здатності розчину **II** підтримувати стаке значення рН. **Наведіть** приклади ще трьох розчинів, що мають таку саму здатність. Як називаються такі розчини і де вони використовуються?.

Буферний розчин . Приклади: (НОАс, NaOAc) ; (NH₄Cl / NH₃)

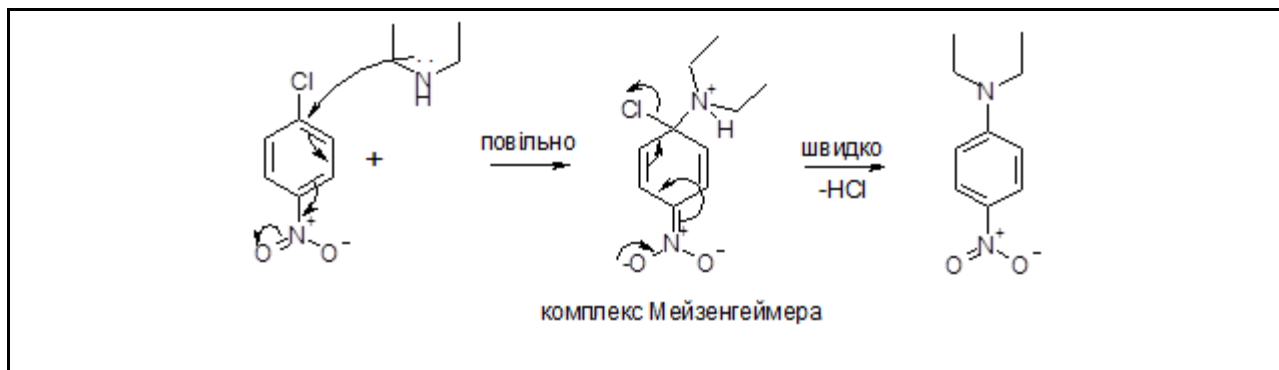
Задача 4. «Механізм».

Взаємодія арилгалогенідів з амінами – одна з найбільш вивчених та часто вживаних реакцій в органічному синтезі.

4.1 **Наведіть** продукт наступного перетворення.

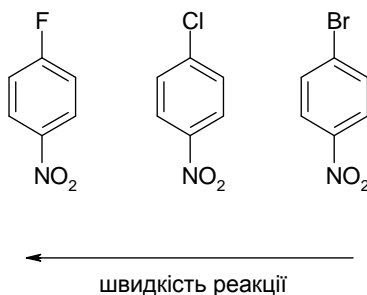


4.2 **Наведіть** та **назвіть** механізм, за яким відбувається вищезгадана реакція



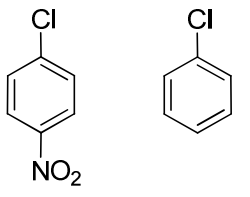
4.3 **Вкажіть** яка з наведених нижче сполук буде найшвидше реагувати з діетиламіном? Яка найповільніше? **Відповідь аргументуйте.**

Реакції за механізмом S_NAr₂ відбуваються в 2 стадії. Перша є повільною, і саме вона лімітує загальну швидкість реакції. На першій стадії відбувається нуклеофільна атака на атом вуглецю. Електронегативний атом галогену підвищує δ⁺ на атомі карбону, пришвидшуючи реакцію. Чим більша електронегативність галогену, тим швидше відбувається реакція.

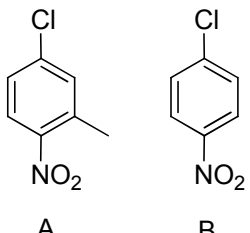


4.4 **Вкажіть** яка з наведених нижче сполук буде швидше реагувати з діетиламіном?

Відповідь аргументуйте.

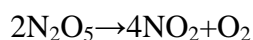
	Електроноакцепторні групи приймають участь в делокалізації заряду, пришвидчуючи лімітуючу стадію утворення проміжного комплексу Мейзенгеймера. Тому нітро-похідна реагуватиме швидше.
---	---

4.5 Сполука А реагує з діетиламіном повільніше ніж сполука В. **Поясніть** цей факт.

	Метильна група «виводить» нітро групу з площини бензенowego кільця (стеричні перешкоди), перешкоджаючи тим самим спряженню нітро-групи з ароматичним кільцем. Тому сполука В реагуватиме швидше.
---	--

Задача 5. «Кінетика».

Термічний розклад N_2O_5 відбувається за наступною необоротною реакцією:



Для виміру кінетичних параметрів даної реакції приготували зразок N_2O_5 в *інертному розчиннику* при 25 °С. Систему нагріли до деякої температури T ($T > 25$ °С), і вимірювали концентрацію N_2O_5 . Результати вимірювання наведені у таблиці:

Час, сек	0	200	400	600	1000
$c(N_2O_5)$, моль/л	0,110	0,073	0,048	0,032	0,014

Відомо, що константа швидкості розкладу N_2O_5 у *газовій фазі* за температури T складає $4,8 \times 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

5.1 **Запропонуйте** спосіб отримання N_2O_5 в лабораторії.



5.2 На основі даних таблиці **встановіть** порядок реакції та розрахуйте константу швидкості реакції розкладу N_2O_5 в *інертному розчиннику*.

Реакція відбувається за кінетикою першого порядку, лінійна залежність у координатах $\ln c_t(N_2O_5) - t$. $k = 2.06 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

5.3 **Обчисліть** період напіврозпаду N_2O_5 у *газовій фазі*.

$$T_{1/2} = \ln 2/k = 1444 \text{ с}$$

Для реакції розкладу N_2O_5 в газовій фазі у закритий контейнер помістили N_2O_5 . Початковий тиск $P_0(N_2O_5)$ складав 66,75 кПа за температури T . Вважайте що весь оксид знаходиться у газоподібному стані.

5.4 Виведіть рівняння, яке пов'язує загальний тиск у системі (P_t) від часу, що пройшов з початку реакції розкладу (t , сек), та $P_0(N_2O_5)$.

Створимо таблицю:

	N_2O_5	NO_2	O_2
Зміна	-P	+2P	+0.5P
У системі (t)	$P_0 - P$	2P	0.5P
Тиск у системі $P_t = P_0 - P + 2P + 0.5P = P_0 + 1.5P$			

З іншого боку $kt = \ln(P_0/(P_0 - P)) = \ln(1.5P_0/(P_t - P_0))$, а відповідно після математичної обробки $P_t = P_0(2.5 - 1.5e^{-k't})$, $k' = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}$.

5.5 Обчисліть тиск у даній системі через 10 хвилин після початку розкладу N_2O_5 , а також після повного розкладу нітроген (V) оксиду.

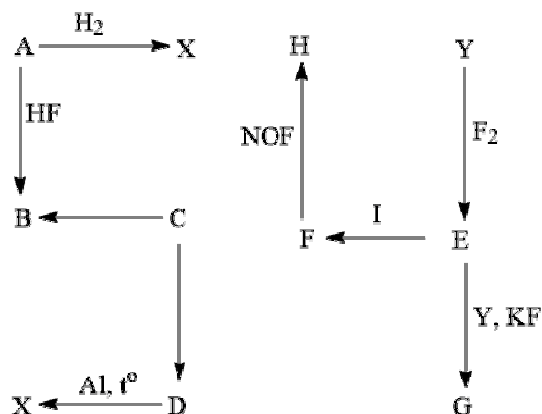
$$P(600 \text{ сек}) = 91.81 \text{ кПа};$$

$$P_\infty = 166.9 \text{ кПа}$$

Задача 6. «Божественна наука».

Багато хімічних елементів отримали свою назву на честь богів міфології. Саме такими є елементи **X** та **Y**, які судячи з назви є «батьком» та «донькою». Вперше, обидва ці метали були знайдені у складі двох мінералів, з яких були отримані два оксиди **A** та **K**, в яких метали перебувають в однакових ступенях окиснення. Ці оксиди розчиняються в лугах і фторидній кислоті та не розчиняються в більшості кислот.

Наступна схема описує деякі перетворення цих елементів (на схемі сполука **C** диспропорціонує на сполуки **B** та **D**).



- ✓ Для розчинення певної маси оксиду **К** потрібно використати HF масою у 1,6624 рази більшою, ніж для розчинення такої ж маси оксиду **А**. Якщо ж провести повне відновлення однакових мас оксидів до металів, то маса утвореного металу **Х** буде у 1,1717 разів більшою за масу **У**.
- ✓ Сполуки **Ф** та **І** мають однаковий якісний склад, а ступінь окиснення **У** в них однаковий.
- ✓ Сполука **Г** містить 27,07% **У**, а **Н** - 43,23%.
- ✓ Ступені окиснення **Х** та **У** у сполуках **С** та **Г** однакові.

6.1 Визначте зашифровані сполуки та метали **Х** та **У**.

Відношення кількостей фторидної кислоти при розчиненні двох металів відповідає відношенню їх молярних мас. $1,6625M_y = M_x$. Друге відношення показує відношення молекулярних мас оксидів $1,9478 \cdot (M_y + n \cdot 8) = (M_x + n \cdot 8)$.

Отже, $1,9478 \cdot (M_y + n \cdot 8) = 1,6625M_y + 8 \cdot n$. Підбираючи значення n , за значення 5, отримуємо $M_y = 92,9$ – Nb. Отже **Х** – Ta.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
Ta ₂ O ₅	TaF ₅	TaF ₄	TaF ₃	NbF ₅	NbOF ₃	K ₃ [NbF ₇]	NO[NbOF ₄]	NbO ₂ F	Nb ₂ O ₅

6.2 Запишіть рівняння реакцій, що відповідають схемі перетворень.



Подібність хімічних властивостей металів **Х** та **У** призводить до значних труднощів у їх розділенні під час промислового добування з гірських порід. Одним із методів розділення є екстракція їх солей з розчинів, підкислених сульфатною кислотою, за допомогою високомолекулярного третинного аміну (**NR**₃). В таблиці наведено коефіцієнти екстракції солей металів **Х** та **У** залежно від концентрації H₂SO₄.

Коефіцієнт екстракції – це відношення молярної концентрації речовини, що екстрагують, в органічній фазі, до концентрації у водній. $D = C_{орг} / C_{водн}$

C(H ₂ SO ₄), моль/л	0,005	0,25	5
D(X ⁿ⁺)	1,7	0,3	0,03
D(Y ⁿ⁺)	6,8	22	0,7

6.3 Обчисліть за якої (з трьох запропонованих) концентрації сульфатної кислоти розділення металів Xⁿ⁺ та Yⁿ⁺ буде максимальним.

Максимальним розділення буде тоді, коли відношення коефіцієнтів екстракції теж буде максимальним. Іншими словами, одна речовина має екстрагуватися значно краще, ніж інша.

Ця умова виконується для випадку $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5$ моль/л

6.4 Поясність в чому полягає основний недолік використання для розділення розчину з концентрацією H_2SO_4 , обраному в п. 6.3.

Хоча розділення є добрим, однак самі значення коефіцієнтів екстракції є не великими. Тобто, екстрагувати прийдеться багато разів.

Два лаборанти проводили екстракцію солі Y^{n+} з 1 л розчину, в якому $C(\text{Y}^{n+})=0,1$ М, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=5$ М. Перший лаборант провів одну екстракцію, використавши 500 мл NR_3 , а другий – дві послідовні екстракції за допомогою 250 мл NR_3 в кожній.

6.5 Обчисліть дії якого з лаборантів були більш ефективними. У скільки разів?

Перший лаборант відекстрагував 0,026 моль речовини.

Другий лаборант відекстрагував 0,015 моль речовини протягом першої екстракції, та ще 0,015 моль протягом другої. Його дії були ефективніші у $0,03/0,026 = 1,15$ рази.

Задача 7. «Робота аналітика».

Кількісний аналіз широко використовується для дослідження складу мінеральних добрив. Наприклад, визначення вмісту Сульфуру у вигляді сульфат-йону в добривах проводять за наступною методикою.

Готують чотири наважки добрива по 0,2500 г і розчиняють кожну у 25 мл води, додають 5 крапель 1 М HCl , потім розчин BaCl_2 . Утворений осад відфільтровують і промивають. Промивні води перевіряють розчином AgNO_3 . Осад висушують при 250°C та зважують. В серії проведених експериментів було отримано наступні маси осаду: 0,0728 г, 0,0730 г, 0,0611 г, 0,0725 г.

7.1 Обчисліть масову частку сульфат-йону в добриві.

Очевидно, що значення 0,0611 є помилкою досліду і надалі враховуватися не може.

Тоді середнє значення маси барій сульфату складе 0,0728 г ($3,11 \cdot 10^{-4}$ моль)

$w(\text{SO}_4^{2-}) = 11,95\%$.

7.2 Поясність, чому середовище при осадженні має бути кислим.

Щоб унеможливити утворення карбонатів

7.3 Поясність, для чого проводять тест промивних вод розчином AgNO_3 .

Щоб переконатися, що осад повністю очистили від барій хлориду.

Для аналізу зразку добрива на вміст води, хімік-аналітик використав один із найпростіших методів, що ґрунтується на вимірюванні втрати маси зразку при тривалому нагріванні до 300 °С. Однак з'ясувалося, що аналітик отримав хибне значення вмісту води.

7.4 Серед наведених нижче сполук вказіть ті, що могли викликати помилку у невеликому досліді. Відповідь підтвердіть рівняннями реакцій.



Помилка призведе до завищеного значення вмісту води за рахунок розкладу солей.



Для кількісного визначення вмісту $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у добриві можна використовувати метод К'ельдаля. Для цього 0,300 г зразку добрива, що містить невідому кількість амоній сульфату, поміщають в колбу для дистиляції. Додають дистильованої води та надлишок натрій гідроксиду. Колбу приєднують до конденсатора і нагрівають, поки в ній не залишиться лише твердий залишок. Перед початком дистиляції в колбу-приймач поміщають 100 мл 0,05М розчину НСІ. Отриманий в результаті перегонки розчин титрують 0,1М розчином NaOH до досягнення точки еквівалентності.

7.5 Обчисліть масову частку амоній сульфату у добриві, якщо на титрування пішло 22 мл розчину натрій гідроксиду.

$$n(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,022 = 0,0022 \text{ моль} = n(\text{HCl})_{\text{залиш}}$$

$$n(\text{NH}_3) = 0,1 \cdot 0,05 - 0,0022 = 0,0028 \text{ моль}$$

$$n((\text{NH}_4)\text{SO}_4) = 0,0014 \text{ моль}$$

$$w((\text{NH}_4)\text{SO}_4) = 62\%.$$

7.6 Обчисліть рН у точці еквівалентності, якщо об'єм розчину після перегонки у колбі-приймачі склав 130 мл. $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

У точці еквівалентності рН визначається гідролізом NH_4Cl .

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0028 \text{ моль}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0028/0,152 = 0,0184 \text{ М}$$

$$pH = -\lg \sqrt{\frac{K_w C}{K}} = 5,5$$

10 клас. 2 тур.

Задача 1. «Роздуми про електроліз».

Термодинамічні розрахунки за електродними потенціалами іноді призводять до несподіваних результатів.

Електроліз 100 мл 0,1М водного розчину броміду натрію проводили при струмі 200 мА в електролізері з інертними електродами, в якому катодний та анодний простір розділені мембраною.

1.1 Запишіть сумарне рівняння електролізу та рівняння реакцій, що відбуваються на кожному електроді у випадку електролізу з діафрагмою.



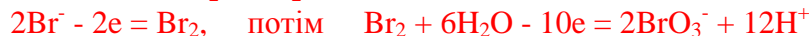
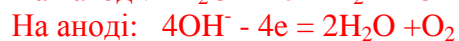
1.2 Обчисліть протягом якого часу необхідно проводити електроліз, щоб процес, наведений в попередньому пункті, закінчився.

$$n = It/F, t = F \cdot n / I = 96500 \text{ Кл/моль} \cdot 0,01 \text{ моль} / 0,2 \text{ А} = 4825 \text{ с} = 1 \text{ год } 20 \text{ хв } 25 \text{ с.}$$

У випадку використання електролізера без діафрагми, електроліз NaBr може бути ускладнений побічними процесами, наприклад, електролізом води та електрохімічним окисненням броду до бромат-іону за схемою:



1.3 Запишіть сумарне рівняння електролізу NaBr та рівняння реакцій, що відбуваються на кожному електроді у випадку проведення електролізу без діафрагми *для двох побічних реакцій*, згаданих вище. Вважайте, що утворення бромат-іону відбувається тільки внаслідок електрохімічної реакції окиснення броду.



1.4 Виведіть рівняння залежності електродного потенціалу напівреакції, що призводить до утворення калій бромату, від рН, $[\text{BrO}_3^-]$ та $[\text{Br}^-]$. **Вкажіть** який з цих трьох чинників має найбільший вплив на потенціал.

Загальна реакція утворення BrO_3^- з Br^- :



$$E = E_0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$$

Очевидно, що оскільки $[H^+]$ входить у вираз у шостому ступені, то залежність потенціалу від рН буде найбільшою.

1.5 Розрахуйте, за якого рН настане момент, коли виділення на аноді BrO_3^- стане термодинамічно вигіднішим, ніж бром. Вважайте, що в результаті електролізу можуть відбуватися тільки процеси, зазначені в п. 1.1 та п. 1.3. Прийміть, що концентрації всіх бромвмісних частинок дорівнюють 1 М, $T = 298$ К.

Довідкові дані: Стандартні електродні потенціали $E^0(Br_2/2Br^-) = 1,087$ В, $E^0(BrO_3^-/Br_2) = 1,48$ В

Під час електролізу утворюється NaOH, розчин стає лужним, рН зростає. Для того, щоб бром, одержаний із Br^- на аноді, було термодинамічно вигідно далі окиснювати до BrO_3^- , необхідно, щоб $E(Br_2/2Br^-) \geq E(BrO_3^-/Br_2)$



$$E(2BrO_3^-/Br_2) = E^0(2BrO_3^-/Br_2) + RT/(10F) \cdot \ln([BrO_3^-]^2 [H^+]^{12} / [Br_2])$$

$$E(2BrO_3^-/Br_2) = E^0(2BrO_3^-/Br_2) - 0,0059 \cdot 12pH$$

$$1,087 = 1,480 - 0,0708pH$$

$$pH = 5,55$$

1.6 Розрахуйте, якими були б масові частки компонентів кінцевого розчину після електролізу, якби електроліз відбувався виключно з утворенням $NaBrO_3$. Вважайте, що електроліз перебігає протягом часу, розрахованого Вами у п. 1.2, а густина всіх розчинів дорівнює 1 г/см³. Зміною маси розчину в процесі електролізу знехтуйте.

Процес є шестиелектронним. Кількість електрики за умовою та ж сама, тобто 0,01 моль, отже, прореагує лише 1/6 частина NaBr, або $0,01/6 = 0,00167$ моль, утвориться 0,00167 моль $NaBrO_3$. В розчині залишиться $5/6 \cdot 0,01 = 0,00833$ моль NaBr, що не прореагував.

$$w(NaBr) = 0,85\%$$

$$w(NaBrO_3) = 0,25\%$$

1.7 Реальні процеси, що відбуваються при електролізі часто не співпадають з розрахованими за електродними потенціалами. **Поясніть**, чому розрахунки за електродними потенціалами можна використовувати для гальванічних елементів, але вони призводять до несподіваних і невірних висновків для електролізу?

Всі стандартні електродні потенціали та рівняння Нернста справедливі лише для рівноважних умов. Під час електролізу умови є **в принципі нерівноважними** – на систему постійно діє зовнішній чинник.

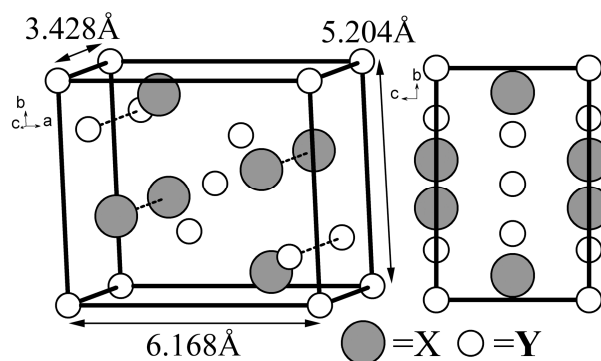
Крім того, процеси виділення кисню та інших кисневмісних частинок передбачають розрив зв'язків у молекулах води, а ці стадії процесу, перебігаючи на поверхні електродів, мають досить високу енергію активації $E_{акт}$, яка має бути надана системі за рахунок роботи електричного струму. Це призводить до того, що електродний потенціал при електролізі відрізняється від рівноважного на величину так званої *перенапруги*, що має порядок $E_{акт}/F$ і може досягати декількох вольт.

Також, можливими є окисно-відновні реакції, що не відбуваються на електродах.

Наприклад, при електролізі нарієв бромиду також відбуватиметься утворення бромат-йонів за рахунок диспропорціонування бромиду на BrO_3^- та Br^- , а ось утворення бромат-йонів внаслідок прямого електролітичного окиснення бромиду, описане в цій задачі, практично не відбувається, хоча термодинамічно є дозволим навіть в нейтральних розчинах.

Задача 2. «МАРД».

Речовина А є рідкісним прикладом серед сполук свого класу, привертаючи увагу своєю незвичайною будовою. Її кристалічна структура наведена на малюнку. Елементарна комірка представляє собою прямокутний паралелепіпед, справа на малюнку зображений вид зверху. Атоми, з'єднані суцільною лінією – на гранях комірки, не з'єднані з іншими атомами – всередині комірки.



2.1 Визначте елементарну стехіометричну формулу речовини А.

В комірниці знаходяться: білих атомів (Y) $8 \times 1/8 + 4 \times 1/2 + 3 = 6$.

Сірих атомів (X) $4 \times 1/2 + 2 = 4$, звідки найпростіша формула X_2Y_3 .

При взаємодії А з водою утворюється газова фаза, що містить тільки суміш ізомерних сполук C_1 та C_2 (технічна назва МАПД (англ. MAPD)), а в розчині залишається осад речовини В. Взаємодія МАРД з водою за певних умов та у присутності каталізатору призводить до єдиного продукту D, маса якого на 45% перевищує масу вихідної суміші. Відомо, що речовини C_1 та C_2 не є циклічними.

2.2 Визначте якісний склад МАРД, занишіть формулу D.

Якщо припустити що 1 моль С приєднує 1 моль води, то його молярна маса становить $18/0.45 = 40$ г/моль. В іншому випадку молярна маса буде 80 г/моль і більше, що не може відповідати газоподібним речовинам. Існує всього 3 вуглеводні з такою масою формули C_3H_4 : пропін, пропадієн, циклопропан.

Таким чином до складу МАРД (C_1+C_2) входять пропін і пропадієн.

D – $(CH_3)_2CO$

2.3 Визначте формулу А та В, якщо густина А становить $2,556$ г/см³.

В одній комірниці знаходяться 6 атомів Y і 4 атоми X. Об'єм комірки дорівнює 110Å^3 , або $1.1 \cdot 10^{-22}$ см³. В 1 см³ знаходяться $(1/1.1 \cdot 10^{-22}) \times (6/6.02 \cdot 10^{23}) = 9.06 \cdot 10^{-2}$ моль Y та $6.04 \cdot 10^{-2}$ моль X. Один з цих елементів Карбон. Приймавши, що Y це Карбон, отримуємо $M(X) = 24.3$, що відповідає Магнію. Якщо прийняти, що Карбон це X, отримуємо $M(Y) = 20.2$, що відповідає Неону, и не може бути розв'язком. Отже, формула А Mg_2C_3 . В – $Mg(OH)_2$

При пропусканні МАРД крізь аміачний розчин аргентум (I) оксиду суміш збагачується компонентом C_2 , при спалюванні 1 л (н.у.) якого виділяється 82830 Дж енергії. При нагріванні C_2 до 200°C та 350°C утворюється рівноважна суміш (C_1+C_2), яка містить 21,2% та 27,8% C_2 відповідно. При спалюванні 1 л МАРД (н.у.) виділяється 82656 Дж енергії.

2.4 Визначте кількісний склад МАРД.

Виходячи зі складу суміші можна обчислити константи рівноваги. $K_{200} = 0.269$, $K_{350} = 0.385$. Знаючи константи рівноваги реакції $C_1 \rightleftharpoons C_2$ за різних температур можна

розрахувати ΔH цієї реакції:
$$\Delta H = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1} \cdot 8.314}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = -5856 \text{ Дж/моль.}$$

Фактично це різниця теплот утворення ізомерів C , а отже, і теплот їх згоряння.

Оскільки з $[Ag(NH_3)_2]OH$ реагує пропін, отже C_2 – пропадієн.

$\Delta H_{згор}(CH_2=C=CH_2) = 82.83 \times 22.4 = 1855.4 \text{ кДж/моль}$

$\Delta H_{згор}(CH_3-C \equiv CH) = 1849.4 \text{ кДж/моль.}$

Виходячи з теплоти згоряння MAPD знайдемо вміст компонентів:

$82.656 \times 22.4 = 1849.4x + 1855.4(1-x)$, звідки $x = 0.65$.

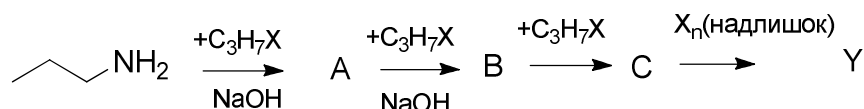
C_1 (Пропін) – 65%, C_2 (Пропадієн) – 35%

2.5 Поясніть, що означає аббревіатура MAPD.

Від назв компонентів: МетилАцетилен + ПропаДієн, MethylAcetylene + PropaDiene.

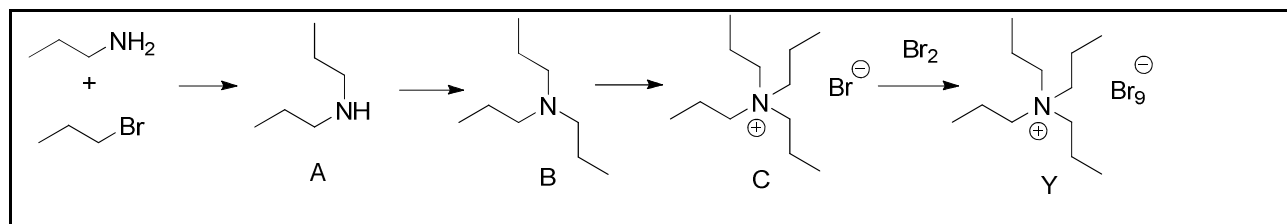
Задача 3. «Y - рекордсмен».

У 2011 році групою німецьких вчених була синтезована йонна кристалічна речовина Y з незвичним аніоном. Схему синтезу цієї речовини наведено на нижче:



Відомо, що біла кристалічна сполука C містить лише первинні та вторинні атоми Карбону (у співвідношенні 1:2). Проста речовина X_n представляє собою рідину (за н.у.), а сполука Y - червоні кристали ($T_{пл} = 37.5^\circ\text{C}$), які мають порівняно високу електропровідність у кристалічному стані. При нагріванні до 235°C сполука Y втрачає 70,6% своєї маси, перетворюючись на речовину C. За даними рентгеноструктурного аналізу вдалося встановити, що аніон сполуки Y має тетраедричну симетрію і в ньому присутні два типи зв'язку X–X: з довжиною 235 пм та 295 пм.

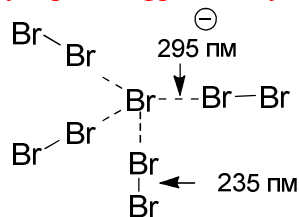
3.1 Встановіть структурні формули невідомих речовин A, B, C, X_n .



3.2 Зобразіть геометричну будову аніону в сполуці Y, та поясніть наявність двох типів відстаней між атомами X.

В утвореному полі аніоні існує два типи зв'язків: міцніші (а отже, й коротші) між атомами

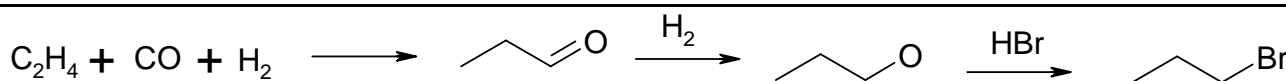
Брому, що з'єднані ковалентно, а також слабкіші (відповідно, довші) між центральним бром-аніоном та одним з атомів молекулярного фрагменту.



3.3 До якого типу сполук належить аніон в **Y**? Наведіть приклад ще однієї сполуки цього типу.

Y належить до полігалогенід-аніонів. Найтиповіші представники – похідні йоду KI_3 , CsI_9 .

3.4 Запропонуйте схему синтезу C_3H_7X , використовуючи речовини, що містять не більше двох атомів Карбону.

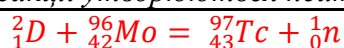


Задача 4. «Бентежне хімічне життя».

Елемент **X** був успішно отриманий у 1937 році Еміліо Сегре та Карло Перьєртом в результаті ядерної реакції між атомами Дейтерію та Молібдену-96. Починаючи з 1828 року, багато вчених заявляли про відкриття **X**, і навіть намагалися дати йому ім'я 11 (!!!) разів.

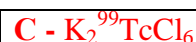
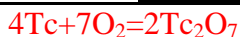
4.1 **Встановіть** елемент **X** та **запишіть** рівняння ядерної реакції його отримання.

Підказка: в результаті реакції утворюються нейтрони.



В наш час просту речовину **X** в промислових кількостях отримують з відходів ядерних реакторів, а її хімічні властивості досить добре досліджені. Спалювання деякого ізотопу **X** (найстабільнішого та найпоширенішого у використанні) в атмосфері чистого кисню призводить до утворення сполуки **A**. Розчинення 3,1 г **A** у 100 г води призводить до утворення розчину сполуки **B** з масовою часткою розчиненої речовини $\omega(B) = 3,18\%$. Додавання до цього розчину, підкисленого хлоридною кислотою, надлишку калій йодиду веде до утворення сполуки **C** масою 7,8 г.

4.2 **Встановіть** невідомі речовини **A**, **B**, **C** та **запишіть** рівняння згаданих реакцій.



Сполука **В** реагує з водним розчином амоніаку, утворюючи **Д**. При термічному розкладі, **Д** перетворюється на **Е** ($\omega(\text{X}) = 75,57\%$). Нагріванням **Д** в атмосфері СО можна отримати сполуку **Ф** ($\omega(\text{Оксигену}) = 33,47\%$). Відновлення **Д** металічним калієм призводить до утворення сполуки **Г** ($\omega(\text{Гідрогену}) = 4,9\%$). Пропускання безбарвного газу **К** (відношення молярних мас $M(\text{F}) / M(\text{K}) = 14,06$) над підкисленим хлоридною кислотою розчином **Д** призводить до утворення осаду **Л** ($\omega(\text{X}) = 46,92\%$).

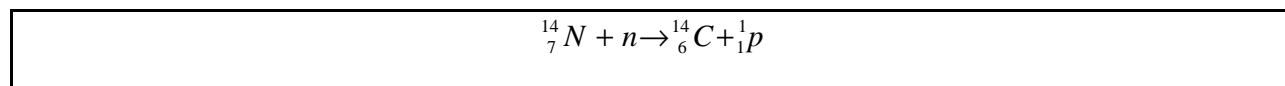
4.3 Встановіть невідомі речовини **Д – Л** та запишіть рівняння відповідних реакцій.

$\text{NH}_3 + \text{HTcO}_4 = \text{NH}_4\text{TcO}_4$ $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 = 2\text{TcO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 17\text{CO} = \text{Tc}_2(\text{CO})_{10} + 7\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 18\text{K} + 16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{K}_2\text{TcH}_9 + 16\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 7\text{H}_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{Tc}_2\text{S}_7 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$					
Д – NH_4TcO_4	Е – TcO_2	Ф – $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	Г – K_2TcH_9	К – H_2S	Л – Tc_2S_7

Задача 5. «Вавилон».

Хельцький цар Мурсілл зруйнував Вавилон у 1595р. до н.е., чим поклав кінець правлінню Першої Вавилонської династії. В 1962 році археологічна експедиція на березі Ефрату знайшла поряд зі стародавнім Вавилоном хельцький воєнний одяг XVI ст. до н.е. Дослідження тканини показали, що вміст ^{14}C ($\tau_{1/2} = 5703$ років) складає $64,9 \pm 0,4\%$ від норми.

5.1 Основним джерелом Карбону-14 в атмосфері є реакція між тепловими нейтронами та атомами Нітрогену, що відбувається в верхніх шарах тропосфери та стратосфери. Наведіть рівняння реакції утворення ^{14}C в атмосфері.



5.2 Наведіть рівняння радіоактивного розпаду ^{14}C та обчисліть константу розпаду.



5.3 Коротко та змістовно поясніть сутність методу ^{14}C -датування археологічних об'єктів.

Метод використовується для встановлення віку об'єктів біологічного походження. Доки організм живий, відбувається обмін ізотопами Карбону, внаслідок чого вміст ^{14}C у зразку такий, як загалом в середовищі. Після смерті обмін ізотопами зупиняється і вміст ^{14}C починає зменшуватись за рахунок розкладу.

5.4 Визначте інтервал датування битви та відносну похибку аналізу.

Датування лежить у межах від $t_1 = \frac{\ln \frac{1}{0.649 - 0.004}}{1.21 \cdot 10^{-4}} = 3625$ р до $t_2 = \frac{\ln \frac{1}{0.649 + 0.004}}{1.21 \cdot 10^{-4}} = 3523$ р тому. Таким чином, дата зруйнування Вавилону 1612 ± 51 р. до н.е.

Похибка методу складала $= \frac{|1612 - 1595|}{1595 + 1962} \cdot 100\% = 0.5\%$

5.5 Обчисліть у скільки разів, порівняно з датою битви, зменшилась радіоактивність зразка тканини у 1962 році.

Оскільки радіоактивність прямо пропорційна кількості радіоактивного ізотопу, то вона зменшилась у $100/64,9 = 1,54$ рази

Задача 6. «Інгібітор дозрівання».

Багато хто знає, що гормоном дозрівання багатьох овочів та фруктів є звичайний етилен. Але не всі знають, що його антагоністом є газуватий за кімнатної температури циклічний ненасичений вуглеводень (**МСР**), якій широко використовується в харчовій промисловості для продовження строку зберігання овочів та фруктів. Торгівельною формою цієї сполуки є суспензія в парафіні її літієвої солі, яку отримують взаємодією 3-хлор-2-метилпропена-1 з LDA (сильна нуклеофільна основа):



МСР поступово виділяється з парафінових пігулок за рахунок гідролізу його солі вологою повітря. Повний гідроліз парафінових пігулок масою 10 г призводить до утворення 158,8 мл газу (при 298 К та 101,1 кПа) з густиною за етиленом 1,93.

6.1 Визначте формулу **МСР**.

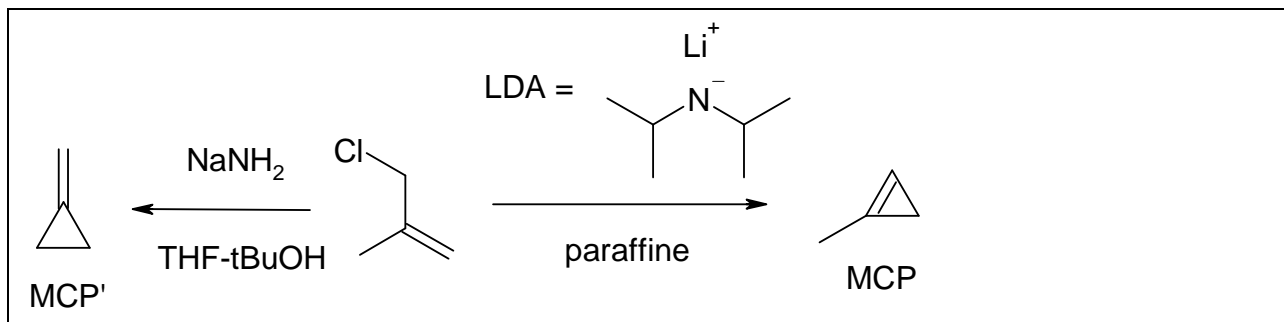
$$M_w = 54. \text{C}_4\text{H}_6$$

6.2 Обчисліть масову частку **МСР** у пігулках.

$$W = M_w p V / (RTm) = 3,5\%$$

Якщо замість LDA при реакції з 3-хлор-2-метилпропеном-1 використовувати амід натрію, то утвориться ізомерна сполука **МСР***.

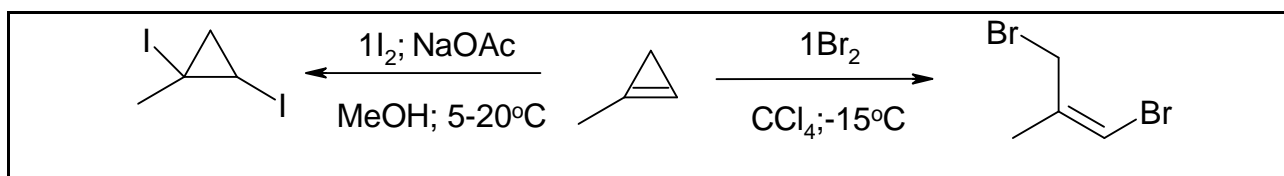
6.3 Зобразіть структурні формули **МСР** та **МСР***, якщо **МСР*** має площину симетрії.



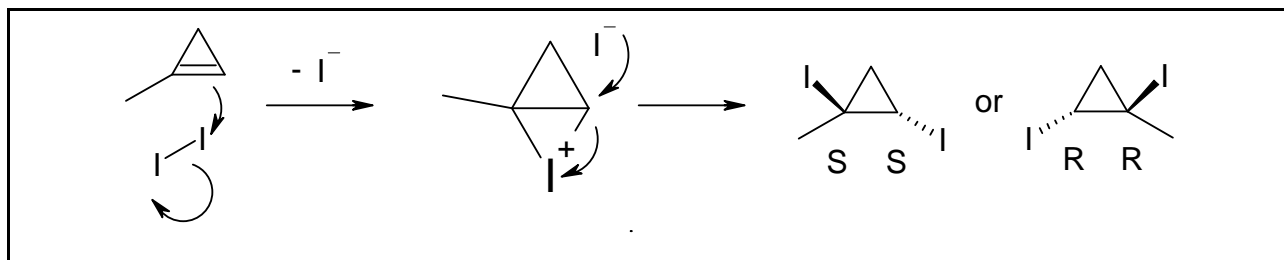
Нижче на схемі наведено декілька перетворень в які вступає **MCP**. Зауважте, що в обох перетвореннях використовується один еквівалент галогену.



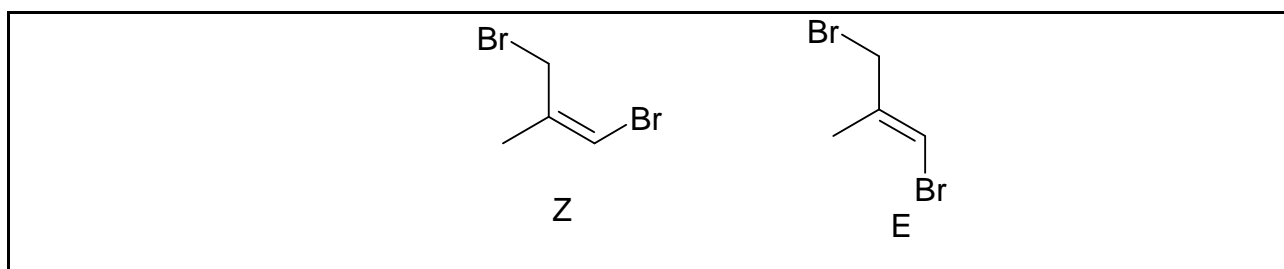
6.4 Визначте зашифровані речовини, якщо в сполуці **B** є два асиметричних атоми, а в **C** – жодного. Сполука **C** не є лінійною.



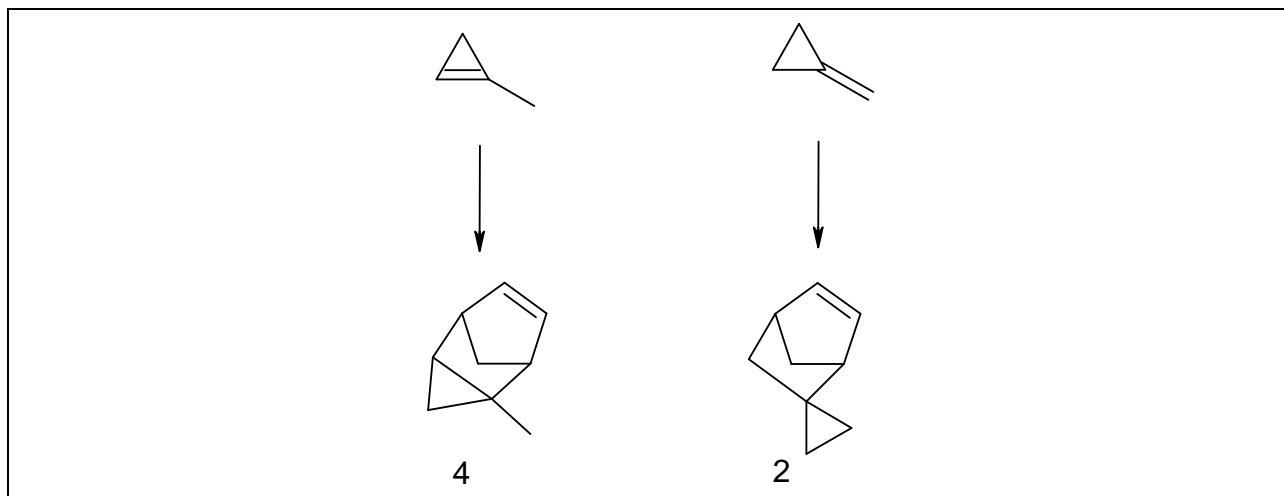
6.5 Наведіть механізм перетворення **MCP** → **B**, намалюйте всі можливі просторові ізомери продукту цього перетворення та вказіть конфігурацію асиметричних центрів в цих сполуках за RS-номенклатурою.



6.6 Сполука **C** утворюється у вигляді двох стереоізомерів. Намалюйте їх структурні формули.



6.7 Наведіть будову продуктів реакції взаємодії циклопентадієну зі сполуками **МСР** та **МСР*** (реакція Дільса-Альдера). Позначте кількість асиметричних атомів Карбону в них.



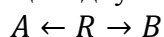
Задача 7. «Кінетичний та термодинамічний контроль».

Іноді, гортаючи підручники, здається, що кінетика та термодинаміка в хімічних реакціях є дещо відокремленими одне від одного. Насправді, хімічні реакції можуть знаходитися під термодинамічним і кінетичним *контролем* залежно від умов реакції.

7.1 Виберіть правильні відповіді (може бути одна і більше правильних відповідей). Для того щоб досягти кінетично вигідного продукту потрібно:

- Підвищити температуру, тому що реагенти будуть швидше проходити активаційний бар'єр;
- Знизити температуру, тому що рівновага не буде встановлюватися при низькій температурі;
- Підвищити температуру, тому що термодинамічно вигідний продукт буде нестабільним при цій температурі;
- Знизити температуру, тому що при низькій температурі рівновага буде зсунута в сторону реагентів.

Наступні криві ілюструють два процеси, що відбуваються за схемою:

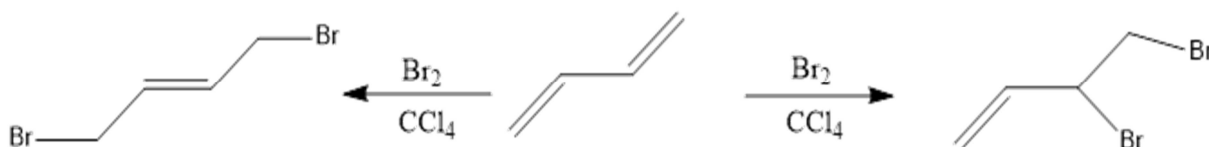




7.2 **Вкажіть** вірні твердження щодо кривих (може бути одна і більше правильних відповідей):

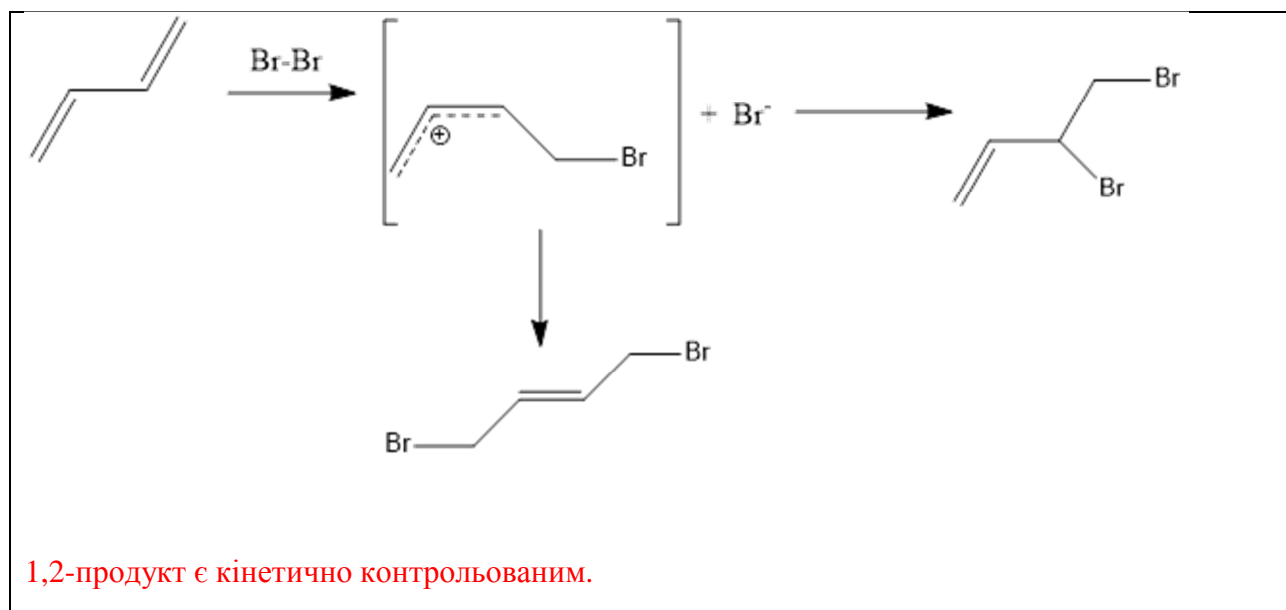
- На першій кривій за будь-якої температури експерименту буде переважати продукт В.
- За високих температур на першій кривій А і В будуть в рівновазі.
- У реакції на другій кривій на відміну від першої продукт В не є кінетично вигідним.
- За низьких температур вихід продукту А у першій реакції буде більшим ніж на другій
- На обох кривих R за низьких температур буде швидко руйнуватися та повільно утворюватися.

Яскравою ілюстрацією того, що при різних температурах можуть утворюватися різні продукти є реакція бутадієну з Br_2 в CCl_4 .



За температури 0°C 1,2-продукт є більш вигідним (71:29), тоді як при 40°C переважно утворюється 1,4-продукт.

7.3 **Зобразіть** механізми реакцій 1,2-приєднання та 1,4-приєднання. **Вкажіть**, який з цих продуктів є кінетично, а який термодинамічно контрольованим?



7.4 **Розрахуйте** різницю енергій активації утворення 1,4 та 1,2-продуктів при 0°C .

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

$\Delta E_a = 2032 \text{ Дж/ моль}$

10 клас (експериментальний тур)

Визначення константи швидкості реакції гідролізу етилацетату

Реакція гідролізу естерів суттєво прискорюється у кислому або лужному середовищах. В обох випадках це багатостадійний складний процес. Якщо кількість води набагато перевищує кількість естеру, то швидкість реакції залежить лише від концентрації естеру

$$-\frac{dC_{est}(t)}{dt} = kC_{est}(t), \quad (1)$$

де k – константа швидкості реакції, $C_{est}(t)$ – концентрація естеру у даний момент часу (поточна концентрація). У такому вигляді рівняння (1) описує кінетику реакції 1-го порядку. Його розв'язок може виражатись у такій формі

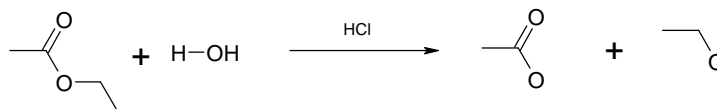
$$C_{est}(t) = C_{est}(0)e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

Тут $C_{est}(0)$ – початкова концентрація естеру. Рівняння (2) можна також представити і в логарифмічній формі

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{est}(0)}{C_{est}(t)} \right) \quad \text{або} \quad \ln(C_{est}(t)) = \ln(C_{est}(0)) - kt \quad (3)$$

З останнього рівняння видно, що $\ln(C_{est}(t))$ лінійно залежить від часу. Ця властивість і використовується для доведення/підтвердження, що реакція проходить за першим порядком.

Завдання: Маючи у розпорядженні естер (етилацетат), розчин хлоридної кислоти, 0.1н натрій гідроксид, індикатор, а також хронометр, термостат, весь необхідний посуд для кислотно-лужного титрування виконайте експериментальне дослідження, яке підтверджує, що реакція кислотного гідролізу етилацетату є реакцією першого порядку та визначте середнє значення константи швидкості k .



Інструкція до роботи

1. Основна ідея роботи полягає у визначенні залежності концентрації етилацетату від часу з наступною побудовою кінетичної кривої та її аналізом. Оскільки продуктом реакції є кислота, то її можна експериментально визначати кислотно-лужним титруванням. Для цього у задані моменти часу необхідно проводити з реактора відбір проб. Щоб сповільнити реакцію в уже відібраній пробі, її вміст розводять холодною водою.

2. Реакційною ємністю (реактором) служить пронумерована мірна колба на 100 мл з гумовим корком, яка знаходиться у водяному термостаті, що підтримує температуру 55°C (для кожного учасника – свій номер колби-реактора).

Перед початком роботи у колбу налито 75 мл розчину хлоридної кислоти.

Роботою термостата опікується лаборант. Ваші обов'язки лише віддавати і приймати колбу зі своїм номером у потрібний час лаборанту !

3. Титрування кожної проби проводиться двічі і береться середнє значення об'єму титранту. Тому перед початком роботи необхідно приготувати 2 колби для титрування, в які налити по 25-50 мл холодної дистильованої води та додати 2-3 краплі індикатора. Вам пропонується на вибір 4 індикатори: лакмус, фенолфталеїн, метиловий червоний та метиловий оранжевий, з яких Ви повинні вибрати один, базуючись на наведених даних таблиці. Для ацетатної кислоти $pK=4.76$

Індикатор	pH переходу
Лакмус	5.0 – 8.0
Фенолфталеїн	8.0 – 10.0
Метиловий червоний	4.4 – 6.2
Метиловий оранжевий	3.1 – 4.4

Відповідь необхідно письмово вказати на прикріпленому аркуші і здати викладачу до початку виконання роботи. Правильність вибору індикатора оцінюється окремо.

4. Взяти з термостату **свою** колбу-реактор, додати до неї піпеткою 3 мл естеру, **ретельно** перемішати і швидко цією ж піпеткою відібрати не менше 7 мл нульової проби. У кожну з приготовлених для титрування колб внести по 3 мл проби і цей момент часу зафіксувати як час початку реакції на електронному годиннику та занести у таблицю. Закрити колбу-реактор корком і здати її лаборанту для термостатування. Залишки проби в піпетці вилити у зливи (кристалізатор на столі).

5. Провести титрування двох проб 0.1н розчином NaOH. Визначити середнє значення об'єму титранту і занести його у таблицю для часу $t=0$. Вважати, що в цей час естер ще взагалі не гідролізується і весь титрант іде на нейтралізацію хлоридної кислоти.

6. Вилити у раковину відтитровані розчини, помити колби і підготувати їх для наступного титрування у такий же спосіб, як і для нульової проби.

7. У подальшому проводити відбір проб для титрування згідно запланованого у таблиці часу. Моментом фіксації часу відбору проби вважати час виливання проб у колбу для титрування. Його вважають істинним (фактичним) часом і записують в окрему колонку таблиці. Саме його використовують для побудови графічної залежності. Він необов'язково мусить співпадати із запланованим часом.

1. **Розрахуйте** концентрацію ацетатної кислоти та естеру у кожний момент часу. Враховуйте, що титруються разом хлоридна та ацетатна кислоти. Запишіть ці значення у таблицю в кінці завдання. Густина чистого естеру 0.897 г/мл (вважати, що розчин у реакторі має густину 1 г/мл).

2. **Обчисліть** графічно константу швидкості реакції гідролізу ($k_{\text{в}}^{-1}$), використовуючи дані формули (3). Визначте період напівреакції.

3. **Обґрунтуйте** вибір індикатора для титрування

4. **Поясніть** навіщо потрібен термостат?

5. **Обчисліть** енергію активації реакції гідролізу, якщо відомо, що за температури 35°C константа швидкості складає 0,0071 хв⁻¹.

--

Таблиця

№ досліду	Час годинника	Орієнтовний час після початку досліду, хв	Фактичний час годинника	Фактичний час від початку досліду, хв	Об'єм титранту, мл			Концентрація CH_3COOH , моль/л	Концентрація естеру, моль/л
					Проба 1	Проба 2	середній		
1		0		0					
2		7							
3		15							
4		25							
5		40							
6		60							
7		90							
8		120							

11 клас. 1 тур.

Задача 1. Ізомери 1



Лебедєв С. В. Остромисленський І. І.

Серед сполук з формулою C_4H_6 найбільш відомою є 1,3-бутадиєн, обсяг світового виробництва якого складає $12,3 \cdot 10^6$ тон на рік. Вперше він був виділений французьким хіміком Джозефом Кавентоу у 1863 році а його структура була встановлена у 1886 році англійським хіміком Генрі Армстронгом. Однак у більшості науковців ця сполука асоціюється з іменами двох російських хіміків: Сергія Васильовича Лебедєва та Івана Івановича Остромисленського. Ці два вчені розробили синтетичні методи отримання 1,3-бутадиєну, що дало змогу промислово виготовляти вироби з гуми.

У методі Лебедєва, що був впроваджений у Радянському Союзі і використовувався на території всієї Східної Європи та Бразилії до кінця 70-х років минулого століття, етанол пропускали над каталізатором $SiO_2-Al_2O_3$ при $370 - 450$ °С. Унікальність цього процесу полягала у його простоті і селективності, яка досягала 70%. Метод Остромисленського, який був впроваджений у 1942 році у США і досі використовується у Китаї та Індії, є двостадійним процесом. На першій стадії етанол окислюється до оцтового альдегіду при дії $Cu_2Cr_2O_5$ як каталізатора при 200 °С. Потім еквімолярну суміш оцтового альдегіду та етанолу пропускають над каталізатором $SiO_2-Ta_2O_5$ з утворенням бутадиєну з високим виходом.

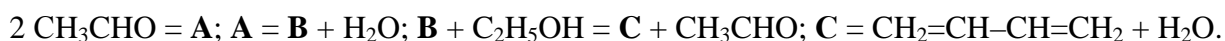
1.1 Запишіть хімічні рівняння процесів Лебедєва та Остромисленського.

Лебедєв	$2 CH_3CH_2OH = CH_2=CH-CH=CH_2 + 2 H_2O + H_2$
Остромисленський	1 стадія: $CH_3CH_2OH = CH_3CHO + H_2$
	2 стадія: $CH_3CH_2OH + CH_3CHO = CH_2=CH-CH=CH_2 + 2 H_2O$

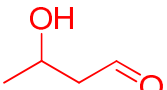

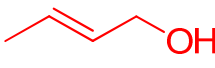
1.2 Визначте роль каталізаторів у вищезгаданих процесах (необхідне відмітити X).

Каталізатор\Роль	Дегідрування	Дегідратація
$SiO_2-Al_2O_3$	X	X
$Cu_2Cr_2O_5$	X	
$SiO_2-Ta_2O_5$		X


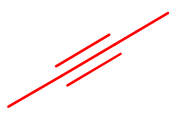





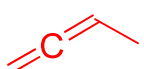
Не зважаючи на те, що ці два процеси відомі вже дуже давно, їх детальний механізм вивчається досі. Так наприклад квантово-механічні розрахунки процесів на поверхні каталізатору були виконані китайськими вченими в 2015 році. Однак всі дослідження вказують на те, що процеси Лебедєва та Остромисленського відбуваються за однаковою схемою, а першою стадією процесу Лебедєва є окислення етанолу. Загалом ця схема зображена нижче.



1.3 Розшифруйте структурні формули речовин А-С

<p>A</p> 	<p>B</p> 	<p>C</p> 
---	---	---





1.4 Окрім 1,3-бутадієну є ще ряд вуглеводнів з формулою C_4H_6 . Зобразіть їх структурні формули. Чи є серед них оптично активні?

				
				
<p>Чи є оптично активні: ні</p>				

1.5 Слід зазначити, що на даний момент всі можливі ізомери вуглеводнів C_4H_6 синтезовані і вивчені. Нижче наведена таблиця з деякими їх властивостями. Заповніть пусті клітинки таблиці.

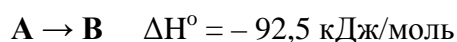
Таблиця 1. Структурні особливості ізомерних вуглеводнів C_4H_6 .

#	Структура	Кількість типів еквівалентних протонів	Кількість типів еквівалентних ядер карбону	Наявність вісі (вісей) симетрії	Наявність площини (площин) симетрії
1		3	2	так	так
2		3	4	ні	так
3		3	4	ні	так
4		3	3	ні	так

5		2	3	так	так
6		2	2	так	так
7		3	4	ні	ні
8		1	2	так	так

Задача 2. Сонячні батареї.

Вуглеводень квадрициклен (**A**) має потенційне використання у сонячній енергетиці. Під дією ультрафіолетового випромінювання речовина **B** ізомеризується у **A**. Оборотно перетворення $A \rightarrow B$ відбувається з виділенням тепла. Завдяки цій властивості реакція була запропонована для запасання сонячної енергії.



Розглянемо сонячну батарею з 10 молями **B**. Під дією світла речовина **B** перетворюється у **A** на 85%, після чого батарею більше не опромінюють.

2.1 Розрахуйте максимальну кількість енергії, яку можна отримати з цієї батареї при ККД приймача 65%?

$$E = 10 \times 0,85 \times 0,65 \times 92,5 = 511,1 \text{ кДж/моль}$$

Основна проблема використання квадрициклону - це підбір каталітичних систем для прискорювання екзотермічної реакції $A \rightarrow B$ при температурах використання батарей. У відсутності каталізатора термічна ізомеризація **A** при кімнатній температурі майже не відбувається, а починається при підвищених температурах (час напівперетворення при 160 °C складає 2,58 години, а при 200 °C складає 5,14 хв).

2.2 Розрахуйте енергію активації ізомеризації $A \rightarrow B$, якщо ця реакція є першого порядку.

Для реакції першого порядку $k = \ln 2 / t_{0,5}$. Використовуючи рівняння Ареніуса

$$\ln(k_1/k_2) = E_a/R \times (1/T_2 - 1/T_1) = \ln(t_{0,5}(2)/t_{0,5}(1))$$

Отже при значеннях $t_{0,5}(1) = 155 \text{ хв}$; $t_{0,5}(2) = 5,14 \text{ хв}$; $T_1 = 433 \text{ К}$ та $T_2 = 473 \text{ К}$ отримуємо:

$$E_a = \ln(t_{0,5}(2)/t_{0,5}(1)) R / (1/T_2 - 1/T_1) = 141\,534 \text{ Дж/моль} = \mathbf{141,5 \text{ кДж/моль}}$$

2.3 Розрахуйте, за який час приймач може отримати 90% енергії, накопиченої у сполуці **A** при температурі 25 °С за умови відсутності каталізатору.

Розрахуємо константу швидкості реакції k при температурі 298 К за формулою Ареніуса використавши значення енергії активації отриманої в п. 2.2. Значення $k_{433} = \ln 2/t_{0,5}(433) = 4,47 \times 10^{-3} \text{ хв.}$

$$\ln(k_{433}/k_{298}) = E_a/R \times (1/298 - 1/433) = 141\,534 \times 1,046 \times 10^{-3} / 8,31 = 17,81$$

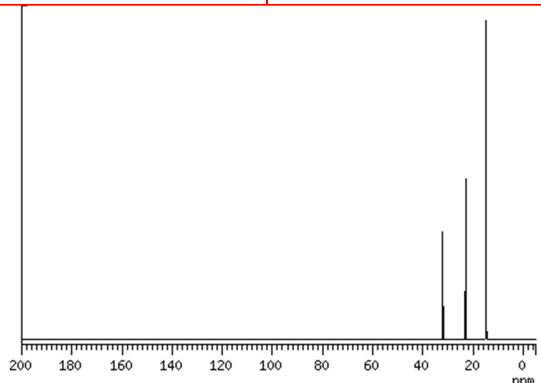
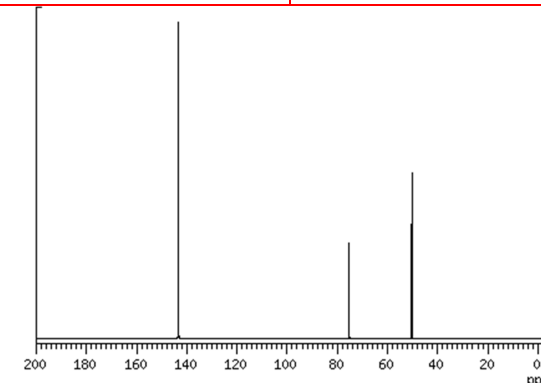
$$\text{Звідки } k_{298} = k_{433} / 5,43 \times 10^7 = 8,23 \times 10^{-11} \text{ хв}^{-1}$$

Далі використовуючи інтегральну форму кінетичного рівняння для першого порядку

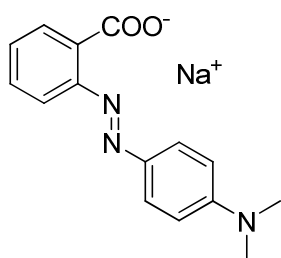
$$\ln(c_0/c) = k \times t \text{ отримуємо } t = \ln 10 / k = 2,798 \times 10^{10} \text{ хв} \sim 53\,234 \text{ роки.}$$

Основний метод синтезу вуглеводню **B** це реакція сполуки **C** та бінарного газу **D** при 350 °С. **C** та **D** є речовинами, що активно використовуються у промисловості. Газ **D** у промисловості отримують взаємодією бінарної речовини **E** (містить 62,53% металу **M**) з водою. Сполука **C** також є вуглеводнем, який є рідиною за нормальних умов, але спонтанно димеризується у твердий димер **F**. Обробка **C** сильними основами призводить до утворення ароматичного аніону **G**, що має вісь симетрії 5-го порядку.

2.4 Розшифруйте структурні формули вищезгаданих сполук **A – G** та металу **M**, якщо відомо, що речовини **A** та **B** мають однакову симетрію, а їх ^{13}C ЯМР спектри наведені нижче.

A	B	C	D HC≡CH
E CaC₂	F	G	M Ca
			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки A		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр сполуки B	

Задача 3. Гра з кольорами.

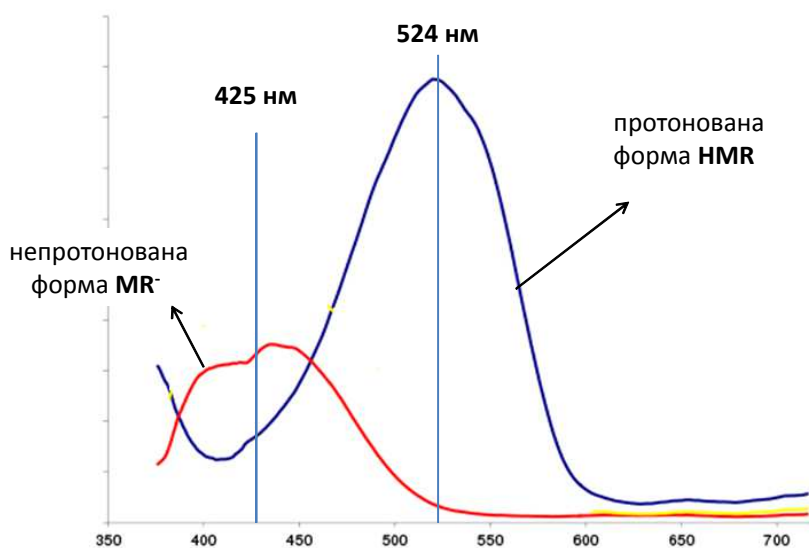


метиловий червоний
Mr = 291.29

Метиловий червоний (**NaMR**) – відомий кислотно-основний індикатор, що знайшов своє застосування у спектрофотометричному визначенні рН.

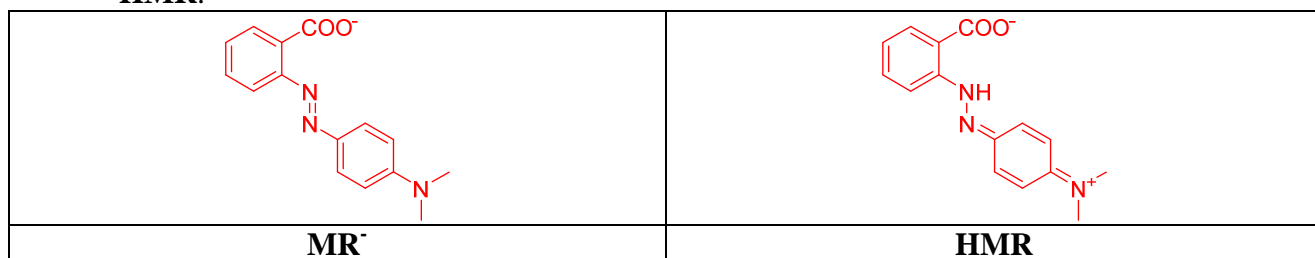
Для визначення рK_a метилового червоного було застосовано наступний метод. До 10 мл стандартного розчину **NaMR** додають 25 мл 0,04 М натрій ацетату, деяку кількість 0,02 М розчину оцтової кислоти та розчин доводять до 100 мл. рН отриманого розчину дорівнює 4,80. Помістивши розчин в кювету з довжиною шляху 1 см, вимірюють поглинання при двох значення довжини хвилі: 425 нм та 524 нм; вони дорівнюють відповідно 0,280 та 0,852.

Нижче наведено спектри поглинання та відповідні екстинкції кислоти та основної форм метилового червоного.



$$\begin{aligned}\epsilon_{524}(\text{HMR}) &= 44\,640 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \\ \epsilon_{425}(\text{HMR}) &= 3\,860 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \\ \epsilon_{524}(\text{MR}^-) &= 740 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \\ \epsilon_{425}(\text{MR}^-) &= 18\,530 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

3.1 Наведіть структурні формули кислоти та основної форм метилового червоного **MR⁻** та **HMR**.



3.2 Якого кольору розчин метилового червоного?

при рН = 1: _____ **червоний**

при рН = 8: _____ **жовтий (помаранчевий)**

3.3 З наведених вище даних розрахуйте рK_a індикатора.

Загальне поглинання складається з поглинання обох форм:

$$A = A(\text{MR}^-) + A(\text{HMR}) = \epsilon_i(\text{MR}^-) \times l \times [\text{MR}^-] + \epsilon_i(\text{HMR}) \times l \times [\text{HMR}]$$

отже вимірювання при двох довжинах хвиль отримуємо систему рівнянь

$$0.852 = 740 [\text{MR}^-] + 44\,640 [\text{HMR}]$$

$$0.280 = 18\,530 [\text{MR}^-] + 3860 [\text{HMR}]$$

Розв'язуючи його отримуємо, що

$$[\text{MR}^-] = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \text{ а } [\text{HMR}] = 1,89 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = ([\text{MR}^-] \cdot [\text{H}^+]) / [\text{HMR}] = 1,12 \cdot 10^{-5} \cdot 1,585 \cdot 10^{-5} / 1,89 \cdot 10^{-5} = 9,367 \cdot 10^{-6} \quad \text{pK}_a = 5,03$$

или

$$pK_a = pH - \log ([MR^-]/[HMR]) = 4,80 - (-0,228) = 5,03$$

3.4 Розрахуйте, який об'єм 0,02 М розчину оцтової кислоти було додано у методиці. pK_a (CH_3COOH) = 4,8

Нехай кількість речовини оцтової кислоти - x моль. Оскільки відношення молярних концентрацій протонованої та непротонованої форми буде залежати лише від кількості речовини складемо відношення:

$$K_a = [H^+] \cdot (0,01) / x$$

$$x = 0,01 \text{ моль.}$$

$$V = 50 \text{ мл}$$

3.5 Розрахуйте, яка кількість NaMR (у міліграмах) містилась у 10 мл стандартного розчину з методики.

Зі спектрофотометричних даних: сумарна концентрація дорівнює $3,01 \cdot 10^{-5}$ М. Отже початкова концентрація $3,01 \cdot 10^{-4}$ М. Кількість речовини $3,01 \cdot 10^{-6}$ моль. Отже маса 0,877 мг

Задача 4. Кристалографія.

Проста речовина X за звичайних умов існує у стійкій кристалічній модифікації, кубічну елементарну комірку якої зображено на Рис. 1. Стала кристалічної ґратки a , тобто довжина ребра цієї комірки, становить $5,4309 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), а густина речовини $2,329 \text{ г/см}^3$.

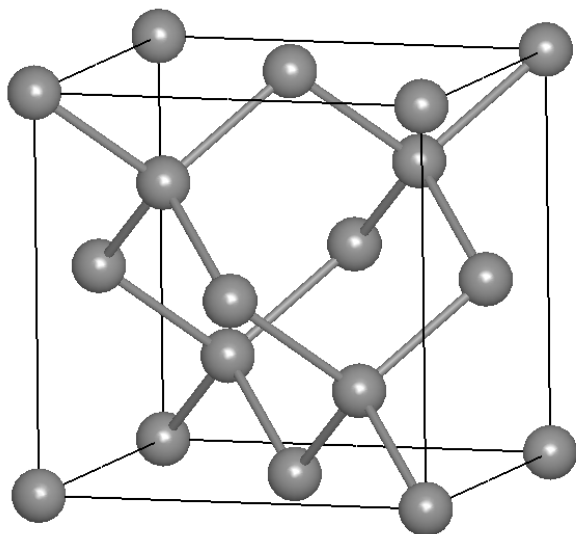


Рис. 1

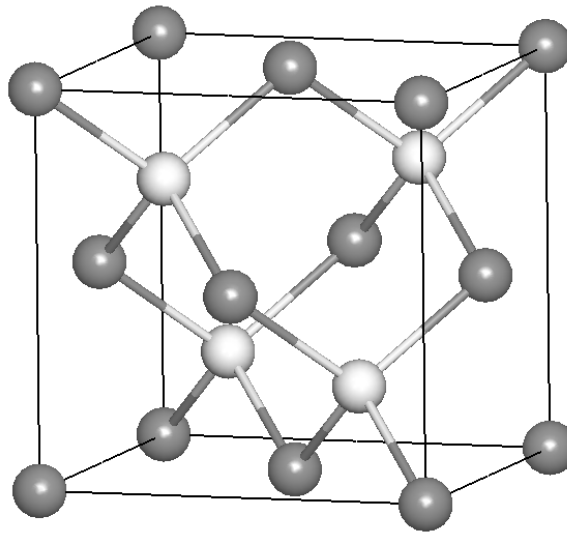
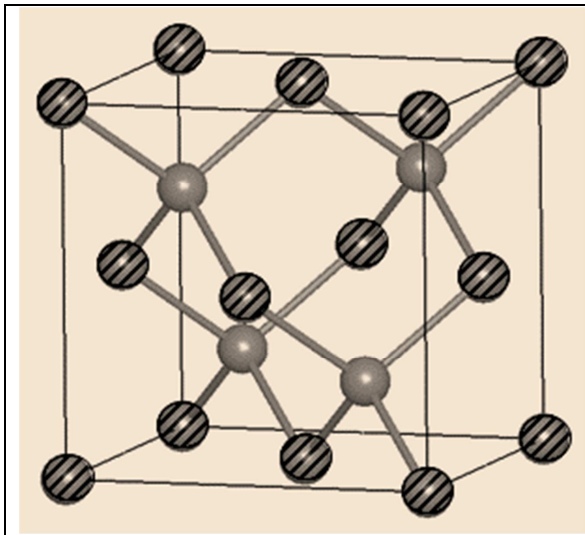


Рис. 2

4.1 Як називають такий тип структури? **Вкажіть** координаційне число атомів у ній.

Алмазоподібна структура, КЧ=4.

4.2 Ця структура побудована із двох гранецентрованих кубічних ґраток, вставлених одна в одну. **Зашифруйте атоми**, які належать до одної з цих ґраток.



Однакові сфери при найщільнішому пакуванні заповнюють собою приблизно 74% простору.

4.3 Порівняйте з цим значенням частку простору, яку заповнюють атоми на Рис. 1, **обчисливши** її. **Поясніть**, чому ковалентні кристали неметалів не бувають найщільніше упакованими.

Розглянемо частину кубу Рис. 1 з верхнього лівого кута. Її теж оберемо кубічною з довжиною ребра $a/2$. У вершинах цього меншого кубу буде 4 атоми, а в центрі – один атом, з'єднаний із ними усіма. Довжина зв'язку дорівнює тепер половині просторової діагоналі меншого кубу, тобто $a\sqrt{3}/4$. Ковалентний радіус атома чи радіус модельної кулі складає половину довжини зв'язку, тобто $a\sqrt{3}/8$. Повна кількість атомів в зображеній на Рис. 1 елементарній комірці становить $4+6/2+8/8=8$. Загальний об'єм такого числа куль складає $8 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{8}\right)^3 = a^3 \frac{\pi\sqrt{3}}{16}$, а об'єм комірки – a^3 . Отже, кулі займають $\frac{\pi\sqrt{3}}{16}$ частину куба, або приблизно 34%, що значно менше від типового для найщільнішої упаковки значення 74%.

Найщільнішій упаковці притаманні занадто велике як для ковалентно зв'язаних атомів координаційне число 12. Тому упаковки такого типу зустрічаються серед простих речовин лише у випадку ненасиченого металічного зв'язку.

4.4 Визначте речовину **X**. **Завдяки якій фізичній властивості** вона широко використовується і де саме?

Елементарна комірка об'ємом a^3 містить 8 атомів. Якщо $A_r(\mathbf{X})$ – відносна атомна маса, то 1 моль таких комірок важитимуть, з одного боку, $8A_r(\mathbf{X})$ г, з іншого, $2,329 \cdot N_A \cdot a^3$ г (де a виражено в см). З цього рівняння знаходимо

$$A_r(\mathbf{X}) = \frac{1}{8} \cdot 2,329 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (10^{-8}a)^3$$

Обчислення дає $A_r(\mathbf{X})=28,07$, отже, речовина **X** – кремній. Здатність кремнію бути напівпровідником зумовлює його широке використання в мікроелектроніці (як пасивна підкладка для мікросхем, як компоненти напівпровідникових пристроїв – діода, транзистора тощо).

Якщо на Рис. 1 розфарбувати атоми через один так, аби з'єднаними були лише атоми різного кольору, отримаємо модель елементарної комірки одного із структурних типів

неорганічних кристалів (Рис. 2). Зокрема, так кристалізується речовина **ZA**, густина якої $4,090 \text{ г/см}^3$, а стала ґратки $5,4093 \text{ \AA}$. Масова частка одного з елементів у ній $32,9\%$.

4.5 Вкажіть склад двох ґранецентризованих ґраток, визначених у п.2.

Кожна ґратка складається з одного типу атомів, тобто склад однієї можна позначити як **Z**, другої – **A**.

4.6 Знайдіть речовину **ZA**, назвіть її мінерал та структурний тип ґратки.

Елементарна комірка на Рис. 2 все ще містить 8 атомів, але це вже 4 формульні одиниці. Розрахунок $A_r(\text{A})+A_r(\text{Z})$ за формулою з п.4, скоригованої для цього випадку ($1/4$ замість $1/8$), дає відповідь $97,43$. Для елементів отримуємо $A_r(\text{A})=97,43 \cdot 0,329=32,05$ та $A_r(\text{Z})=97,43-32,05=65,38$, отже, речовина **ZA** – це **ZnS**. Відповідний мінерал – цинкова обманка, або сфалерит. Структурний тип вказується за саме назвою цього мінералу: тип цинкової обманки.

Задача 5. Термінатор.

*Джон Коннор. Час настав.
Ти прийшов мене вбити?
Ні. Ти повинен жити.*

Термінатор 3: Повстання машин

Ендоскелет термінатора серії T600 складається з легкого і міцного сплаву. При взаємодії сплаву з газоподібним хлором при нагріванні утворюється летка рідина **A** і тверда речовина **B**. Маса продуктів перевищує масу сплаву в 4 рази. Наважка **A** бурхливо взаємодіє з водою, утворюючи газ **C** і твердий залишок, який після прожарювання утворює білу речовину **D** масою $0,8 \text{ г}$. Ця ж наважка **A**, поміщена у вакуумовану посудину об'ємом 1 л і нагріта до 248°C , створює тиск $43,38 \text{ кПа}$. Наважка **B** масою $2,59 \text{ г}$, поміщена в цю ж посудину, створює тиск $55,96$ і $205,59 \text{ кПа}$ при температурах 420 і 1000°C відповідно.



5.1 Визначте якісний та кількісний склад сплаву. Наведіть формули речовин **A–D**.

Очевидно, що **D** – оксид, **A** – хлорид. Знайдемо його молярну масу:

$$n(\text{A}) = \frac{43,38 \cdot 1}{8,314 \times 521} = 0,010015 \text{ моль}; M_{\text{екв}}(\text{металу}) = \frac{0,8}{0,010015} - 8n = 79,88 - 8n.$$

Підходить Титан, оскільки його хлорид – рідина, а оксид білого кольору.

Знайдемо $M(\text{B})$:

$$\text{При } 420^\circ\text{C} = \frac{2,59 \times 8,314 \times 693}{55,96} = 266,66$$

$$\text{При } 1000^\circ\text{C} = \frac{2,59 \times 8,314 \times 1273}{205,59} = 133,33$$

Для двох варіантів знайдемо масу металу:

Ступінь окиснення	M, г/моль	Можливий елемент
1	71.88	–
2	63.88	~ Cu
3	55.88	Fe
4	47.88	Ti
5	39.88	–
6	31.88	–

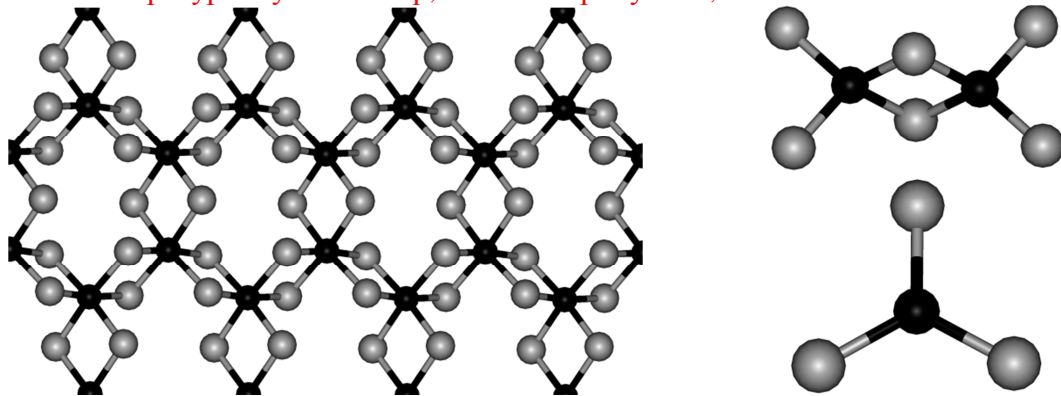
Таким чином, другий метал у сплаві – Алюміній.		420°C		1000°C	
	Ступінь окиснення	М, г/моль	Можливий елемент	М, г/моль	Можливий елемент
	1	231,22	–	97,88	–
	2	195,77	–	62,43	–
	3	160,32	–	26,98	Al
	4	124,87	–	–	–
	5	89,42	–	–	–
6	53,97	–	–	–	
Знайдемо співвідношення металів у сплаві. Якщо масова частка Титану – x ,					
$\frac{x \times 189.67}{47.87} + \frac{(1-x) \times 133.33}{26.98} = 4, \quad x = 0,9614.$					
$\omega(\text{Ti}) = 96,14\%$; $\omega(\text{Al}) = 3,86\%$					
A	B	C	D		
TiCl ₄	AlCl ₃	HCl	TiO ₂		

5.2 Опишіть будову речовини **B** в кристалічному, рідкому та газоподібному станах.
Наведіть координаційні числа центрального атома.

В твердому стані AlCl₃ утворює тривимірну сітку, кожен атом Алюмінію є гексакоординований, КЧ = 6.

В рідкий та газовій фазах (за низьких температур) є димером, атом Алюмінію є тетракоординований, КЧ = 4.

За високих температур існує мономер, плоский трикутник, КЧ = 3.



Речовина **D** є білим пігментом, що використовується для виготовлення фарби. Рекомендована витрата фарби, що містить 25% **D** за масою, становить 110 г/м². Фарбою, отриманою з одного Т600, можна пофарбувати огорожу площею 21115 м².

5.3 Розрахуйте масу ендоскелету Т600.

$$m(\text{TiO}_2) = 21115 \times 110 \times 0,25 = 580662,5 \text{ г}; \quad m(\text{Ti}) = 348019,4 \text{ г}; \quad \text{маса сплаву} = 362 \text{ кг}$$

«Колтан хімічно та термічно більш стійкий, протистоїть більшості видів зброї, не розчиняється навіть у царській воді»

Ендоскелет досконалішого термінатора серії T800 складається з «гіперсплаву», головним компонентом якого є «колтан». Зразок «колтану» масою 6,89 г повільно розчинився в суміші HF і HNO₃, з утворенням розчину 2-х речовин **E** і **F**, що не існують у вільному стані. Розчин розбавили водою і прокип'ятили. Білий осад, що утворився, після прожарювання складається з речовин **G** і **H** (**E**→**G**, **F**→**H**). Хімічні властивості **G** і **H** настільки схожі, що хімічно їх розділити майже неможливо. Тільки при нагріванні суміші в струмені водню з **H** утворюється речовина **I** (синього кольору, ступінь окиснення металу зменшується на 1, а маса суміші зменшується на 0,126 г. При обробці вихідної суміші **G** і **H** SOCl₂ утворюється газ **L** і кристалічні речовини **J** і **K** масою 10,742 і 4,255 г відповідно.

5.4 Визначте якісний та кількісний склад «колтану».

Очевидно, **G**, **H**, **I** – оксиди, **J** і **K** – хлориди. Припустимо, що **K** утворюється з **H**. Знаючи втрату маси оксиду при частковому відновленні та масу відповідного хлориду можна знайти еквівалент металу:

$$M_{\text{екв}} = \frac{4.255 \times 8}{0.126} - 35.45n = 270,16 - 35,45n.$$

Таким чином метал – Ніобій.

Якщо припустити що **K** утворюється з **G**, розв'язку немає.

$$\text{Маса другого металу: } 6.89 - \frac{4.255 \times 92.91}{270.16} = 5,42667$$

г, маса його хлориду 10,742 г

$$M_{\text{екв}} = \frac{5.42667 \times 35.45}{10.742 - 5.42667} = 36,19.$$

Метали – Ніобій і Тантал.

Склад «колтану»:

ω (Ta) = 78,76%

ω (Nb) = 21,24%

Ступінь окиснення	М, г/моль	Можливий елемент
1	234,71	–
2	199,6	–
3	163,81	–
4	128,36	–
5	92,91	Nb
6	57,46	–

Ступінь окиснення	М, г/моль	Можливий елемент
1	36,19	–
2	72,38	~Ge
3	108,57	–
4	144,76	~Nd
5	180,95	Ta
6	217,14	–

5.5 Наведіть формули речовин **E** – **K**.

E	F	G	H
H[TaF ₆], H ₂ [TaF ₇], H ₃ [TaF ₈]	H[NbF ₆]	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
I	J	K	L
NbO ₂	TaCl ₅	NbCl ₅	SO ₂

5.6 Метал, що входить до складу **G**, механічно та хімічно більш стійкий, ніж другий метал, і навіть сам «колтан». Поясніть, чому ж тоді SkyNET виробляла термінаторів з «колтану», а не з більш якісного чистого металу?

Розділення Танталу та Ніобію через близькість їх хімічних властивостей є вкрай важкою задачею. Тому простіше та вигідніше використовувати сплав Ta-Nb, який отримується при переробці мінеральної сировини, ніж чистий Тантал.

Задача 6. Гримуча суміш

В товстостінному сталевому циліндрі з поршнем обережно змішали 1 моль водню та 0,5 моль кисню при тиску 101,3КПа і температурі 291 К.

6.1 Запишіть зміни ентальпії, ентропії та енергії Гіббса, що супроводжували процес змішування.

$\Delta H_{\text{mix}} = 0$, бо газу можна вважати ідеальними, і їх молекули між собою не взаємодіють.

$\Delta S_{\text{mix}} = -n_{\Sigma} R (\chi_1 \ln \chi_1 + \chi_2 \ln \chi_2)$, де n_{Σ} – загальна кількість молів суміші ідеальних газів, χ_i – мольна частка відповідного компонента;

$$\Delta S_{\text{mix}} = -1,5 \cdot 8,31 \cdot (0,67 \ln 0,67 + 0,33 \ln 0,33) = 7,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T \Delta S_{\text{mix}} = -291 \cdot 7,9 = -2299 \text{ Дж}.$$

6.2 Чи змінились би значення ΔH , ΔS та ΔG , якби процес змішування відбувався при іншій температурі, наприклад 273 К?

Значення ΔH_{mix} та ΔS_{mix} для ідеальних газів не залежать від температури.

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T \Delta S_{\text{mix}} = -273 \cdot 7,9 = -2157 \text{ Дж}.$$

Суміш, що утворилася в циліндрі, швидко (теплообмін із середовищем відбутися не встиг) стиснули до об'єму 3,0 л, після чого суміш детонувала.

6.3 Оцініть температуру суміші на момент початку вибуху (в наближенні, що процес стискання відбувався оборотно).

Процес, що відбувається без теплообміну – адиабатичний. Рівняння оборотного адиабатичного процесу $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$, де $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$.

Газу двохатомні, $c_p = 7/2 R$, $c_v = 5/2 R$, $\gamma = 1,4$.

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p} = \frac{1,5 \cdot 8,31 \cdot 291}{101,3} = 35,8 \text{ л}$$

$$T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{291 \cdot 35,8^{0,4}}{3,0^{0,4}} \approx 785 \text{ К}$$

6.4 Чому процес утворення води супроводжується вибухом?

Тому що починається перебіг розгалуженої ланцюгової реакції, в кожному елементарному акті якої утворюється кілька активних вільних радикалів, кожний з яких породжує нову гілку ланцюгової реакції.

6.5 Наближено оцініть температуру газу, яка була досягнута в перший момент після детонації і повного згорання водню, враховуючи, що об'єм газів в циліндрі миттєво

збільшився за рахунок збільшення температури суміші, штовхаючи поршень, який створював сталий тиск 3,2 МПа.

Довідкова інформація: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}) = -241,8$ кДж/моль. Вважайте, що $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}})$ слабо залежить від температури. Прийміть, що теплоємність пари змінюється з температурою таким чином: $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

Щоб оцінити температуру слід розрахувати:

I) скільки теплоти виділилось при спалюванні водню, для вельми наближеної оцінки підійде значення ΔH_{298}° ;

II) до якої температури відбулося нагрівання за рахунок цієї теплоти утвореної водяної пари при сталому зовнішньому тиску. Під час розрахунків не враховуємо теплоємність самого циліндра з поршнем, бо йдеться про час, за який він не встигає нагрітися.

$$Q_p = -\Delta H_{298}^\circ = \int_{785}^T C_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}) dT;$$

$$241800 = \int_{785}^T (30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T) dT;$$

$$5,65 \cdot 10^{-3} T^2 + 30,13T - 268934 = 0; T \approx 4730 \text{ К.}$$

6.6 Чи можна для наближеної оцінки прийняти, що C_p пари також слабо залежить від температури і скористатись значенням C_p при температурі 298 К?

Якщо вважати, що $C_p = C_{p,298} = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 33,50$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, тоді

$$Q_p = -\Delta H_{298}^\circ = C_p(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}) \cdot (T - 785);$$

$$241800 = 33,50 \cdot (T - 785);$$

$$T \approx 8003 \text{ К}$$

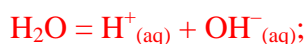
Оцінка виходить завищеною майже в два рази, так що в даному випадку залежність $C_p(T)$ краще брати до уваги.

Юний хімік, зробивши наведені розрахунки, вирішив дізнатися, чи змінюються з температурою властивості рідкої води. З'ясувалося, що теплоємність C_p рідкої води практично не залежить від температури. Він вважав також, що і рН такого чудового розчинника як вода, не залежить від температури, і для неї завжди рН = 7. Але в довіднику він наштовхнувся на значення рН при різних температурах, що відрізнялися від 7. Спочатку він здивувався, але потім зрозумів, в чому справа.

6.7 Поясніть, зростає чи падає рН води із зростанням температури, і з чим це пов'язано.

Чи означає відхилення рН чистої води від значення 7 при деякій температурі, що порушується нейтральність води?

рН пов'язане із константою дисоціації K_w молекул води на йони:



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \text{ рН} = -0,5 \lg K_w.$$

K_w , в свою чергу залежить від температури у відповідності із принципом Ле-Шательє.

Реакція дисоціації є ендотермічною, тож її константа зростає з температурою, концентрація йонів H^+ зростає, а рН, відповідно, падає.

рН чистої води дорівнює 7 (а $K_w = 10^{-14}$) лише за температури 298 К.

Відхилення значення рН чистої води від 7 з температурою не означає порушення

нейтральності розчину, бо в чистій воді концентрації йонів H^+ та OH^- однакові.

6.8 Оберіть, які з поданих значень рН (7,00; 6,61; 7,46; 6,29) відповідають якій температурі

t°C	0°C	25°C	50°C	80°C
pH	7,47	7,00	6,61	6,24

6.9 Оцініть ΔH_{298}° , ΔS_{298}° та ΔG_{298}° процесу, відповідального за зміну рН з температурою, та **поясніть знаки** величин ΔH та ΔS .

Для оцінки ΔH_{298}° використаємо припущення, що ентальпія реакції дисоціації не змінюється із температурою, і графік, побудований в координатах $\ln K_w - 1/T$ буде приблизно прямолінійним, з тангенсом кута нахилу, рівним $\frac{\Delta H^{\circ}}{R}$. Знаходимо значення K_w для різних температур:

температур:

$$K_{273} = 1,15 \cdot 10^{-15}; \quad K_{298} = 1,00 \cdot 10^{-14}; \quad K_{323} = 5,50 \cdot 10^{-14}; \quad K_{353} = 3,31 \cdot 10^{-13}.$$

Тоді: $\Delta H^{\circ} = 56700$ Дж

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_w = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 1.00 \cdot 10^{-14} = 79870 \text{ Дж};$$

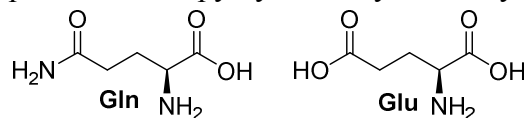
$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_{298}^{\circ}}{298} = -77,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

ΔH° – додатна величина, тому що дисоціація молекули води на йони потребує витрат енергії.

ΔS_{298}° – від'ємна величина, тому що розчин, в якому молекули води орієнтуються навколо йонів, є більш впорядкованим.

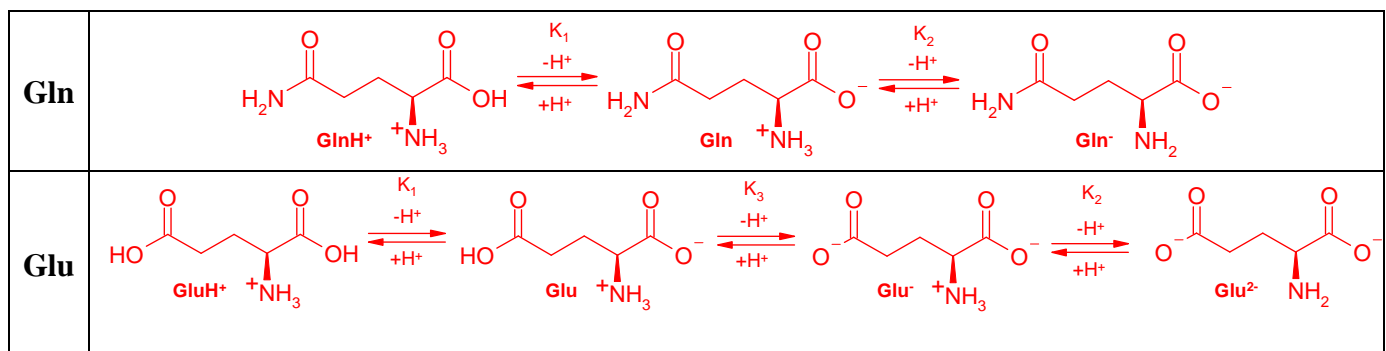
Задача 7. Амінокислоти.

Природні амінокислоти глутамін (**Gln**) та глутамінова кислота (**Glu**) відрізняються лише наявністю амідної та карбоксильної груп у бічному ланцюгу відповідно.



Проте, така незначна структурна відмінність досить істотно впливає на відмінність у хімічних властивостях.

7.1 Наведіть усі рівноваги, що існують у водному розчині кожної з амінокислот.

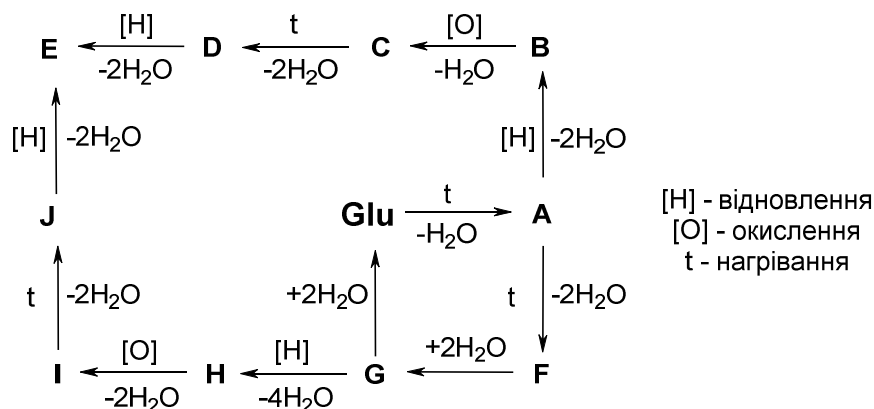


7.2 **Наведіть** формули для розрахунку констант усіх рівноваг, що наведені у пункті 7.1 та **розрахуйте ізоелектронну точку IP** (рН при якому в розчині не існує електричного заряду) для кожної з амінокислот, якщо відомо:

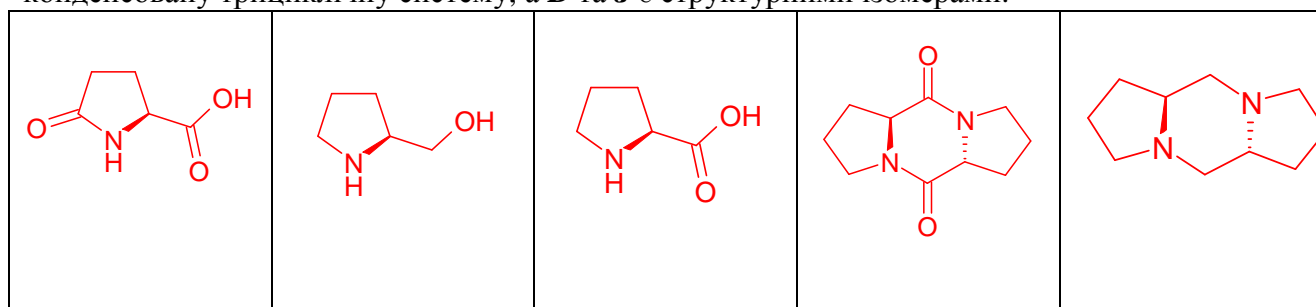
Амінокислота\рК	рК ₁ (кислотна)	рК ₂ (основна)	рК ₃ (додаткова)
Глутамін	2,17	9,13	-
Глутамінова кислота	2,19	9,67	4,25

Gln	$K_1=[H^+][Gln]/[GlnH^+]$, $pK_1=pH+lg[Gln]/[GlnH^+]$ $K_2=[H^+][Gln^-]/[Gln]$, $pK_2=pH+lg[Gln^-]/[Gln]$ в ізоелектронній точці $[H^+]+[GlnH^+]=[Gln^-]+[HO^-]$, оскільки $[HO^-]=K_w/[H^+]$, $K_b=K_w/K_2$, $[GlnH^+]=[H^+][Gln]/K_1$, $[Gln^-]=[Gln]K_2/[H^+]$ звідси $[H^+]^2(1+Gln/K_1)=K_w+K_2[Gln]$ $[H^+]=\{(K_1K_w+K_1K_2[Gln])/(K_1+[Gln])\}^{1/2}$ $K_1K_w \ll K_1K_2[Gln]$, $K_1 \ll [Gln]$, звідси $pH=1/2(pK_1+pK_2)=5,65$ альтернативне рішення: в ізоелектронній точці амінокислота знаходиться переважно в електронейтральній формі ($\alpha(Gln) \rightarrow 1$) $\alpha(Gln)=[H^+]K_1/([H^+]^2+[H^+]K_1+K_1K_2)=1$ $[H^+]K_1=[H^+]^2+[H^+]K_1+K_1K_2$ $[H^+]^2=-K_1K_2$ звідси $pH=1/2(pK_1+pK_2)=5,65$
Glu	$K_1=[H^+][Glu]/[GluH^+]$, $pK_1=pH+lg[Glu]/[GluH^+]$ $K_2=[H^+][Glu^{2-}]/[Glu^-]$, $pK_2=pH+lg[Glu^{2-}]/[Glu^-]$ $K_3=[H^+][Glu^-]/[Glu]$, $pK_3=pH+lg[Glu^-]/[Glu]$ з аналогічних міркувань (нехтуючи $K_3K_2K_1$ при виводі формули) як і в попередньому випадку $pH=1/2(pK_1+pK_3)=3,22$

7.3 **Розшифруйте схему перетворень:**



Відомо, що С також є природною амінокислотою; D, E, F та J мають у своєму складі конденсовану трициклічну систему, а D та J є структурними ізомерами.



A	B	C	D	E
F	G	H	I	J

7.4 Розрахуйте pH 1М водного розчину кожної з кислот, якщо його розбавити вдвічі:

- 1М водним розчином HCl;

- 1М водним розчином NaOH;

при розрахунках використовуйте округлення до 3-ї значущої цифри.

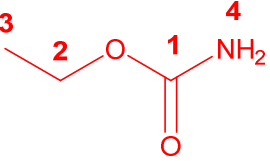
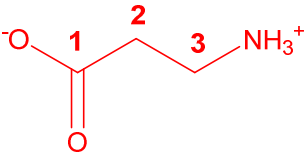
Gln	
HCl	Оскільки концентрація вихідної кислоти дорівнює концентрації доданої кислоти можна припустити, що наша амінокислота майже повністю знаходиться в формі GlnH^+ , тобто використовуємо рівновагу K_1 . Враховуємо, що при змішуванні розчинів він розбавився вдвічі, тобто концентрація стала 0,5М. Виходячи з рівняння матеріального балансу: $[\text{GlnH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,5$, з іншого боку $[\text{Gln}] + [\text{GlnH}^+] = 0,5$, тобто $[\text{Gln}] = [\text{H}^+] = x$, тоді $K_1 = x^2 / (0,5 - x) = 1 \cdot 10^{-\text{p}K_a} = 0,00676$, звідси $x = 0,0549$, pH=1,26
NaOH	З тих самих міркувань $K_b = K_w / K_2 = x^2 / (0,5 - x) = 1 \cdot 10^{-14} / 1 \cdot 10^{-\text{p}K_a} = 1,349 \cdot 10^{-5}$, звідси $x = 2,59 \cdot 10^{-3}$, pOH=2,59, pH=11,41
Glu	
HCl	З аналогічних міркувань використовуємо для розрахунку рівновагу K_1 : $K_1 = x^2 / (0,5 - x) = 1 \cdot 10^{-\text{p}K_a} = 0,00647$, звідси $x = 0,0538$, pH=1,27
NaOH	В даному випадку при змішуванні еквімолярних кількостей глутамінової кислоти та NaOH утворюється глутамат натрію, тобто кисла сіль. У такому випадку для розрахунку pH можна застосувати формулу: pH=1/2(pK₃+pK₂)=6,96

11 клас. 2 тур.

Задача 1. Спектроскопія

Нижче наведено ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР та ІЧ спектри трьох речовин А – С з однаковою бруто-формулою $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$.

1.1 Наведіть структури речовин А – С.

		
A	B	C

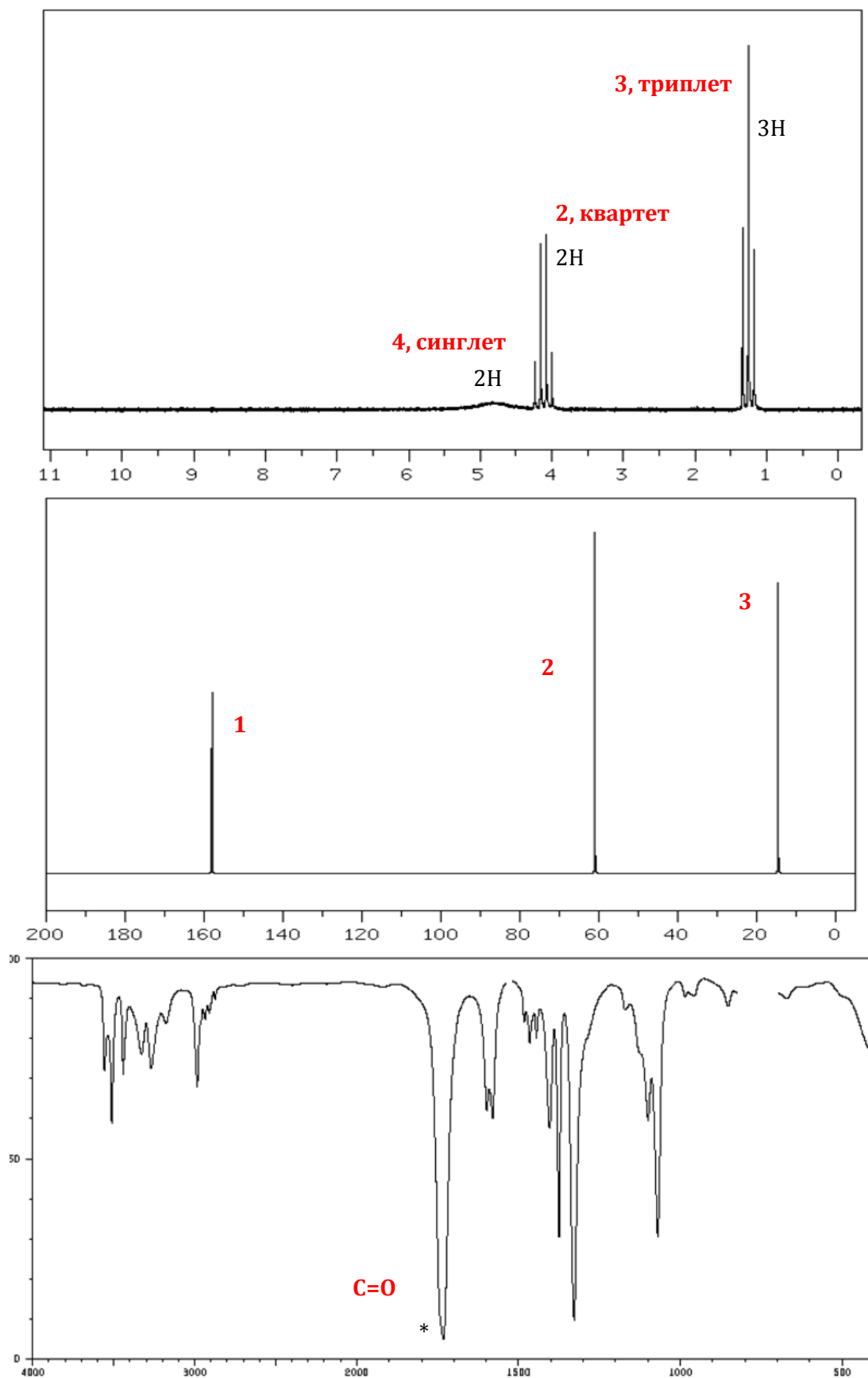
1.2 Співвіднесіть сигнали в ^1H та ^{13}C ЯМР спектрах. Для цього пронумеруйте атоми в знайдених у п. 1-1 вами структурних формулах речовин і позначте відповідними цифрами сигнали на спектрах.

1.3 На ^1H ЯМР спектрах вказіть мультиплетність сигналів.

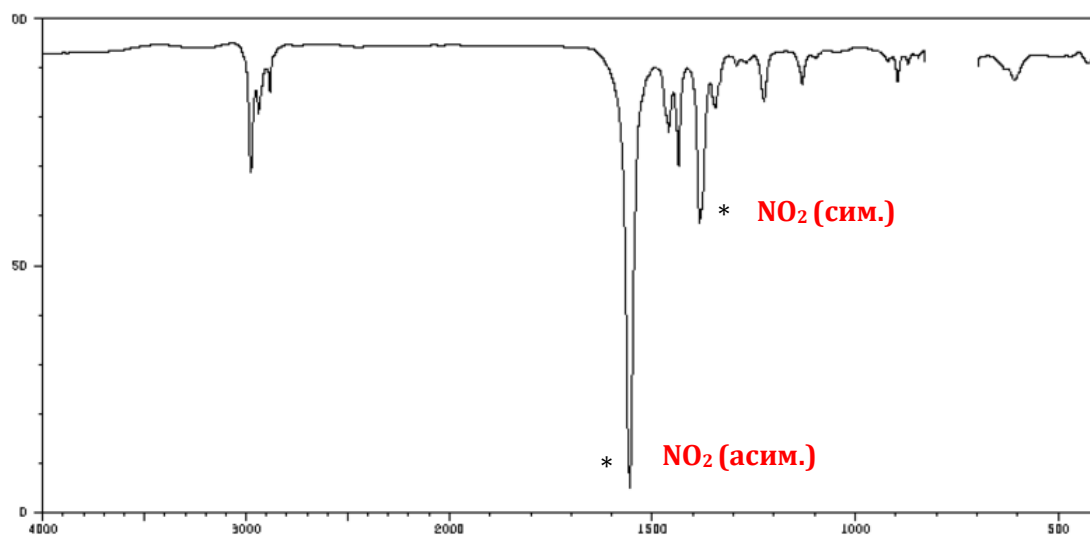
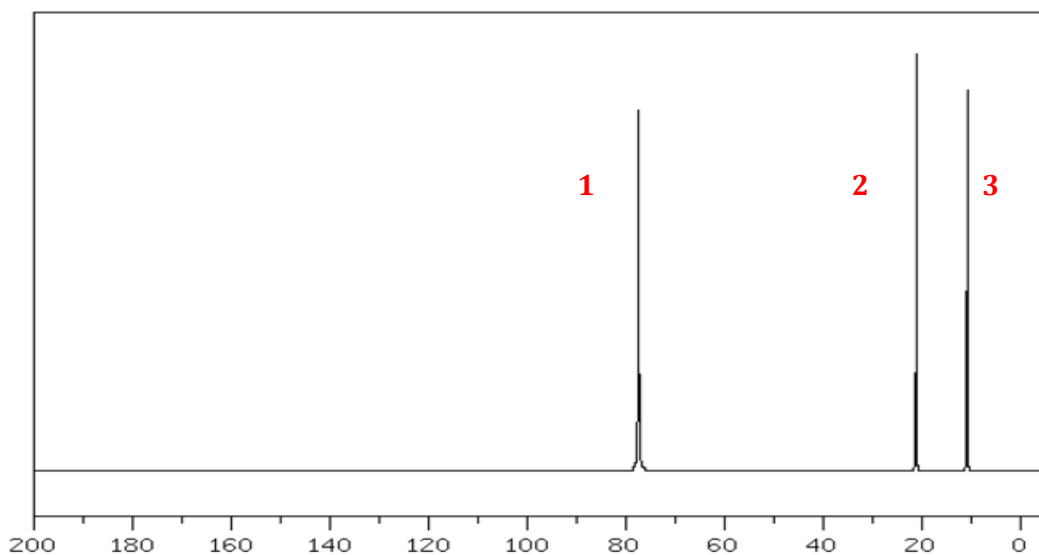
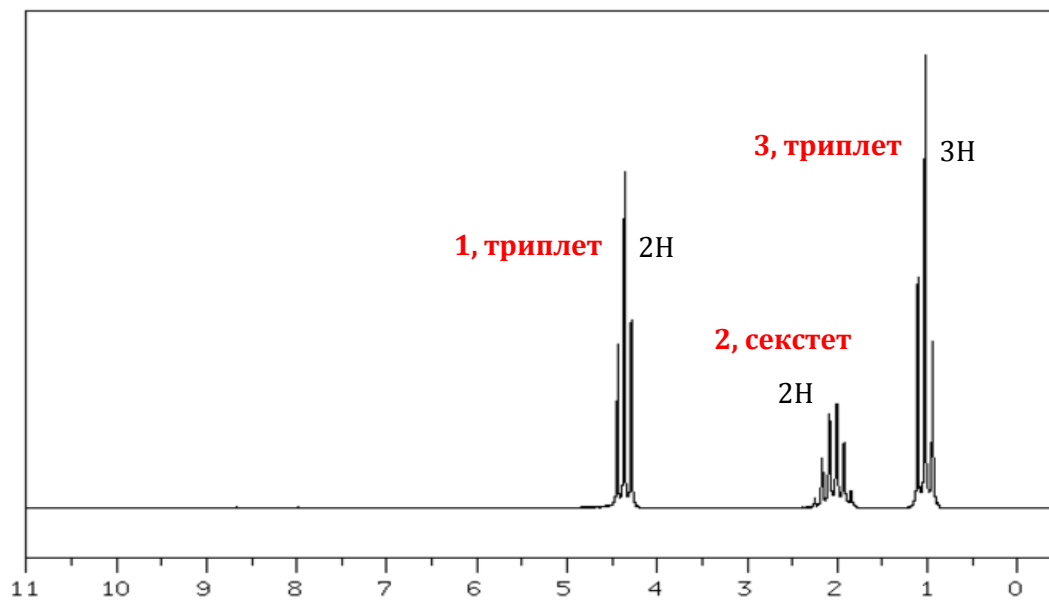
1.4 Яким групам відповідають смуги в ІЧ спектрах, позначені зірочкою (*)? Відповідь наведіть на спектрах біля відповідних смуг.

При створенні задачі було використано базу спектральних даних органічних сполук SDBSWeb: <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (Національний Інститут провідної промислової науки та технології Японії, дата доступу: 08.03.2017).

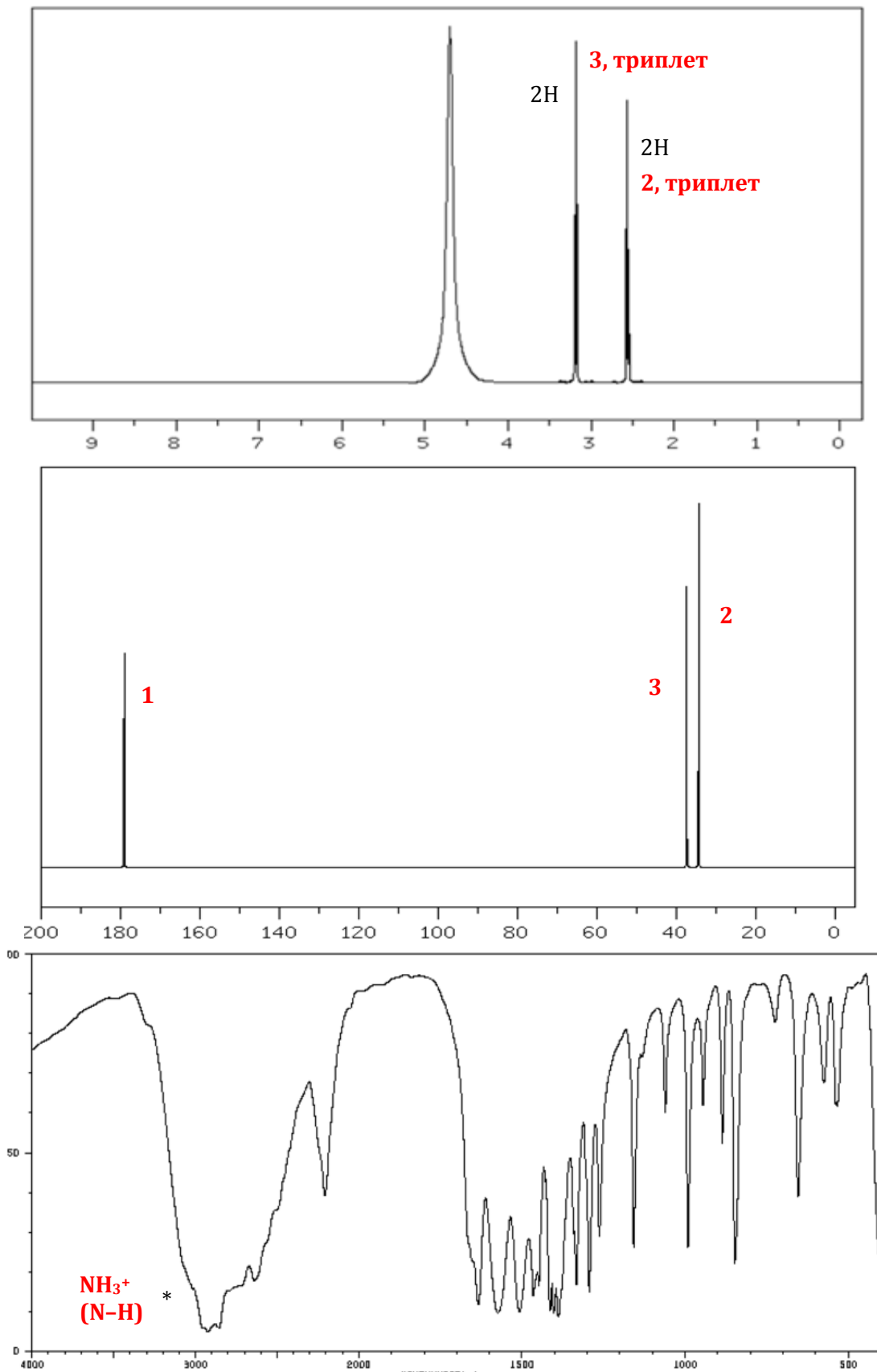
Речовина А:



Речовина **B**:

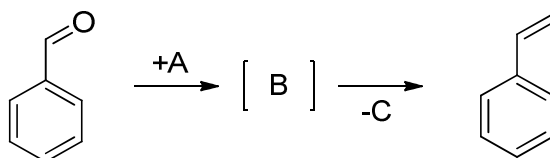


Речовина С (спектри ЯМР знято у D₂O)



Задача 2. Органічні реакції. Утворення C=C зв'язку.

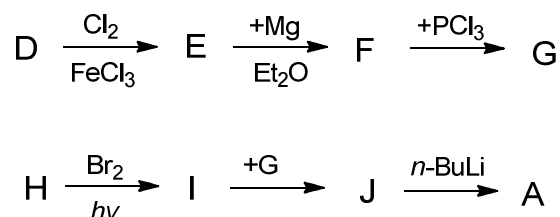
Однією з найпопулярніших реакцій утворення подвійного C=C зв'язку є реакція Віттіга, названа так на честь її першовідкривача – німецького хіміка, лауреата Нобелівської премії 1979 року Георга Віттіга. В найпростішому варіанті вона представляє собою взаємодію карбонільної сполуки, наприклад бензальдегіду, зі сполукою А. Реакція відбувається з утворенням нестійкої проміжної сполуки В, що містить чотиричленний цикл, а продуктом реакції є стирол (C₆H₅CH=CH₂) та сполука С.



2.1 Зобразіть структурні формули сполук А–С, якщо А має наступний елементний склад – 82,59 % С; 6,20 % Н; 11,21 % Р.

<p>A</p>	<p>B</p>	<p>C</p>
-----------------	-----------------	-----------------

Сполука А може бути отримана з бензену та метану за наступною схемою:

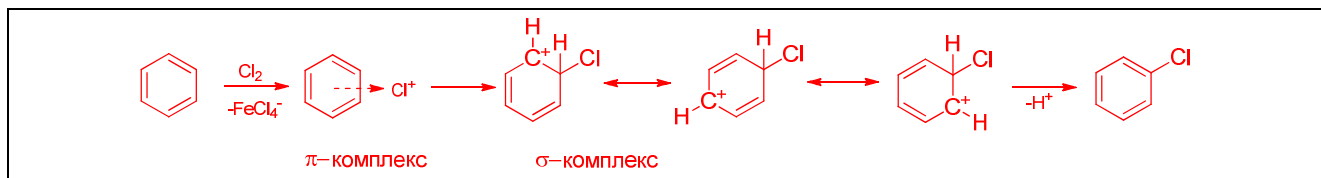


2.2 Зобразіть структурні формули сполук D–J.

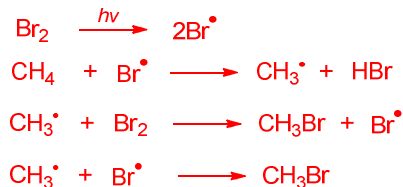
<p>D</p>	<p>E</p>	<p>F</p>	<p>G</p>
<p>H</p> <p>CH₄</p>	<p>I</p> <p>CH₃Br</p>	<p>J</p>	

2.3 Зобразіть механізми утворення E та I.

Механізми утворення E



Механізми утворення І



Задача 3. Періодична система.

Хімічні елементи **X**, **Y** та **Z** знаходяться в одній групі, але в різних періодах, короткого варіанту ПС елементів Менделєєва та мають наступні властивості:

- Атомний радіус збільшується в ряду $\mathbf{X} < \mathbf{Y} < \mathbf{Z}$.
- **X** реагує з **Y** та **Z** з утворенням найбільш характерних сполук \mathbf{YX}_2 та $\mathbf{Z}_2\mathbf{X}_3$.
- У своїх максимальних ступенях окислення для **Y** та **Z** характерні сполуки з **X** однакового складу \mathbf{YX}_3 та \mathbf{ZX}_3 .
- За певних умов \mathbf{ZX}_3 здатен реагувати з \mathbf{YX}_2 з утворенням $\mathbf{Z}_2\mathbf{X}_3$ та \mathbf{YX}_3 .

Виходячи з цих даних визначте:

3.1 Найбільш вірогідні коефіцієнти в сполуці $\mathbf{Z}_a\mathbf{Y}_b\mathbf{X}_c$ – що є стійкою сполукою іонної будови.

$\mathbf{Z}_a\mathbf{Y}_b\mathbf{X}_c$	Виходячи з умови зрозуміло, що найбільш характерний ступінь окислення для Z - +3, а X – в усіх сполуках має ступінь окислення лише -2. Логічно передбачити, що найбільш вірогідним ступенем окислення Y в цій сполуці буде максимальний, тобто +6. Формула $\mathbf{Z}_a\mathbf{Y}_b\mathbf{X}_c = \mathbf{Z}_2\mathbf{Y}_3\mathbf{X}_{12}$, $\mathbf{Z}_2(\mathbf{YX}_4)_3$
--	--

3.2 Хімічні елементи X, Y, Z.

Проаналізувавши умову стає зрозуміло, що для **Z** можливі ступені окислення +3 та +6, для **Y** +4 та +6, а для **X** – -2, при цьому усі ці елементи містяться в одній групі. Таким умовам може задовольняти лише 6 група – тоді **X** – **Cr**, **Y** – **S**, а **Z** – **O** (оскільки лише в цьому випадку атомні радіуси зменшуються в ряду $\mathbf{O} < \mathbf{S} < \mathbf{Cr}$)

X - O	Y - S	Z - Cr
--------------	--------------	---------------

3.3 Якого складу будуть характерні для інших елементів цієї групи сполуки з **X**.

Se – SeO₂, Te – TeO₂, Mo – MoO₃, W – WO₃

3.4 За допомогою правила октету та теорії валентних зв'язків поясніть причини менш вигідного утворення сполук \mathbf{YX}_3 порівняно з \mathbf{YX}_2 . Зобразіть відповідні резонансні структури Льюїса.

4.3 Визначте потенціал такої комірки, якщо у склянках в момент приготування наявні такі концентрації компонентів (моль/л): Ti^{3+} та Ti^+ по 0,010; MnO_4^- 0,001, Mn^{2+} 0,002 за $\text{pH}=3,00$.

$$E(\text{комірки}) = E^\circ(\text{комірки}) - 0,05916/n \times \lg W$$

де W – вираз, що відповідає константі рівноваги реакції.

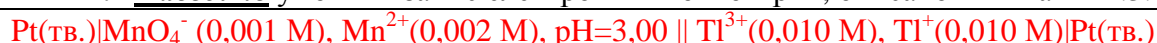
$$E(\text{комірки}) = E^\circ(\text{комірки}) - (0,05916/n) \times \lg([\text{Mn}^{2+}]^2[\text{Ti}^{3+}]^5) / ([\text{MnO}_4^-]^2[\text{H}^+]^{16}[\text{Ti}^+]^5)$$

$$E(\text{комірки}) = 0,255 - (0,05916/10) \times \lg(0,002^2 \cdot 0,010^5) / (0,001^2 \cdot 0,001^{16} \cdot 0,010^5) =$$

$$= 0,255 - 0,005916 \times \lg(0,002^2 \cdot 0,010^5) / (0,001^2 \cdot 0,001^{16} \cdot 0,010^5) = -0,0325 \text{ В}$$

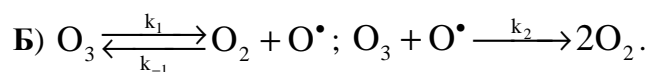
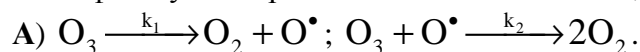
$$E(\text{комірки}) = -0,0325 \text{ В}$$

4.4 Наведіть умовний запис електрохімічної комірки, описаної в питанні 4.3.



Задача 5. Озон.

Для розкладу озону в газовій фазі було запропоновано два механізми, а саме:



5.1 Вкажіть, який з цих механізмів є більш реальним з огляду на експериментальний факт, що введення молекулярного кисню у реактор призводить до інгібування розкладу озону?

Вплив доданого кисню на швидкість реакції свідчить про наявність рівноважної оборотної стадії за його участю, а значить адекватним є механізм **Б**.

5.2 Виведіть рівняння швидкості розкладу озону для вибраного Вами механізму.

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}_3][\text{O}^\bullet] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}^\bullet] \quad (1)$$

Застосовуючи до частинок O^\bullet метод квазістаціонарних концентрацій, запишемо:

$$\frac{d[\text{O}^\bullet]}{d\tau} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}^\bullet] - k_2[\text{O}_3][\text{O}^\bullet] = 0. \quad (2)$$

$$\text{Звідки: } [\text{O}^\bullet]_{\text{стац}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}. \quad (3)$$

Тоді, підставляючи (3) в (1) і зводячи вираз до спільного знаменника, маємо:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}_3] \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} - k_{-1}[\text{O}_2] \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} =$$

$$= \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad (4)$$

5.3 Ланцюгові реакції відносять до реакцій змінного кінетичного порядку. Підтвердіть це для реакції розкладу озону, розглянувши початкову швидкість процесу за умови, що кисень в початковий момент реакції був відсутній.

Для початкових стадій процесу розкладу, якщо в системі кисень був відсутній, можна вважати, що $[O_2]_0 = 0$, отже в знаменнику виразу (4) концентрацією $[O_2]$ нехтуємо. Тоді:

$$-\frac{d[O_3]}{d\tau} \approx \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_2[O_3]} = 2k_1[O_3].$$

Реакція йде, як реакція першого порядку за озоном.

Наприкінці процесу можна вважати, що концентрація $[O_3]$, що залишився майже дорівнює 0, в той же час концентрація кисню, що утворився вже майже не змінюється. Тоді маємо:

$$-\frac{d[O_3]}{d\tau} \approx \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]} \approx k'[O_3]^2,$$

і реакція має 2-й порядок за озоном.

Експериментально знайдено, що швидкість реакції розкладу озону описується рівнянням

$$-\frac{d[O_3]}{d\tau} = k_{ef} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

5.4 Чому дорівнює k_{ef} та який висновок можна зробити на основі цього рівняння щодо лімітуючої стадії процесу?

Рівняння (4) для швидкості процесу $r = -\frac{d[O_3]}{d\tau} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$

може перетворитися на рівняння $r = -\frac{d[O_3]}{d\tau} = k_{ef} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$, якщо прийняти, що

$k_{-1}[O_2] \gg k_2[O_3]$. Це можливо за умови, що k_2 – дуже мала величина, і свідчить про те, що лімітуючою стадією є друга стадія, а саме $O_3 + O^{\bullet} \xrightarrow{k_2} 2O_2$

Тоді:

$$r = -\frac{d[O_3]}{d\tau} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]} = k_{ef} \frac{[O_3]^2}{[O_2]};$$

$$k_{ef} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} = 2K_1k_2$$

де K_1 – константа рівноваги першої стадії.

Експериментально знайдено, що для оборотної стадії процесу $K_1 = 7,7 \cdot 10^4 \cdot \exp(-24600/RT)$, а $k_2 = 2,96 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-6000/RT)$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

5.5 Виведіть залежність k_{ef} від температури та розрахуйте значення цієї константи для стандартної температури.

$$k_{ef} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} = 2K_1k_2,$$

тоді

$$k_{ef} = 2 \cdot 7,7 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{24600}{RT}\right) \cdot 2,96 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{6000}{RT}\right) \cong 4,56 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{30600}{RT}\right);$$

$$k_{ef, 298} = 1,97 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$$

Задача 6. Ізомери 2.

Серед вуглеводнів формули C_4H_6 є вуглеводень **X1**, що проявляє цікаві властивості у ІЧ спектрі. Вперше від був отриманий у 30-х роках минулого століття незалежно групами американських та радянських хіміків. Ці два синтези розрізнялися на початкових та кінцевих стадіях. Нижче наведено їх схему. При вивченні реакцій ізомеризації вуглеводню **X1** виявилось, що при пропусканні його у атмосфері азоту над оксидом алюмінію, імпрегнованим натрієм, утворюється виключно вуглеводень **X2**. А при пропусканні його над субмікрористалічною глиною флоридин він частково ізомеризується у 1,3-бутадієн та у вуглеводень **X3**. Нижче наведено ІЧ спектри вуглеводнів **X1-X3**.

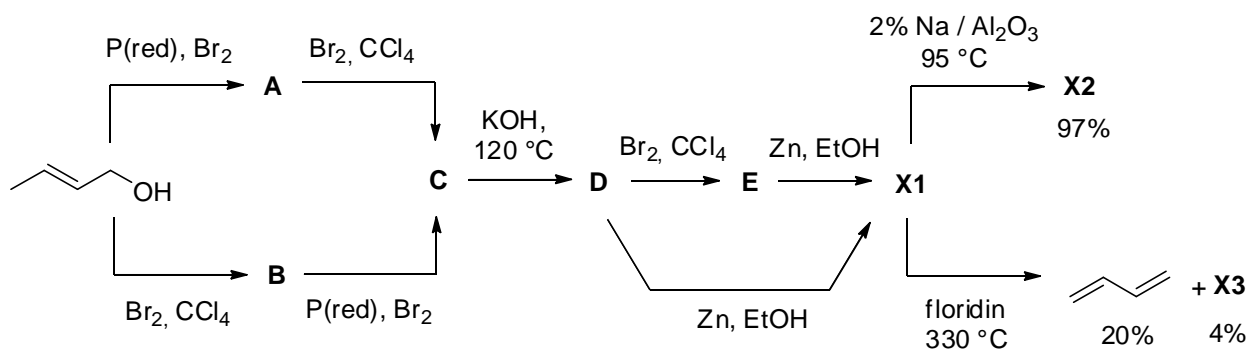
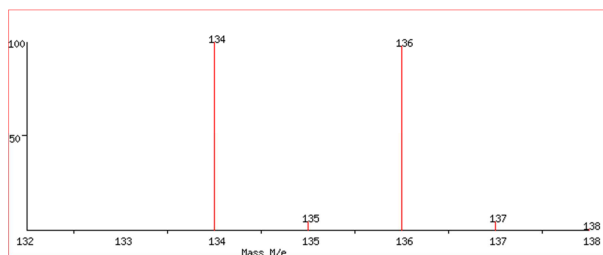
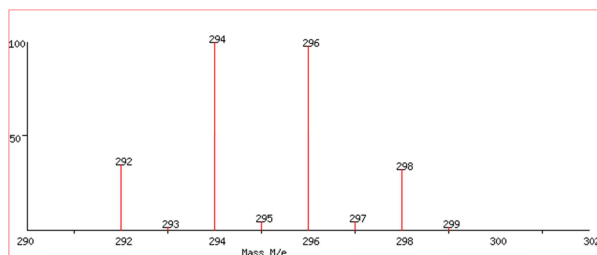


Схема 1. Отримання ізомерних вуглеводнів **X1-X3**.

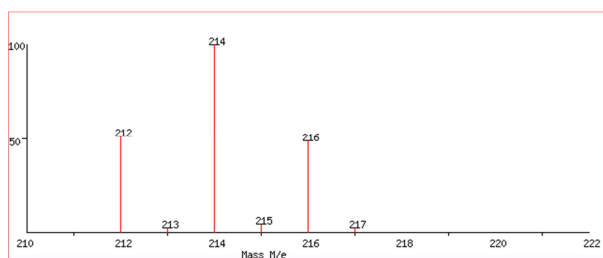
6.1 Розшифруйте сполуки А-Е та X1-X3, якщо додатково наведені області мас-пиків відповідних мас-спектрів сполук А, С-Е.



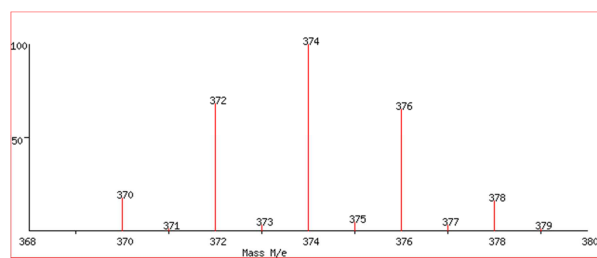
Мас-спектр сполуки А



Мас-спектр сполуки С



Мас-спектр сполуки D



Мас-спектр сполуки E

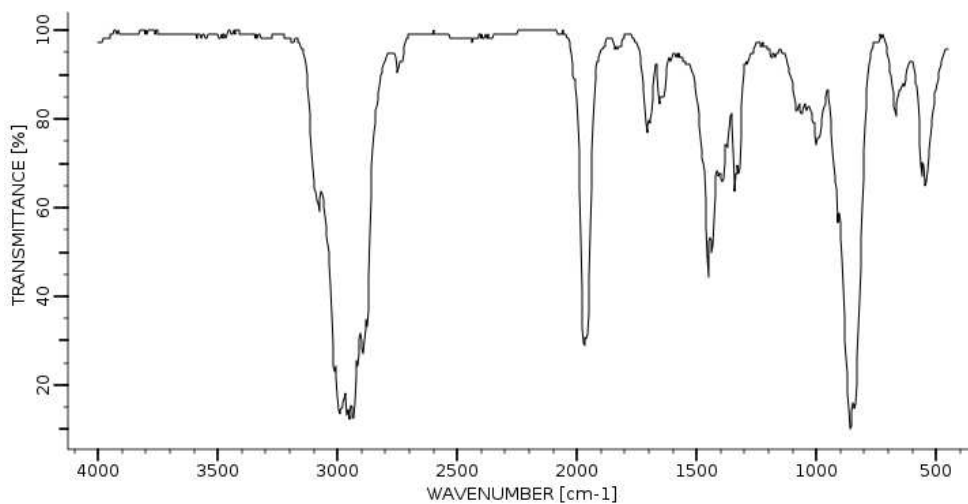


Рис.1 ІЧ спектр сполуки X1

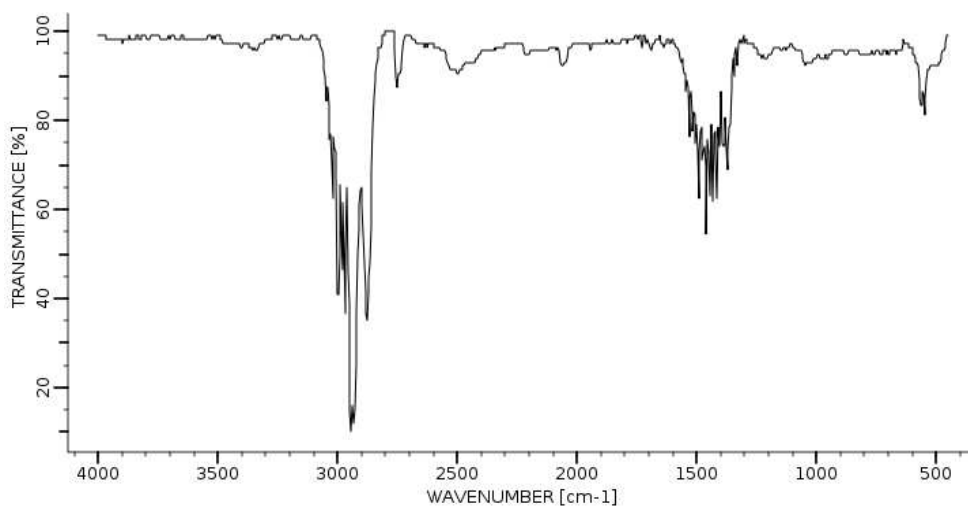


Рис 2 ІЧ спектр сполуки X2

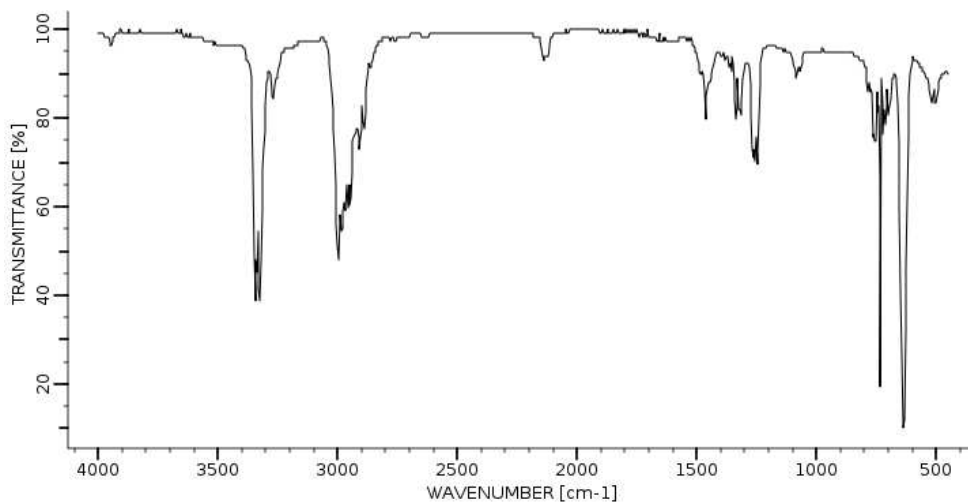
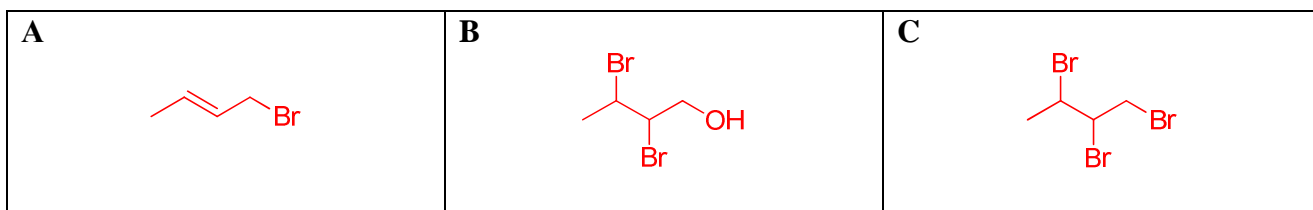
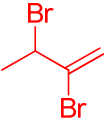
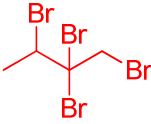
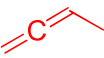




Рис 3 ІЧ спектр сполуки X3



D		E			
X1		X2		X3	

6.2 Поясніть, за причини присутності або відсутності яких смуг поглинання у ІЧ спектрах, Ви розшифрували структури сполук **X1-X3**. До яких груп співвідносяться ці смуги поглинання?

X1	Присутність інтенсивної смуги при 2000 cm^{-1} , що притаманна кумуленам
X2	Відсутність смуг валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язку при $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ та відсутність смуги $\equiv\text{C-H}$ валентного зв'язку при 3300 cm^{-1}
X3	Відсутність смуг валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язку при $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ та присутність смуги $\equiv\text{C-H}$ валентного зв'язку при 3300 cm^{-1}

6.3 Поясніть вид області піка молекулярного іону для сполук **B-E**.

Любий іон у мас-спектрі представлений кластером піків із-за наявності ізотопів елементів. Так як співвідношення природного вмісту ізотопів $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} \sim 1 : 1$, а відносна інтенсивність ізотопних піків визначається коефіцієнтами біноміального розподілу: $(a + b)^n$, де a, b – відношення вмісту легкого та важкого ізотопів, n – число атомів галогену у молекулі. То формула приймає вид:

$$(1+1)^1 = 1:1 \text{ – “дублет”}$$

$$(1+1)^2 = 1 + 2*1*1 + 1 = 1 : 3 : 1 \text{ – “триплет” і т.д. “квартет” та “квінтет”}$$

Іншою цікавою сполукою формули C_4H_6 є сполука **X4**. Препаративний метод отримання цієї сполуки був описаний Гарі Лампманом та Джеймсом Аумілером з Західно-Вашингтонського університету у 1971 році. Схема отримання **X4** наведена нижче. Цікавою спектральною особливістю цієї сполуки було те, що вона мала у ^{13}C ЯМР спектрі два сигнали: при 33 та -3 (!) м.ч. Крім того сполука виявляє незвичні хімічні властивості.

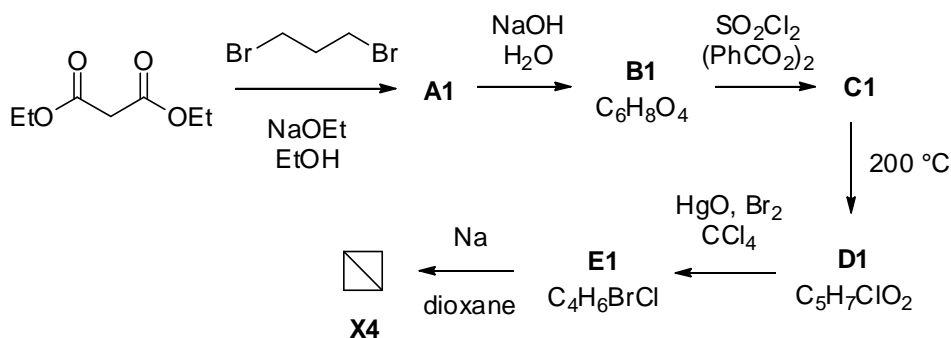
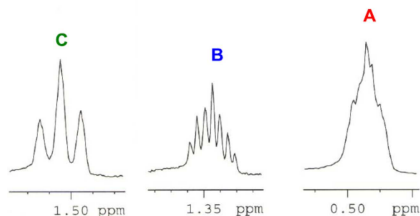


Схема 2. Отримання вуглеводню X4.

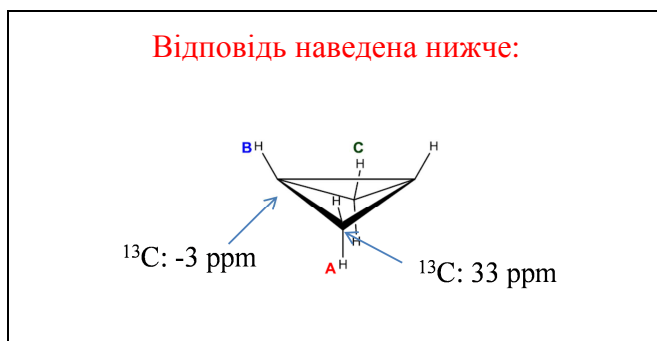
6.4 Розшифруйте сполуки A1-E1, якщо відомо, що сполуки D1 та E1 існують у вигляді двох діастереомерів, кожен з яких має площину симетрії.

A1	B1	C1
D1	E1	

6.5 Співвіднесіть сигнали у ^1H та ^{13}C ЯМР спектрі сполуки X4.



Сигнали у ^1H ЯМР спектрі сполуки X4



Задача 7. Аналіз мінералу.

Колись давно, коли телефони мали наборні диски, фотографії знімали на чорно-білу плівку і друкували вдома, комп'ютери займали цілу кімнату, а «Пенсі-Колу» продавали у скляних пляшках по 0,33 л, студенти Хімічного факультету були настільки суворі, що робили все це руками...

Деякий оксидний мінерал містить сіліцій, алюміній, ферум, титан, кальцій, магній та натрій.

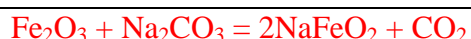
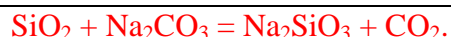
Пробу мінералу вагою близько 200 г розбили молотком на дрібні шматки, які у ступці подрібнили у грубий порошок (1-2 мм). Цей порошок розмістили на листі паперу у вигляді

кола, розділили ножом на 4 сектори, 2 протилежні сектори прибрали, а 2, що залишилися – зібрали, перемішали і знов розділили на сектори та відкинули 2 сектори з 4. Так робили доти, доки не отримали пробу вагою близько 10 г. Цю пробу ретельно перетерли в агатовій ступці.

Відібрали 1,0000 г від одержаного порошку, змішали з 3 г Na_2CO_3 та сплавляли у платиновому тиглі при 900°C .

7.1 Напишіть рівняння всіх реакцій, що відбуваються.

Утворюються Na_2SiO_3 , NaFeO_2 , NaAlO_2 , Na_2TiO_3 , CaO , MgO .



7.2 Вміст якого з елементів мінералу принципово неможливо визначити при застосованій пробопідготовці?

Натрій. Тому що сплавляли з Na_2CO_3 .

Одержаний розплав охолодили, перенесли у фарфорову чашку, розчинили у концентрованій хлоридній кислоті, випарили до сухого осаду та знов розчинили у хлоридній кислоті.

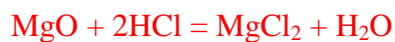
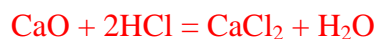
Одержаний осад **1** відфільтрували, промили розведеною хлоридною кислотою, після чого – гарячою водою, перенесли у платиновий тигель, висушили та прожарили на повітрі при 1000°C . Маса осаду склала 0,6350 г.

7.3 Поясніть необхідність та хімічний зміст кроків методики, позначених курсивом. **Напишіть** рівняння всіх реакцій, що відбуваються.

«розчинили - випарили – розчинили» - перевести сілікатну кислоту з колоїдного розчину в осад, який можна відфільтрувати.

Розчинення в HCl та переосадження:

утворюються хлориди металів у розчині **1**,



$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – осад **1**,

після прожарювання - SiO_2 .

7.4 Вкажіть склад осаду (якісний і кількісний).

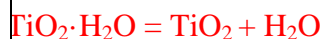
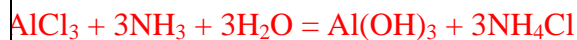
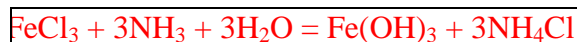
Осад – SiO_2 , вміст у мінералі 63,50 %.

Фільтрат та промивні води після відділення осаду **1** зібрали у мірну колбу 250 мл та довели до мітки (розчин **1**). Відібрали 100 мл розчину **1**, додали декілька краплин метилоранжу,

нагріли до кипіння та додали розчин амоніаку до переходу забарвлення в оранжеве. Осад **2** промили гарячою водою, висушили та прожарили при 1000°C. Маса осаду склала 0,0820 г. Фільтрат та промивні води після досліду ретельно збрали (розчин **2**).

7.5 Поясність необхідність та хімічний зміст кроків методики, позначених курсивом.

Напишіть рівняння всіх реакцій, що відбуваються.



«нагріли до кипіння» - досягти коагуляції $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ у вигляді осадів, що можна відфільтрувати та запобігти адсорбції домішок на них;

Додавання NH_3 до розчину **1** до рН = 4 (за метилоранжем):

осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

відповідні оксиди при прожарюванні (осад **2**).

Сумарно 20,50%.

7.6 Вкажіть склад осаду **2** (якісний і кількісний).

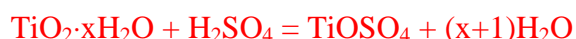
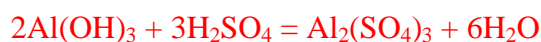
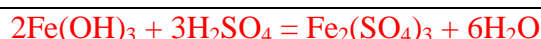
Оксиди: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 . Сумарно 20,50%.

Іншу порцію розчину **1** (100 мл) осадили розчином амоніаку аналогічно до попереднього пункту. Одержаний осад **2** промили та розчинили у H_2SO_4 (1:4). Об'єм розчину довели до 50 мл (розчин **3**).

7.7 Вкажіть склад розчину **2**.

хлориди Ca та Mg (при рН = 4 їх гідрооксиди не осаджуються)

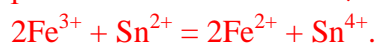
7.8 Напишіть рівняння всіх реакцій, що відбуваються. **Вкажіть** склад розчину **3**



До аліквоти 20 мл розчину **3** додали 5 мл розчину SnCl_2 (концентрація ~0,025 моль/л) та відтитрували 0,01 моль/л розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з потенціометричною індикацією точки еквівалентності (різниця потенціалів між платиновим та хлорсрібним електродами). Отримали криву з двома перегинами при 1,20 та 4,20 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

7.9 Напишіть рівняння всіх реакцій, що відбуваються на цьому етапі аналізу розчину **3**. **Зробіть розрахунки** вмісту елементу, який визначають на цьому етапі.

Іони Sn^{2+} - сильніший відновник порівняно з Fe^{2+} . Їх надлишок гарантує присутність у розчині тільки іонів Fe^{2+} .



Титрування $K_2Cr_2O_7$:

Перший перегин: $3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$;

Другий перегин: $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$;

Для розрахунку концентрації Fe^{2+} беремо різницю об'ємів: $4,20 - 1,20 = 3,00$ мл.

$Fe_2O_3 - 8,98\%$;

Іншу аликвоту розчину **3** (10 мл) відібрали у мірну колбу об'ємом 25 мл, додали 5 мл 3%-го розчину H_2O_2 , 1 мл ортофосфатної кислоти, довели водою до мітки та виміряли оптичну густину при 420 нм у кюветі 1 см. Вона становила $A = 0,36$.

Аналогічний дослід, проведений із додаванням у колбу об'ємом 25 мл 10 мл розчину **3**, 5 мл розчину $TiOSO_4$ (0,1 г/л Ti), та всіх інших реактивів, дав значення оптичної густини $A = 0,58$.

7.10 Поясність необхідність та хімічний зміст кроків методики, позначених курсивом.

Розрахуйте вміст TiO_2 .

«ортофосфатної кислоти» - зв'язати іони Fe^{3+} у слабо-забарвлений комплекс, що не заважатиме фотометричному визначенню Ti ;

$TiO_2 - 1,71\%$

Всю порцію розчину **2** підкислили декількома краплями хлоридної кислоти (до червоного забарвлення, не забувайте, індикатор там вже є ☺). Нагріли до кипіння, додали розчин 1 г оксалатної кислоти та нейтралізували розчином амоніака до жовтого забарвлення індикатора. Осад, що випав, відфільтрували, промили водою та розчинили у H_2SO_4 (1:4). Отриманий розчин нагріли до $+50^\circ C$, та відтитрували 0,01M розчином $KMnO_4$, його витратилося 13,6 мл.

7.11 Напишіть рівняння всіх реакцій, що відбуваються при аналізі розчину **2**.

Осадження: $Ca^{2+} + H_2C_2O_4 + 2NH_3 = CaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4^+$;

Розчинення осаду: $CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$; За цих умов магній не осаджується.

Титрування: $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$;

7.12 Підсумки аналізу мінералу. **Які елементи було визначено? Розрахуйте їх вміст** (у масових % елементів та відповідних оксидів). Який з елементів не визначали, хоча могли б це зробити?

$SiO_2 - 63,50\%$;

$TiO_2 - 1,71\%$;

$Fe_2O_3 - 8,98\%$;

$Al_2O_3 - 9,81\%$, $(20,50 - 1,71 - 8,98 = 9,81)$

$CaO - 4,77\%$.

Магній.

11 клас (експериментальний тур)

Синтез *n*-нітроанілінового червоного

Реактиви: *n*-нітроанілін (готова наважка), β -нафтол, натрій гідроксид (2 М розчин), хлоридна кислота (6 М розчин), натрій нітрит, натрій хлорид (насичений розчин), натрій ацетат, дистильована вода.

Матеріали: електронні ваги, колба широкогорла (25 та 100 мл), хімічна склянка (25 мл), мірний циліндр, термометр, піпетки, кристалізатор з льодом, скляні палички, колба Бунзена, фільтр Шота, фільтрувальний папір, йодокрохмальний папірець, водострумінний насос, чашка Петрі, ганчірка.

Дотримуйтесь правил техніки безпеки при роботі з кислотами і лугами. Уважно прочитайте завдання, методику виконання синтезу та обміркуйте порядок дій, **Хід роботи:**

У наданому для виконання роботи наборі реактивів знайдіть Вашу особисту наважку *n*-нітроаніліну. Впишіть масу *n*-нітроаніліну у протокол (**Завдання 1**, пункт а).

1. Розрахуйте кількості речовин, маси вихідних сполук та об'єми розчинів реагентів, що знадобляться для роботи, пропорційно до наданої Вам наважки *n*-нітроаніліну згідно з наведеною нижче типовою методикою синтезу. Проведіть розрахунки з точністю до трьох значущих цифр (наприклад: 15,5 мл, 0,00225 моль, 1,65 г).

а) Маса *n*-нітроаніліну

$$m (n\text{-нітроаніліну}) = \text{_____} \text{ (впишіть)}$$

б) Кількість речовини *n*-нітроаніліну

$$v (n\text{-нітроаніліну}) = \text{_____} \text{ (розрахуйте)}$$

в) Маса наважки β -нафтолу

$$m (\beta\text{-нафтолу}) = \text{_____} \text{ (розрахуйте)}$$

г) Кількість речовини β -нафтолу

$$v (\beta\text{-нафтолу}) = \text{_____} \text{ (розрахуйте)}$$

У надлишку взяті (коефіцієнт надлишку на молі): натрій нітрит (1,1), натрій гідроксид (1,1), хлоридна кислота (2,5).

д) Маса натрій нітриту

$$m (\text{натрій нітриту}) = \text{_____} \text{ (розрахуйте)}$$

е) Кількість речовини натрій нітриту

$$v (\text{натрій нітриту}) = \text{_____} \text{ (розрахуйте)}$$

є) Об'єм 6М розчину хлоридної кислоти

$$V(\text{р-ну хлоридної кислоти}) = \text{_____} \text{ (розрахуйте)}$$

з) Об'єм 2М розчину натрій гідроксиду

$$V (\text{р-ну натрій гідроксиду}) = \text{_____} \text{ (розрахуйте)}$$

Проведіть синтез барвника за методикою описаною нижче. Об'єм кожного розчину вимірюйте окремим циліндром або піпеткою.

Типова методика синтезу *n*-нітроанілінового червоного: в колбі №1 розчиніть _____ г *n*-нітроаніліну в 9 мл гарячої води і повільно прикапайте _____ мл 6 М розчину хлоридної

кислоти. Суміш охолодіть у кристалізаторі з льодом і до отриманого розчину солі (*n*-нітроанілін гідрохлориду) при 0°C додайте краплями при енергійному перемішуванні приготований у хімічній склянці №2 розчин _____ г натрій нітриту в 3 мл води. Завершення реакції діазотування визначіть за йодкрохмальним папірцем на присутність вільної нітритної кислоти - індикатор синіє, якщо нітритна кислота присутня в реакційній суміші. При недостатці нітритної кислоти (індикатор залишається білим) в реакційну суміш на кінчику шпателя внесіть трохи натрій нітриту, перемішайте і повторіть пробу з йодокрохмальним папірцем. За позитивної проби на присутність вільної нітритної кислоти реакційну суміш закрийте корком і витримайте протягом 30 хв при 0°C у кристалізаторі з льодом. Після цього долийте 4 мл 20 % розчину натрій ацетату.

У хімічній склянці №3 приготуйте розчин з _____ г β-нафтолу і _____ мл 2М розчину натрій гідроксиду, додайте 5 мл гарячої води для кращої розчинності і перемішайте склянкою паличкою, розчин охолодіть у кристалізаторі з льодом.

Після цього до розчину солі діазонію у колбі №1, не виймаючи її з бані з льодом, невеликими порціями при постійному перемішуванні склянкою паличкою додайте розчин №3. Колбу охолоджуйте у льодяній бані протягом 30 хв, спостерігаючи, як барвник випадає в осад. Після цього до реакційної суміші додайте 10 мл насиченого розчину натрій хлориду (для зменшення розчинності барвника у воді) і залишіть в бані з льодом ще на 10 хв для більш повної кристалізації.

Осад *n*-нітроанілінового червоного відфільтруйте при зниженому тиску за допомогою водострумінного насоса з використанням фільтра Шота та колби Бунзена. Ця маніпуляція проводиться під керівництвом лаборанта. За необхідності очікування своєї черги на фільтрування продукту, працюйте далі над протоколом (див. **завдання 2** та далі).

Осад на фільтрі промийте 10 мл насиченого розчину натрій хлориду та відіжміть між листками фільтрувального паперу.

Вийміть фільтр з осадом із лійки, покладіть на сухий папір у чашці Петрі з номером Вашого робочого місця. Сушіть продукт у сушильній шафі за температури 95°C протягом 1 години. Поки барвник сушиться, дайте відповіді на подані нижче запитання.

Зважте сухий продукт (точність зважування ±0,01 г) під керівництвом лаборанта, здайте продукт лаборанту, отримайте його підпис.

$m_{\text{продукту}} =$ _____.

2. Напишіть рівняння реакцій, що відбувалися при приготуванні розчинів №1 та №3.

3. У колбі №1 при додаванні натрій нітриту і хлоридної кислоти відбувається реакція діазотування. Напишіть рівняння цієї реакції.

4. Напишіть загальну схему реакції та розрахуйте вихід *n*-нітроанілінового червоного.

5. **Запропонуйте** механізм проведеної реакції азосполучення.

6. **Які перетворення** відбуватимуться з *n*-діазонійнітробенzenом, якщо до розчину додати надлишок лугу? **Напишіть** схему реакції.

7. **В якому середовищі** (кислому, лужному або нейтральному) проходила проведена реакція азосполучення?

8. **Чому** саме в цьому середовищі проводять азосполучення з β -нафтолом?

9. **Чи буде змінюватись** колір *n*-нітроанілінового червоного при додаванні надлишку HCl? Якщо так, **напишіть** рівняння відповідної реакції.