

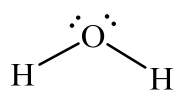
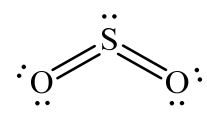
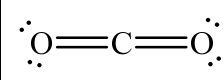
Відповіді та оцінювання

Завдання 1. Агенти R-7

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	Сума
Перевірка	1,5	2	3	2,5	1	10

1.1 Для реагентів R-718, R-764, R-744 зобразіть геометричну будову молекул та вкажіть тип гібридизації орбіталей центрального атому.

<p>R-718</p>  <p>Гібридизація: sp^3 Геометрія: <i>кутова</i></p>	<p>R-764</p>  <p>Гібридизація: sp^2 Геометрія: <i>кутова</i></p>	<p>R-744</p>  <p>Гібридизація: sp Геометрія: <i>лінійна</i></p>
---	---	--

Оцінка. 0,5 балів за кожну сполуку (0,25 б – геометрія, 0,25 б – гібридизація).

1.2 Розрахуйте молярну масу речовини X та визначте її хімічну формулу.

1) Розрахуємо масу X
 $681,9 \text{ кг/м}^3 = 0,6819 \text{ г/мл}$
 $m(X) = 10,00 \text{ мл} \cdot 0,6819 \text{ г/мл} = 6,819 \text{ г}$
 2) Вважатимемо X ідеальним газом. Стандартні умови: тиск 10^5 Па , температура 298 К
 Користуючись рівнянням Менделєєва-Клапейрона, розрахуємо кількість речовини X:
 $pV = nRT$,
 $n = pV/(RT)$
 $n = (10^5 \text{ Па} \cdot 9,92 \text{ л} \cdot 0,001 \text{ м}^3/\text{л}) / (8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}) = 992 / (8,314 \cdot 298) = 0,400$
 моль.
 3) Розрахуємо молярну масу:
 $M(X) = 6,819 / 0,400 = 17,0 \text{ г/моль}$
 Отже, X – амоніак.

$M(X) = 17,0 \text{ г/моль}$

Формула X: NH_3

Оцінка. 1 б – розрахунок (розрахунок маси та молярної маси – по 0,25 б, розрахунок кількості речовини – 0,5 б), 0,5 б – молярна маса, 0,5 б – формула.

1.3 Розрахуйте, який об'єм за стандартних умов займає X, що потрапив у навколишнє середовище.

Згадаємо рівняння Менделєєва-Клапейрона, $pV = nRT$. Зменшення тиску в резервуарі на 25% за постійного об'єму та температури означає, що кількість речовини також зменшилась на 25%. Отже, 25% усієї речовини X з резервуару потрапили у навколишнє середовище. За тиску $0,5 \text{ МПа}$ 25% усього X займатимуть $0,25 \cdot 100 = 25 \text{ м}^3$. Тиск у навколишньому середовищі у 5 разів менше (10^5 Па або $0,1 \text{ МПа}$). Відповідно до закону Бойля-Маріотта, зменшення тиску в 5 разів призведе до збільшення об'єму в 5 разів.

8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Тоді об'єм X у навколишньому середовищі складає $25 \cdot 5 = 125 \text{ м}^3$.

Альтернативно, цю відповідь можна отримати наступним чином. Позначимо тиск всередині резервуару до та після витoku як p_1, p_2 , а кількість речовини X до та після витoku – як n_1 та n_2 . Температура T та об'єм резервуару V не змінюються. Тоді маємо:

$$p_1 V = RT_1 n_1 \quad (1)$$

$$p_2 V = RT_2 n_2 \quad (2)$$

Комбінуючи рівняння 1 та 2, отримуємо

$$p_2 / p_1 = n_2 / n_1 \quad (3)$$

$$n_2 / n_1 = (1 - 0,25) = 0,75 \quad (4)$$

Кількість речовини, що опинилася у навколишньому середовищі:

$$n_3 = n_1 - n_2 = 0,25 n_1 \quad (5)$$

Для X у навколишньому середовищі

$$p_3 V_3 = RT n_3 \quad (6)$$

Враховуючи, що температура і в резервуарі, і в навколишньому середовищі стандартна (25°C), маємо

$$p_1 V_1 / p_3 V_3 = n_1 / n_3 \quad (7)$$

Підставляємо рівняння (5) в (7)

$$p_1 V_1 / p_3 V_3 = n_1 / (0,25 n_1) \quad (8)$$

$$V_3 = (0,25 p_1 V_1) / p_3 \quad (9)$$

$$p_1 = 0,5 \cdot 10^6 \text{ Па}, V_1 = 100 \text{ м}^3, p_3 = 10^5 \text{ Па. Отже, } V_3 = 0,25 \cdot 5 \cdot 100 = 125 \text{ м}^3$$

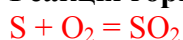
$$V = 125 \text{ м}^3$$

Оцінка. 2 б – розрахунок (1 б – розраховано кількість речовини амоніаку у навколишньому середовищі або вказане відповідне співвідношення, 1 б – розрахунок об'єму), 1 б – кінцева відповідь.

1.4 Визначте речовину Y та наведіть рівняння реакції горіння Y та принаймні одне рівняння реакції, що пояснює утворення білого диму.

Y: S

Реакція горіння:



Реакція утворення диму:

Дим спостерігається через утворення твердих речовин. Можливі рівняння:



Можлива також подальша взаємодія з киснем повітря з утворенням сульфатів.

Оцінка. Речовина Y – 1 б, реакція горіння – 0,5 б, утворення диму – 1 б.

1.5 Який R-шифр має холодильний агент X ? Відповідь поясніть.

R-шифр: R-717

Якщо подивитись на перелік реагентів, наведений на початку задачі, можна помітити, що шифр неорганічних холодильних реагентів утворюється як R-7 + округлена до цілих молярна маса. Наприклад, молярна маса води складає 18 г/моль, шифр – R-718, молярна маса криптону – 84 г/моль, шифр – R-784. Тоді шифр амоніаку – R-717.

Оцінка. Правильний шифр – 0,5 б, пояснення – 0,5 б.

Завдання 2. Три планети – три хімії

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	Сума
Перевірка	0,5	1	0,5	2	0,5	2,5	0,5	1	0,5	1	10

2.1 Оберіть правильне визначення основи.

<input type="checkbox"/>	речовина, що складається з атомів Н та кислотного залишку
<input type="checkbox"/>	речовина, що складається з атомів Н та основного залишку
<input checked="" type="checkbox"/>	речовина, що складається з гідроксильних груп ОН та атомів металу
<input type="checkbox"/>	речовина, що складається з гідроксильних груп ОН та якогось залишку

Примітка. Останній варіант невірний, бо занадто розширює клас основ (разом із амоній гідроксидом додає всі кислоти, органічні спирти тощо).

2.2 Вода може входити до складу:

<input checked="" type="checkbox"/>	повітря	<input checked="" type="checkbox"/>	твердих солей
<input type="checkbox"/>	магми	<input type="checkbox"/>	рідкого азоту

2.3 Найбільша кількість води на Землі знаходиться у вигляді:

<input type="checkbox"/>	прісної, в річках і озерах	<input checked="" type="checkbox"/>	солоні, в морях та океанах
<input type="checkbox"/>	газоподібної, в повітрі	<input type="checkbox"/>	складних розчинів у живих істотах

2.4 Наведіть по 1 прикладу сполук, які належать до класів неорганічних речовин планети Амонія, аналогічних вказаним нашим класам неорганічних речовин.

Кислотний оксид: NCl_3

Основний оксид: Li_3N (або NaN)

Кислота: NH_4Cl

Основа: NaNH_2

Сіль: NaCl

2.5 Як має називатися сполука, що відповідає на Амонії основному оксиду, в наших термінах?

 нітрид

2.6 Класифікуйте наступні речовини із використанням схеми з п. 2.4.

	Кислота	Основа	Сіль	"Оксид"
HCl	X			
KOH		X	X	
KCl			X	
H ₂ O	X	X		
NH ₄ Cl	X			

Примітки. HCl залишається кислотою з тих самих міркувань, які вимагають називати амоніак основою в водній хімії. Відповідь для KOH зараховувалася будь-яка з двох указаних. Вода залишається кислотою й невеликою мірою основою, тобто амфолітом.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 **6**
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

2.7 Якщо атмосферний тиск на Амонії подібний до земного, що можна сказати про температуру на цій планеті?

нижча за температуру кипіння (-33°C) та вища за замерзання (-78°C) амоніаку _____
Примітка. Приймалися менш детальні відповіді, зокрема без числових даних.

2.8 Зваживши всю наявну в задачі інформацію про Амонію, вкажіть речовини, які не можуть бути присутніми в помітній кількості в її атмосфері:

	CO ₂		Ar
X	H ₂ O		SO ₂
	NH ₃	X	HF

Примітка. За відсутності води (майже немає внаслідок низької температури та наявності пари NH₃) CO₂ та SO₂ доволі інертні щодо амоніаку.

2.9 Наведіть формулу й назву речовини **X**, з якої складаються моря та річки на Нітро.

X: N ₂ O ₄	Назва: динітроген тетроксид
---	-----------------------------

2.10 Запишіть рівняння реакції взаємодії калію та хлору з речовиною **X**.

--

Примітка. Неточно сформульована умова (має бути реакцій взаємодії) знизил вимоги до відповіді, приймалися будь-які логічні рівняння реакції за участі нітроген(IV) оксиду.

За позначення зайвого варіанту серед можливих відповідей бали знімалися відповідно до Регламенту.

Завдання 3. Кола

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	3-1	3-2	3-3	3-4	Сума
Перевірка	3,5	2	2	2,5	10

3.1 Визначте елементи А, Б, В. Поясніть розв'язок розрахунками.

Оскільки валентність елементів стала, молярна маса їхніх еквівалентів в бінарних сполуках теж не змінюється. Для скорочення позначатимемо її просто літерою елемента. Визначимо, якому з елементів належить кожна з указаних масових часток.

$$\frac{A}{B} = \frac{41,08}{58,92} \text{ або } \frac{58,92}{41,08} = 0,697 \text{ або } 1,434$$

$$\frac{A}{B} = \frac{95,80}{4,20} \text{ або } \frac{4,20}{95,80} = 22,81 \text{ або } 0,04384$$

$$\frac{B}{B} = \frac{5,92}{94,08} \text{ або } \frac{94,08}{5,92} = 0,0629 \text{ або } 15,892$$

Для обчислення $\frac{A}{B}$ можемо розділити $\frac{A}{B}$ на $\frac{B}{B}$, і отримане число має збігтися з одним із наявних у другому рядку розрахунків значень. Із 4 можливих варіантів:

$$\frac{0,697}{0,0629} = 11,08, \quad \frac{0,697}{15,892} = 0,04386, \quad \frac{1,434}{0,0629} = 22,798, \quad \frac{1,434}{15,892} = 0,0902$$

найкраще збігається другий. Отже, масові частки такі:

(B: 58,92; A: 41,08), (A: 95,80; B: 4,20), (B: 5,92; B: 94,08).

Зваживши на низьке значення масової частки, припустимо, що B = H. В такому разі A=22,99 г/моль (Na), B=16,02 г/моль (краще підходить S, аніж O, зокрема за масовою часткою Na в тернарній сполуці).

Відповідь:

A: Na

B: S

B: H

Примітка. 1б за елемент, 0,5б за розрахунок. Приймався будь-який розрахунок за наявності, а кисень замість сульфур як відповідь не приймався.

3.2 Запишіть формули бінарних і тернарної сполуки, назвіть ці речовини.

(AB): Na₂S

Назва: натрій сульфід

(AB): NaH

Назва: натрій гідрид

(BB): H₂S

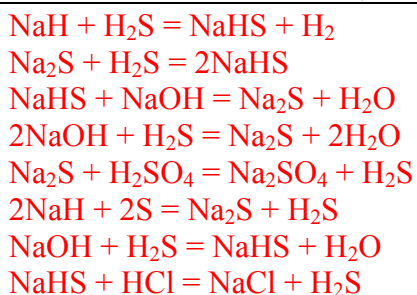
Назва: гідрогенсульфід (сірководень)

(ABB): NaHS

Назва: натрій гідросульфід

Примітка. У випадку відповіді кисень в попередньому пункті, тут неправильні сполуки та назви приймалися з коефіцієнтом 0,5.

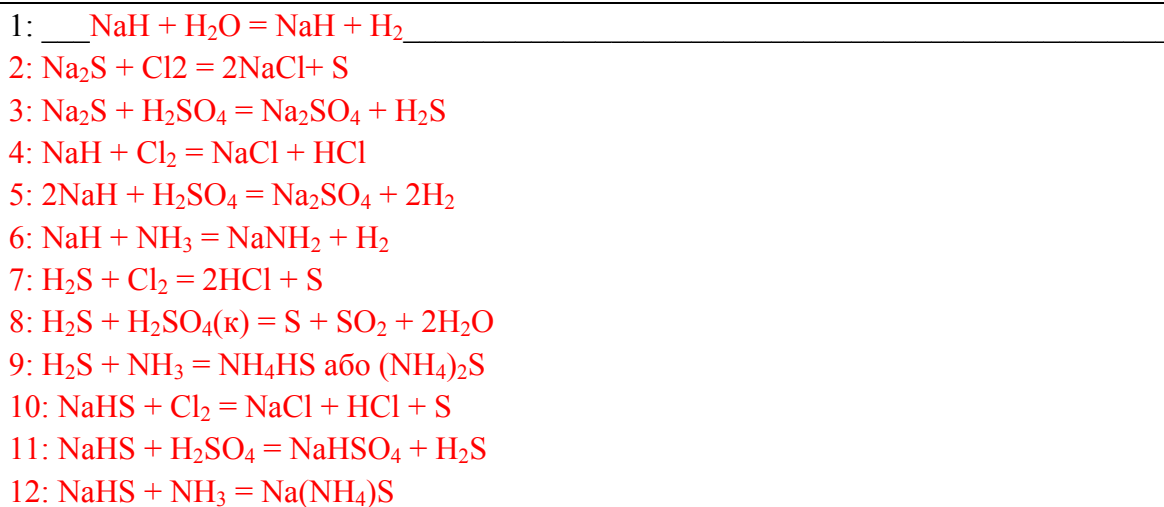
3.3 Запишіть хімічні реакції тих перетворень згаданих сполук одна на одну, які можна зробити в одну стадію.



Примітка. Реакції з неправильними речовинами тут не приймалися. Повний бал відповідає 8 рівнянням.

3.4 Запишіть рівняння хімічної реакції в тих випадках, коли вона можлива при змішуванні двох реагентів з таблиці. У потрібній клітинці таблиці ставте номер, нижче таблиці під цим номером пишуть рівняння реакції.

Сполука з елементів	H ₂ O	Cl ₂	H ₂ SO ₄	NH ₃
(АБ)		2	3	
(АВ)	1	4	5	6
(БВ)		7	8	9
(АБВ)		10	11	12



Примітка. Реакції з неправильними речовинами (О замість S) тут не приймалися. Повний бал відповідає 10 рівнянням.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 9
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання
Завдання 4. Періодичний закон

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	Сума
Перевірка	1,5	1	1	1	1	1	1	2,5	10

4.1 В поданому переліку тверджень є декілька правильних. Вкажіть їх.

За Періодичною системою елементів можна передбачити:

<input checked="" type="checkbox"/>	характерні значення валентності елемента
<input type="checkbox"/>	ізотопний склад природного елемента
<input checked="" type="checkbox"/>	атомну масу елемента, якщо вона наразі невідома
<input checked="" type="checkbox"/>	властивості метала чи неметала будуть притаманні елементу
<input type="checkbox"/>	поширеність елемента на Землі

4.2 Оксиген виявляє валентність (оберіть одну відповідь):

- I II III I або II II або III

Примітка. Відповідь II оцінювалася в 50% балів.

4.3 В яких із наведених пар елементів спостерігається діагональна подібність?

- B, Si Mo, Re Hg, Ag Li, Mg O, Cl He, F

Примітка. Li, Mg класичний приклад; B, Si поширений приклад (обидва для повного балу); O, Cl прийнятна відповідь (не знімалися бали за вказівку).

4.4 Вкажіть твердження, яке на сьогоднішній день є точним без жодних модифікацій.

- а)** Елементи підгрупи благородних газів здатні утворювати хімічні сполуки (Рибніков Ю.С.)
б) Властивості хімічних елементів, простих речовин, а також склад і властивості сполук, перебувають у періодичній залежності від значень атомних мас (Менделєєв Д.І.)
в) Електрон може рухатися навколо ядра певними стабільними орбітами без випромінювання енергії (Бор Н.)
г) Всі зміни у природі відбуваються так, що коли до чого щось додалося, то воно віднялося від іншого. Приміром, скільки матерії додається до одного тіла, стільки ж втрачається іншим; скільки годин я витрачаю на сон, стільки віднімається від неспання тощо (Ломоносов М.В.)

Примітка. Відповідь г) оцінювалася в 50% балів.

4.5 Повторювані зміни, що відбуваються на ділянках графіку від Ne до Ne, від Ne до Ag, від Ag до Kг, від Kг до Хе, є проявом:

закону Кулона	<input checked="" type="checkbox"/>	періодичного закону
вторинної періодичності	<input type="checkbox"/>	внутрішньої періодичності

4.6 Повторювані зміни, що відбуваються в ряді елементів, тобто всередині ділянки графіку від Li до Ne чи від Na до Ag тощо, є проявом:

закону Кулона	<input type="checkbox"/>	періодичного закону
вторинної періодичності	<input checked="" type="checkbox"/>	внутрішньої періодичності

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 10

8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

4.7 Оберіть записи, в яких вказаний у дужках набір квантових чисел (n, l, m_l) може відповідати короткому позначенню атомної орбіталі:

2p (3, 0, +1)

3f (3, 3, 3)

1s (1, 0, 1)

4d (4, 3, -2)

6s (6, 0, 0)

2p (2, 1, -1)

4.8 Позначте твердження, правильні для кожного з переліків сполук:

Всі речовини переліку...	NH ₄ Cl, NaBr, KI	HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	NaOH, CaC ₂ , CH ₄	H ₂ S, NH ₃ , CO ₂
іонної будови	X			
не містять ковалентних зв'язків				
належать до одного класу неорганічних сполук	X	X		
розчинні у воді	X	X		X
газоподібні за звичайних умов				X

Оцінювання. За вказівку додаткових (неправильних) варіантів бали знімалися.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 11
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання
Завдання 5. Чорнобиль

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	5-9	5-10	Сума
Перевірка	1	1,5	1,5	0,5	2	0,5	0,5	1	0,5	1	10

5.1 Обчисліть масу нукліду ^{131}I , яка має радіоактивність 10^3 Бк.

$$N = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}, \quad N_0 - N = N_0 \left(1 - 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \right), \quad \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}$$

За 1 сек розпадається така частка атомів ^{131}I : $1 - 2^{-\frac{1}{8 \cdot 24 \cdot 3600}} = 1,00 \cdot 10^{-6}$, що за умовою задачі має складати 10^3 атомів. Знаходимо загальну кількість атомів N_I із пропорції:

$1,00 \cdot 10^{-6}$ частка — 10^3 атомів

1 частка — N_I атомів,

$$N_I = 10^3 / 10^{-6} = 1,00 \cdot 10^9 \text{ атомів.}$$

Прийнявши наближено $M(^{131}\text{I}) \approx 131$ г/моль, обчислюємо $n(\text{I}) = N_I / N_A = 1,66 \cdot 10^{-15}$ моль і $m(^{131}\text{I}) = 131 \cdot 1,66 \cdot 10^{-15} = 2,18 \cdot 10^{-13}$ (г).

Відповідь: $2,18 \cdot 10^{-13}$ г.

5.2 Обчисліть масу викинутих радіонуклідів ^{131}I , ^{137}Cs та ^{90}Sr .

Для ^{131}I пропорція така:

$1,00 \cdot 10^{-6}$ частка — 10^3 атомів

1 частка — N_I атомів,

$$N_I = 10^3 / 10^{-6} = 1,00 \cdot 10^9 \text{ атомів.}$$

$$m(^{131}\text{I}) = \frac{1,8 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 131 = 391,7 \text{ (г)}$$

Схема обчислень, як у п.5.1, для ^{137}Cs дає:

за 1 с розпадається $1 - 2^{-\frac{1}{30 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600}} = 7,33 \cdot 10^{-10}$ частка атомів

$7,33 \cdot 10^{-10}$ частка — $8,5 \cdot 10^{16}$ атомів

1 частка — N_{Cs} атомів,

$$N_{\text{Cs}} = 8,5 \cdot 10^{16} / 7,33 \cdot 10^{-10} = 1,16 \cdot 10^{26} \text{ атомів.}$$

$$M(^{137}\text{Cs}) \approx 137 \text{ г/моль, } m(^{137}\text{Cs}) = \frac{1,16 \cdot 10^{26}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 137 = 26400 \text{ (г).}$$

Так само для ^{90}Sr :

за 1 с розпадається $1 - 2^{-\frac{1}{29 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600}} = 7,58 \cdot 10^{-10}$ частка атомів

$7,58 \cdot 10^{-10}$ частка — $1,0 \cdot 10^{16}$ атомів

1 частка — N_{Sr} атомів,

$$N_{\text{Sr}} = 1,0 \cdot 10^{16} / 7,58 \cdot 10^{-10} = 1,32 \cdot 10^{25} \text{ атомів.}$$

$$M(^{90}\text{Sr}) \approx 90 \text{ г/моль, } m(^{90}\text{Sr}) = \frac{1,32 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 90 = 1973 \text{ (г).}$$

Відповідь: $0,392$ кг ^{131}I , $26,4$ кг ^{137}Cs , $1,97$ кг ^{90}Sr .

Примітка. Округлення приймається і до 2-х значущих цифр. Дуже невелику відмінність (нижче 0,1%, тобто 1 в останньому знаку) може дати врахування точних атомних мас нуклідів замість наближених.

5.3 Обчисліть маси ^{131}I , ^{137}Cs та ^{90}Sr , які залишилися від цього викиду за 35 років, що минули. Який із цих радіонуклідів являє собою найбільшу небезпеку сьогодні? Який був найнебезпечнішим в перші дні після аварії?

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 12

8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

$$N = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}, \quad m = \frac{N_0}{N_A} \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \cdot M(\text{ат.}) = m_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}$$

Тут m_0 – маса викинутого нукліду, розрахована в п.5.2.

$$m(^{131}\text{I}) = 0,392 \cdot 2^{-\frac{35 \cdot 365 \cdot 24}{8}} = 0,392 \cdot 10^{-38325 \cdot \lg 2} = 0,392 \cdot 10^{-11536} \approx 0$$

Оскільки маса, менша від маси одного атома, залишитися не може, правильна відповідь 0. Що значить, що з великою ймовірністю не залишилося жодного атома ^{131}I , викинутого на початку.

$$m(^{137}\text{Cs}) = 26,4 \cdot 2^{-\frac{35}{30}} = 26,4 \cdot 0,44545 = 11,8 \text{ (кг)}$$

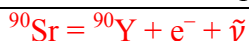
$$m(^{90}\text{Sr}) = 1,97 \cdot 2^{-\frac{35}{29}} = 1,97 \cdot 0,4332 = 0,853 \text{ (кг)}$$

Відповідь: 0 кг ^{131}I , 11,8 кг ^{137}Cs , 0,853 кг ^{90}Sr .

цезій — найбільша небезпека сьогодні

йод — найбільша небезпека в перші дні аварії

5.4 Запишіть рівняння ядерних реакцій, пов'язаних із розпадом ^{90}Sr .



Примітка. Вказувати антинейтрино в розв'язку необов'язково.

5.5 Оцініть загальну кількість β -розпадів (обчисливши найменше й найбільше значення) у зразку ^{90}Sr масою 1,0 г за 1 місяць. Із запропонованих варіантів оберіть найкращу оцінку.

Найменша кількість розпадів: нехтуємо розпадом ^{90}Y .

За 30 діб розпадається $1 - 2^{-\frac{30}{29 \cdot 365}} = 1,96 \cdot 10^{-3}$ частка атомів.

$$N(^{90}\text{Sr}) = \frac{1,0}{90} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,69 \cdot 10^{21} \text{ (ат)}, \text{ розпадеться } 6,69 \cdot 10^{21} \cdot 1,96 \cdot 10^{-3} = 13,1 \cdot 10^{18} \text{ атомів.}$$

Найбільша кількість розпадів: вважаємо, що розпався увесь утворений ^{90}Y . Це виходить така сама кількість розпадів, тож обчислене число слід подвоїти: $26,2 \cdot 10^{18}$ атомів.

Ще краща оцінка має враховувати, що частина утвореного ^{90}Y не розпалася, тож верхня межа буде дещо нижчою.

<input type="checkbox"/>	$(13,3 \dots 26,6) \cdot 10^{18}$	<input checked="" type="checkbox"/>	$(13,3 \dots 26,59) \cdot 10^{18}$
<input type="checkbox"/>	$(6,65 \dots 13,3) \cdot 10^{21}$	<input type="checkbox"/>	$(13,3 \dots 13,3) \cdot 10^{18}$

5.6 Така різна поведінка є наслідком (оберіть одну відповідь):

<input type="checkbox"/>	різного розміру частинок пилу, які містили різні нукліди
<input checked="" type="checkbox"/>	різних фізичних властивостей речовин, утворюваних різними елементами
<input type="checkbox"/>	різних хімічних властивостей елементів
<input type="checkbox"/>	різниці у відносній атомній масі нуклідів

5.7 Впишіть відповідні назви чи формули нуклідів:

Pu, Sr, I, Cs потрапили переважно в землю неподалік

благородні гази віддалилися на досить велику відстань

5.8 Обчисліть, у скільки разів збільшилася б типова радіоактивність тіла за такого сценарію внаслідок цієї аварії.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 13
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Загальна активність викиду за умовою становить $14 \cdot 10^{18}$ Бк, на 1 людину виходить $0,0001 \cdot 14 \cdot 10^{18} / 4,850 \cdot 10^9 = 288660$ (Бк). Використовуючи значення типової радіоактивності з умови (103 Бк, помилкове), маємо приріст у $288660 / 103 + 1 = 2800$ рази.
Якщо взяти виправлене значення 10^3 , отримаємо приріст $288660 / 103 + 1 = 290$ разів.

Відповідь: ___2800_ рази.

5.9 ^{90}Sr здатний заміщувати в тілі тварин чи людини свій хімічний аналог:

S

Zn

Hg

Ca

N

O

5.10 Цей елемент значною мірою входить до складу:

<input checked="" type="checkbox"/>	кісток		м'язової тканини	<input checked="" type="checkbox"/>	зубів
	крові		кісткового мозку		жирової тканини

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 14
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання
Завдання 6. Складний процес

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	Сума
Перевірка	0,9	2,4	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,3	10

6.1 Зібране устаткування призначене для:

Перекристалізації		випалювання
Хроматографії	x	фракційної перегонки
Фільтрування		екстракції

6.2 Вкажіть назви окремих компонентів, обравши назви з поданого переліку й поставивши навпроти них відповідні номери, наведені нижче на малюнку.

11	штатив	2	термопара	10	електричний нагрівач
	пальник	5	лапка із затискачем		бюкс
	порцелянова чашка		фільтрувальна воронка	3	холодильник Лібіха
12	шланг	4	алонж "павук"		ексикатор
7	круглодонна колба		піпетка		бюретка
6	двогорла колба		колба Бунзена	9	баня з охолоджувачем
1	термометр	8	промивна склянка		колба Вюрца

6.3 Деталь 12 під'єднує устаткування до:

Мікроскопа	x	вакуумного насосу
Пальника		джерела побутового газу

6.4 Деталь 2 потрібна для:

перемішування вмісту колби		нагрівання
вимірювання електричного опору	x	вимірювання температури

6.5 Три деталі 7 потрібні для:

x	збирання різних фракцій	закривання всіх отворів деталі 4
	збирання надлишку одної речовини	стабілізації тиску

6.6 Деталь 9 потрібна для:

підвищення ефективності насосу	x	конденсації пари, що дійшла до деталі 8
підвищення ефективності нагрівача		утримування деталі 8 на місці

6.7 Зібране устаткування не має джерела відкритого вогню, оскільки:

весь дослід не потребує нагрівання	x	це небезпечно
це занадто дороге		в лабораторії немає його джерела

6.8 Зібране устаткування не підключене до водогону:

x	аби уникати зайвих витрат питної води	тому що це небезпечно
x	тому що дослід не потребує охолодження	аби вода не змішалася з речовинами, з якими працюють

6.9 На зображеному обладнанні принципово можливо розділити суміш:

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 15
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

x	води з піском	x	води з ацетоном і гліцерином
x	масла з водою	x	гліцерину з водою
x	спирту з водою		кисню з азотом
	піску з залізом		вуглекислого газу, води й солі

Коментар до 6.9

*Варіанти: **води з піском, масла з водою** – розділити можна, але для цього не потрібно таке обладнання (фільтрування, або воронка для розділення – все що потрібно)*

*Варіант «**вуглекислого газу, води й солі**» доволі сумнівний, оскільки вуглекислий газ, навіть у формі сухого льоду не буде затриманий у ловушці та й під зниженим тиском, отже буде втрачений. Останні компоненти розділити можна, але повним розділення такої суміші не буде (CO_2 – втрачено)*

Оцінювання п. 6.9. Вказані всі вірні відповіді – 1.3 б, вказані не всі вірні відповіді – 1 б, відмічені правильні+неправильні – 0.6 б.

П 6.8. Будь-яка одна відповідь з указаних враховувалася як правильна.

- 1) Дослід може бути проведений без охолодження холодильнику Лібіха (для висококиплячих речовин).*
- 2) На малюнку не зображено, але шланги під'єднанні до насоса, що циркулює воду у системі (у кастрюлі)*

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 16
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання
Завдання 7. Перекристалізація в теорії та на практиці

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	Сума
Перевірка	1	1,5	3	3	1,5	10

7.1 Виведіть формулу залежності масової частки розчиненої речовини від значення її розчинності.

Відповідь: $w = \frac{s}{s+100}$

7.2 Визначте масу отриманого осаду калій броміду.

$$w_0 = \frac{s}{s+100} = \frac{90}{90+100} = 47,37\%$$

$$w_k = \frac{s}{s+100} = \frac{65,2}{65,2+100} = 39,47\%$$

$w_k = \frac{w_0 m - m_{\text{осаду}}}{m - m_{\text{осаду}}}$; де m – маса початкового розчину

$m_{\text{осаду}} = \mathbf{13,05 \text{ г}}$

Відповідь: **13,05** г.

7.3 Визначте масу початкового розчину та вихід перекристалізації.

$$w_0 = \frac{s}{s+100} = \frac{47,93}{47,93+100} = 32,4\%$$

$$w_k = \frac{s}{s+100} = \frac{20,05}{20,05+100} = 16,7\%$$

З розчину випадає осад кристалогідрату, отже, зміна маси сульфату міді в розчині не дорівнює масі осаду.

$$w_{in}(\text{CuSO}_4) = \frac{160}{160+90} = 64\%$$

$$w_k = \frac{w_0 m - w_{in} m_{\text{осаду}}}{m - m_{\text{осаду}}}$$

$m = \mathbf{100 \text{ г}}$

$$m_0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m w_0}{w_{in}} = 50,6 \text{ г}$$

$\eta = \mathbf{65,6\%}$

Відповідь: маса розчину **100** г, вихід **65,6** %.

7.4 Розрахуйте склад осаду та масу води в кінцевому розчині.

Введемо позначення:

$s(\text{CuSO}_4)_{70} = s_1$; $s(\text{KBr})_{70} = s_2$; $s(\text{CuSO}_4)_{20} = s_3$; $s(\text{KBr})_{20} = s_4$;

В початковому розчині $m(\text{CuSO}_4) = a$; $m(\text{KBr}) = b$; $m(\text{H}_2\text{O}) = m$;

В кінцевому розчині $m(\text{CuSO}_4) = c$; $m(\text{H}_2\text{O}) = m_1$, в осад випало x моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Тоді для початкового розчину справедливі співвідношення

$$\frac{s_1}{s_1+100} = \frac{a}{a+b+m}; \frac{s_2}{s_2+100} = \frac{b}{a+b+m}; \text{ звідси } b = a \frac{s_2(s_1+100)}{s_1(s_2+100)}$$

$$m = m_{p-n} - a - b = a \frac{s_1 + 100}{s_1} - a - a \frac{s_2(s_1 + 100)}{s_1(s_2 + 100)} = \frac{a(10000 - s_1 s_2)}{s_1(s_2 + 100)}$$

Аналогічно для кінцевого розчину

$$m_1 = \frac{c(10000 - s_3 s_4)}{s_3(s_4 + 100)} = \frac{a(10000 - s_1 s_2)}{s_1(s_2 + 100)} - 90x; \text{ маса води в кінцевому розчині дорівнює масі}$$

води в вихідному розчині без маси води, що випала в осад з кристалогідратом.

$c = a - 160x$, оскільки маса сульфату міді в кінцевому розчині дорівнює масі сульфату міді в початковому розчині без маси, що випала в осад.

Після підстановки отримаємо $x = 0,1212$ моль

$$m_{\text{осад}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 30,31 \text{ г}$$

$$m(\text{KBr}) = b = 29,24 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m = 12,49 \text{ г (для наступного пункту)}$$

$$m_{\text{кінц}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,57 \text{ г}$$

$$m_{\text{осад}}(\text{KBr}) = 27,82 \text{ г}$$

$$w(\text{KBr}) = 47,9\%, w(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 52,1\%$$

Відповідь: осад містить **27,82** г KBr та **30,31** г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Маса води в розчині: **1,57** г.

7.5 Позначте правильні з наступних тверджень щодо попереднього досліду.

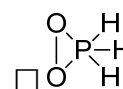
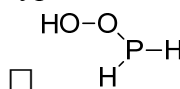
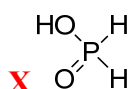
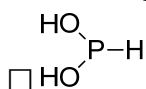
<input checked="" type="checkbox"/>	З початкового розчину вже почне випадати осад за температури 70°C
<input type="checkbox"/>	Маса реального осаду буде більша від теоретичної через можливе утворення кристалогідратів калій броміду
<input checked="" type="checkbox"/>	Після фільтрування та прожарювання отриманий осад втратить менше, ніж 10% маси
<input type="checkbox"/>	Даний метод перекристалізації є ефективним з точки зору очистки калій броміду
<input type="checkbox"/>	Якісний склад отриманого осаду остаточно відомий
<input type="checkbox"/>	Молярні концентрації купрум(II) сульфату і йонів Cu^{2+} в кінцевому розчині ідентичні
<input checked="" type="checkbox"/>	Якісний склад отриманого розчину остаточно відомий
<input checked="" type="checkbox"/>	В реальній системі на розчинність осаду буде впливати не тільки температура
<input checked="" type="checkbox"/>	В початковому розчині серед усіх речовин масова частка води найменша
<input type="checkbox"/>	Для всіх солей чим більша різниця між температурою розчинення і температурою осадження під час перекристалізації з водного розчину, тим вищий вихід перекристалізації

Завдання 8. Багато кислот

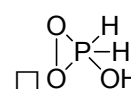
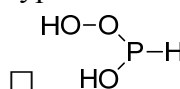
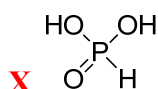
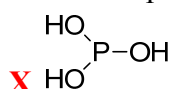
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5	8-6	8-7	8-8	8-9	8-10	8-11	8-12	Сума
Перевірка	0,5	1	0,5	0,5	1	1	0,5	1	-	1	1,5	1,5	10

8.1 Формулі H_3PO_2 може відповідати структура:

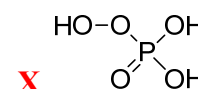
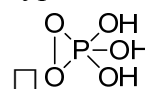
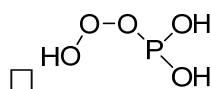
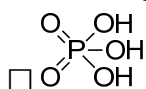


8.2 Формулі H_3PO_3 може відповідати структура:

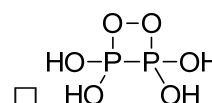
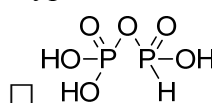
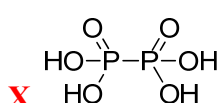
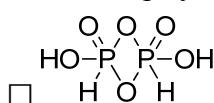


Примітка: першій формулі відповідають здебільшого органічні похідні.

8.3 Формулі H_3PO_5 може відповідати структура:



8.4 Формулі $H_4P_2O_6$ може відповідати структура:



8.5 За якими ознаками кислоти **Б** та **Ж** потрапляють до однієї групи?

ступінь окиснення P (+5)
триосновні

8.6 За якими ознаками кислоти **Д** та **І** потрапляють до однієї групи?

кількість атомів P в молекулі (4)
ступінь окиснення P (+5)

8.7 За якою ознакою кислоти **А** та **Л** потрапляють до однієї групи?

ступінь окиснення P (+3)

8.8 За якими ознаками кислоти **Г** та **О** потрапляють до однієї групи?

ступінь окиснення P (+5)
наявність пероксидного містка O-O

8.9 За якою ознакою кислоти **А** та **Л** потрапляють до однієї групи?

Примітка: дублікат питання не оцінювався

8.10 Однакову кількість молей кислот **А**, **Б**, **Ж**, **М**, **О** розчинили у воді й виміряли кислотність кожного з розчинів. Оберіть варіант ряду, в якому ці кислоти перелічено в порядку зменшення кислотності розчину.

О, Ж, А, Б, М	<input checked="" type="checkbox"/>	Ж, Б, А, О, М
----------------------	-------------------------------------	----------------------

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 19
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Ж, О, Б, А, М	А, М, Ж, Б, О
М, О, А, Ж, Б	

Примітка: варіант (Ж, О, Б, А, М) оцінювався 50% балів

8.11 Доповніть схему відповідними формулами, як на прикладах вище.

Склад і тип з'єднання	Структура	Молекулярна формула
2 PO_4^{3-} – 3 O^{2-} гранню		P_2O_5
4 PO_4^{3-} – 3 O^{2-} вершинами в ланцюг		$\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$
4 PO_4^{3-} – 4 O^{2-} вершинами в цикл		$\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$

8.12 Вкажіть ще 3 елементи, до яких застосовний описаний спосіб побудови полікислот.

Елемент	Структурна одиниця	Просторова будова одиниці	Способи з'єднання
Si	SiO_4^{4-}	тетраедр	вершинами, ребрами, гранями
S	SO_4^{2-}	тетраедр	вершинами, ребрами
Cr	CrO_4^{2-}	тетраедр	вершинами, ребрами

Завдання 9. Антисептик

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9-1	9-2	9-3	Сума
Перевірка	7	2	1	10

9.1 Для розчину С:

$$m(C) = m(A) + m(B) = V(A) \cdot d(A) + V(B) \cdot d(B) = 177,2 \text{ г.}$$

$$d(C) = m(C)/V(C) = 895 \text{ г/л}$$

895 г/л – густина

$$m(\text{H}_2\text{O}, A) = 0,5m(A) = 0,5V(A) \cdot d(A) = 457 \text{ г, } n(\text{H}_2\text{O}, A) = m(\text{H}_2\text{O}, A)/M(\text{H}_2\text{O}) = 2,539 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, A) = 0,5m(A) = 0,5V(A) \cdot d(A) = 457 \text{ г}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, A) = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, A)/M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,993 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}, B) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, B) = m(B)/(M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})) = 1,34 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}, C) = n(\text{H}_2\text{O}, A) + n(\text{H}_2\text{O}, B) = 3,879 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, A) + n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, B) = 2,333 \text{ моль}$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C)/(n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) + n(\text{H}_2\text{O}, C)) = 0,376$$

37.6 % – молярна частка спирту

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 107,3 \text{ г}$$

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C)/m(C) = 0,606$$

60,6 % – масова частка спирту

$$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C)/V(C) = 11,8 \text{ моль/л}$$

11,8 моль/л – молярна концентрація етанолу в розчині

У молекулі H_2O дві третини атомів є атомами гідрогену.

У молекулі $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ також дві третини атомів є атомами гідрогену.

Таким чином, у кожній молекулі розчину, та, звідси, й у всьому розчині $2/3$ атомів є атомами водню.

66,7 % – частка всіх атомів розчину С, що припадає на атоми гідрогену

$$n(\text{C}, C) = 2n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) = 4,666 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}, C) = n(\text{C}, C) = 56,0$$

$$w(\text{C}, C) = m(\text{C}, C)/m(C) = 0,316$$

31,6 % – частка маси розчину С, що припадає на атоми карбону

$$n(\text{O}, C) = n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 6,21$$

$$n(\text{C}, C) = 2n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4,666 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}, C) = n(\text{H}_2\text{O}) + 6n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 21,76$$

$$x = n_{s-e}(\text{O}, C)/(n_e(\text{O}, C) + n_e(\text{H}, C) + n_e(\text{C}, C)) = 4n(\text{O}, C)/(8n_e(\text{O}, C) + n_e(\text{H}, C) + 6n_e(\text{C}, C))$$

$$x = 0,25$$

25,0 % – всіх електронів, що містить розчин С, є s-електронами оксигену

9.2 Обчисліть найменший об'єм водного розчину етанолу з масовою часткою спирту 96% і густиною 808 г/л, який слід додати до розчину D, аби перетворити його на ефективний антисептик.

Нехай було додано m г 96% розчину.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 21
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, D) = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, C)M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 107,31 \text{ г}$$

$$m(D) = m(C) + 20 = 197,2 \text{ г}$$

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (107,31 + 0,96m)/(197,2 + m) = 0,6$$

$$107,31 + 0,96m = 118,32 + 0,6m$$

$$0,36m = 11,01$$

$$m = 30,58$$

$$\text{Доданий об'єм } V = m/d = 37,8$$

Відповідь: 37,8 мл.

9.3 Допоміжні речовини до складу антисептика зазвичай вводять для:

	зменшення небезпеки займання	X	покращення запаху
X	зволоження шкіри, яку спирт підсушує		надання красивого забарвлення
	здорожчання продукту		

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 22
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання
Завдання 10. Металургія

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	10-7	10-8	Сума
Перевірка	1,25	0,5	1,25	0,5	1,5	1	2	2	10

10.1 Виведіть формулу сполуки **X**.

$$n(\text{As}):n(\text{Fe}):n(\text{S}) = \frac{46,01}{74,92} : \frac{34,30}{55,84} : \frac{100-(46,01+34,30)}{32,06} = 0,61412; 0,61426; 0,61416 = 1:1:1$$

X: FeAsS

10.2 Запишіть рівняння реакції розкладу речовини **X**.



10.3 Виведіть формулу оксиду **Z**.

$$n(\text{As}):n(\text{O}) = \frac{75,74}{74,92} : \frac{100-75,74}{16,00} = 1,01095; 1,51625 = 1:1,500 = 2:3$$

Z: As₂O₃

10.4 Запишіть рівняння реакції, що відбувається при прожарюванні в струмені повітря.



10.5 Якою приблизно має бути температура при прожарюванні в струмені повітря? Поясніть причину.

Температура має бути досить високою для переведення As₂O₃ до газової фази
 Це пов'язано з розділенням оксидів і, зрештою, очищенням арсену.

10.6 Вкажіть формулу іншого газоподібного продукту реакції з п.4. Для чого він використовується у промисловості?

Сульфур(IV) оксид SO₂ є важливим продуктом у промисловому виробництві сульфатної кислоти.

10.7 Обчисліть масову частку феруму (знаходиться у складі оксиду Fe₂O₃) в твердому залишку в печі.

Почнемо з 1 моль цільової сполуки FeAsS.

$$M(\text{FeAsS}) = 74,92 + 55,84 + 32,06 = 162,82 \text{ (г/моль)}$$

Вважаємо, що інертна частина мінералу (*x* г) повністю залишається у твердій фазі. Її маса: 162,82 г — 95%

x г — 5%, звідки *x* = 8,569 г.

При першому прожарюванні тверда фаза втрачає 2% арсену, що складає $\frac{74,92}{162,82} \cdot 162,82 \cdot 0,02 = 1,498$ (г). На цьому етапі маса твердого залишку $162,82 + 8,569 - 1,498 = 169,891$ (г), і в ньому міститься 0,98 моль FeAsS та 0,02 моль FeS. При другому прожарюванні відбуваються реакції:



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 23
8 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Вважаємо, що перша йде на 100% (інше не вказано), друга, за умовою, на 99%. Тепер залишок складається з $0,02/2+0,98 \cdot 0,99/2=0,4951$ (моль) ферум(III) оксиду, $0,98 \cdot 0,01=0,0098$ (моль) FeAsS та інертних домішок масою 8,569 г, отже, загальна його маса $0,4951 \cdot (55,84 \cdot 2+16,00 \cdot 3)+0,0098 \cdot 162,82+8,569=89,222$ (г). Він містить 1,00 моль, або 55,84 г феруму, що складає $55,84/89,222 \cdot 100\%=62,6\%$.

Відповідь: 62,6 %.

10.8 Обчисліть масу арсену та оксиду **Z**, які отримують переробкою 1,00 т вихідного мінералу.

Промасштабуємо результати попередніх обчислень. 1,00 т мінерала містить 0,95 т FeAsS, що складає 5,835 кмоль (замість 1 моль). Отже, металевому арсену буде безпосередньо отримано $1,498 \cdot 5,835=8,74$ (кг).

В попередньому досліді було втрачено (залишилося у кінцевому твердому залишку) $0,98 \cdot 0,01=0,0098$ моль арсену, тож тепер буде втрачено $0,0098 \cdot 5,835=57,18$ моль арсену. Із загальної кількості 5,835 кмоль в металевому вигляді буде отримано $0,02 \cdot 5,835=0,1167$ (кмоль) і втрачено 0,05718 кмоль, а на оксид залишиться $5,835-(0,1167+0,05718)=5,6611$ (кмоль), тобто $5,6611 \cdot M(\text{As}_2\text{O}_3)/2=560,0$ (кг).

Відповідь: 8740 г As, 560 кг оксиду **Z**.

Відповіді та оцінювання

Задача 1 (10 балів).

1. (1)	$\omega(X) = 19\%$ (1)
2. (5)	$\omega(K_2S) = 20,3 \pm 0,3$ (1) $\omega(KH_2XO_4) = 15,5 \pm 0,3$ (1) $\omega(X_2S_5) = 54,4 \pm 0,3$ (1) $\omega(KHSO_4) = 9,5 \pm 0,3$ (1) $X = \sim 31 - P$ (1) за As 0,5
3. (1)	KXS_3 / KPS_3 - половина балів за інші комплексні фосфополітіолати (1)
4. (1)	K_3XS_4 / K_3PS_4 або кислі солі (K_2HPS_4 та KH_2PS_4) (0,5)
5. (0,5)	K_3XO_4 / K_3PO_4 або кислі солі (K_2HPO_4 та KH_2PO_4) (0,5)
6. (1)	кислоти Льюїса: K^+, H^+ (0,5) кислоти Бренстеда: H_3PS_4 (0,5)
7. (0,5)	K^+ та $[HXS_4]^{2-} / [HPS_4]^{2-}$ (0,5)

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

Задача 2 (10 балів)

1. (2)	$\Delta H_f^0(A), \text{кДж/моль} = -172.2 (1)$	$\Delta H_f^0(B), \text{кДж/моль} = -44.6 (1)$
2. (2)	$V(\text{газів}), \text{л} = 92.6 (1)$	$V(\text{SOCl}_2), \text{мл} = 56 (1)$
3. (1)	$\Delta H, \text{кДж/моль} = -296.3 (1)$	
4. (2)	$\Delta H_1, \text{кДж/моль} = -600 (1)$	$\Delta H_2, \text{кДж/моль} = -234.5 (1)$
5. (2)	$V(\text{O}_2), \text{л} = 11.63 (1)$	$Q, \text{кДж/моль} = 50 (1)$
6. (1)	$n = 11 (1)$	

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

1. (1,5)	$K_p, атм = 0,0985 (1,5)$	
2. (1)	$K_c, M = 3,98 \cdot 10^{-5} (0,5)$	$K_x = 0,0985 (0,5)$
3. (0,5)	$\Delta H_r^{298}, КДж/моль = 58,4 (0,5)$	
4. (1)	$K_p^{400}, атм = 40,2 (1)$	
5. (1,5)	$T, ^\circ C = 61,9 (1,5)$	
6. (1)	$\Delta S_r^{298}, Дж/моль \cdot K = 177 (1)$	
7. (0,5)	B (0,5)	
8. (0,5)	A (0,5)	
9. (1)	$V(N_2), л = 32,7 (1)$	
10. (1,5)	$P, атм = 1,5 (1,5)$	

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

Задача 4 (10 балів)

1. Сіль (3)		<i>рівняння</i>
Розплав солі KF (приклад заповнення)	Катод	$K^+ + 1e \rightarrow K$
	Анод	$2F^- - 2e \rightarrow F_2$
	Сумарне рівняння	$2KF \rightarrow 2K + F_2$
Розплав солі CaSO₃	Катод	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$ (0,1)
	Анод	$SO_3^{2-} - 2e \rightarrow SO_3$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$CaSO_3 \rightarrow Ca + SO_3$ (0,1)
Розплав солі Na₂CO₃	Катод	$Na^+ + e \rightarrow Na$ (0,1)
	Анод	$2CO_3^{2-} - 4e \rightarrow 2CO_2 + O_2$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$4Na_2CO_3 \rightarrow 4Na + 2CO_2 + O_2$ (0,1)
Розплав NaOH	Катод	$Na^+ + e \rightarrow Na$ (0,1)
	Анод	$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$4NaOH \rightarrow 4Na + H_2O + O_2$ (0,1)
Водний розчин H₂SO₄	Катод	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (0,1)
	Анод	$NO_2^- + H_2O - 2e \rightarrow NO_3^- + 2H^+$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$NaNO_2 + H_2O \rightarrow NaNO_3 + H_2$ (0,1)
Холодний водний розчин солі KCl	Катод	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (0,1)
	Анод	$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$2KCl + 2H_2O \rightarrow 2KOH + Cl_2 + H_2$ (0,1) $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$ (0,1)
Гарячий водний розчин солі KCl	Катод	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (0,1)
	Анод	$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$2KCl + 2H_2O \rightarrow 2KOH + Cl_2 + H_2$ (0,1) $3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow 5HCl + HClO_3$ (0,1)
Водний розчин солі NaNO₂	Катод	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (0,1)
	Анод	$NO_2^- + H_2O - 2e \rightarrow NO_3^- + 2H^+$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$NaNO_2 + H_2O \rightarrow NaNO_3 + H_2$ (0,1)
Водний розчин солі CuSO₄	Катод	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (0,1)
	Анод	$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$2CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow Cu + 2H_2SO_4 + O_2$ (0,1)
Водний розчин солі NaF	Катод	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (0,1)
	Анод	$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ (0,1)
Водний розчин солі (NH₄)₂S	Катод	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (0,1)
	Анод	$S^{2-} - 2e \rightarrow S$ (0,1)
	Сумарне рівняння	$(NH_4)_2S + 2H_2O \rightarrow 2NH_4OH + S + H_2$ (0,1)
2. (1)	$m(Cu), z = 1,99$ (1)	
3. (1,5)	$\omega(H_2SO_4), \% = 6,52$ (1,5)	

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 7
9 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

4. (1,5)	$\phi(\text{H}_2), \% = 46,9 (0,75)$	$\phi(\text{O}_2), \% = 53,1 (0,75)$
5. (1)	$t, \text{год} = 25,9 (1)$	
6. (1,5)	$t, \text{хв} = 45,5 (1,5)$	
7. (0,5)	$m(\text{Cu}), \text{г} = 1,19 (0,5)$	

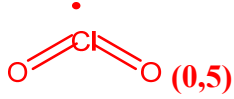
В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

1. (1)	ізомери 3d: 1a, 2c, 5a (0,5) ізомери 5d: 2a, 3a, 4d, 5c (0,5)
2. (1)	1b, 1e, 2a, 2d, 3a, 3b, 3e, 4c, 4d, 5b, 5e (1)
3. (1)	2d та 3b; 4b та 5d (1)
4. (1)	1b та 5e; 1e та 4c; 2a та 4d (1)
5. (1)	1b та 3c; 1c та 2d; 1c та 3b; 2b та 3e; 2e та 5b; 3c та 5e (1)
6. (1)	1c, 2b, 2e, 3c (1)
7. (1)	Стереогенний елемент – подвійний зв'язок (0,5) сполуки: 1d, 2c, 3d, 5c (0,5)
8. (1)	1e, 3a, 4c (1)
9. (1)	1c: 3 (0,25) 1e: 4 (0,25) 5a: 1 (0,25) 5c: 2 (0,25)
10. (1)	<p>Приклад: </p> <p>(4×0,25 = 1)</p>

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь. В пп 2-8 максимальна кількість балів

балів начислялася виключно у випадку повністю правильної відповіді. Відсутність номеру будь-якої потрібної структури, як і наявність зайвого номеру не потрібної сполуки, приводило до віднімання балів від максимально можливої кількості. Це вело до зменшення кількості балів за пункт, але не нижче нуля.

Задача 6 (10 балів)

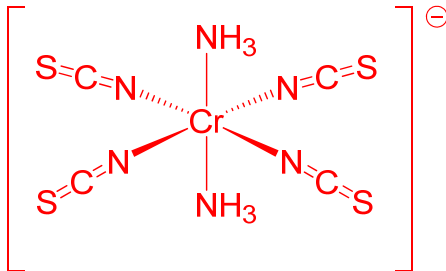
1. (5)	A – H₂ (0,5)	B – Cl₂ (0,5)	B – Br₂ (0,5)	Г – I₂ (0,5)	Б1 – HCl (0,5)
	Б2 – HClO₃ (0,5)	Б1 – HBr (0,5)	Б2 – HBrO₃ (0,5)	Г1 – HI (0,5)	Г2 – HIO₃ (0,5)
2. (1,5)	<i>продукт Б + В - BrCl (0,5)</i>				
	<i>продукт Б + Г - ICl (0,5)</i>				
	<i>продукт В + Г - IBr (0,5)</i>				
3. (2)	X – ClO₂ (0,5)		Y – I₂O₅ (0,5)		
	Б3 – HClO₄ (0,5)		Д – O₂ (0,5)		
4. (1)	<i>1. нагрівання Б2 – 7 (0,25)</i>				
	<i>2. X + H₂O - 15 (0,25)</i>				
	<i>3. нагрівання В2 - 13 (0,25)</i>				
	<i>4. нагрівання Г2 - 4 (0,25)</i>				
5. (0,5)	<i>Будова X (або NO₂, якщо ви не визначили X):</i> 				

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 10

9 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Задача 7 (10 балів)

1. (2)	<i>A</i> - $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (0.4)	<i>B</i> - Fe_2O_3 (0.4)	<i>C</i> - Na_2CrO_4 (0.4)	<i>D</i> - Cr_2O_3 (0.4)	<i>X</i> - Cr (0.4)
2. (4)	<i>E</i> - CrCl_3 (0.5)	<i>F</i> - $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (0.5)	<i>G</i> - $\text{K}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{H}]$ (0.5)	<i>H</i> - CrO_3 (0.5)	
	<i>I</i> - $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.5)	<i>Y</i> - Cl_2 (0.5)	<i>Z</i> - O_2 (0.5)	<i>W</i> - CO (0.5)	
3. (1)	<i>E1</i> - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.25)		<i>E2</i> - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.25)		
	<i>E3</i> - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.25)		<i>E4</i> - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (0.25)		
4. (1.5)	<i>R</i> - $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)		<i>N</i> - NH_3 (0.25)	<i>M</i> - N_2 (0.25)	
5. (0.75)	<p>Будова аніону солі <i>R</i>:</p>  <p style="text-align: right;">(0.75)</p>				
6. (0.75)	<i>P</i> - $\text{Cr}(\text{NCS})_3$ (0.25)		<i>L</i> - $\text{Fe}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ (0.25)	<i>O</i> - $\text{H}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]$ (0.25)	

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 11

9 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Задача 8 (10 балів)

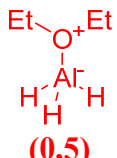
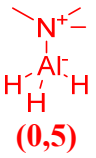
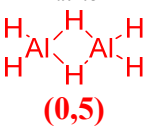
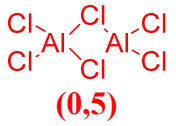

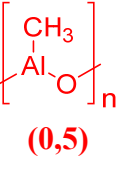
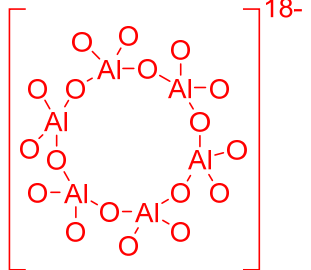
1. (0,75)	$pH = 3,00$ (0,75)	
2. (1,5)	$pH(NaHA) = 6,00$ (0,75)	$pH(Na_2A) = 10,0$ (0,75)
3. (0,75)	$NaOH + H_2A \rightarrow NaHA + H_2O$ (0,75)	
4. (0,75)	$pH = 6,00$ (0,75)	
5. (0,75)	$c, M = 9,83 \cdot 10^{-3}$ (0,75)	
6. (0,75)	B (0,75)	
7. (1)	$pH = 3,85$ (1)	
8. (1,25)	$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_a(HB)}c(NaB) + \frac{K_w}{K_a(HC)}c(NaC)}} (1,25)$	
9. (1)	$pH = 9,28$ (1,00)	
10. (1,5)	$V, мл = 412$ мл (1,50)	

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 12

9 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Задача 9 (10 балів)

1. (6)	<i>A</i> - Al_2O_3 (0,4)	<i>B</i> - $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (0,4)	<i>C</i> - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,4)	<i>D</i> - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0,4)	<i>E</i> - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (0,4)
	<i>F</i> - AlCl_3 (0,4)	<i>G</i> - LiAlH_4 (0,4)	<i>H</i> - $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ (0,4)	<i>I</i> - $\text{AlH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0,4)	<i>J</i> _{polymer} - $(\text{AlH}_3)_n$ (0,4)
	<i>J</i> _{dimer} - Al_2H_6 (0,4)	<i>K</i> - $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (0,4)	<i>L</i> - $(\text{AlO}(\text{CH}_3))_n$ (0,4)	<i>M</i> - $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (0,4)	<i>X</i> - Al (0,4)
2. (3)	<i>I</i>  (0,5)		<i>H</i>  (0,5)		<i>J</i> _{dimer}  (0,5)
	<i>F</i> у рідкому стані  (0,5)		<i>K</i>  (0,5)		<i>L</i>  (0,5)
3. (0,5)	<i>Y</i> - $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (0,5)				
4. (0,5)	Структура аніону <i>Y</i> :  (0,5)				

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 13

9 клас, заочний тур, відповіді та оцінювання

Задача 10 (10 балів)

1. (1,25)	<i>A</i> - $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,50)	<i>B</i> - CaC_2O_4 (0,25)
	<i>C</i> - CaCO_3 (0,25)	<i>D</i> - CaO (0,25)
2. (0,75)	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ($3 \times 0,25 = 0,75$)	
3. (1)	$W(\text{Ca}^2), \% = 38,24\%$ (1,00)	
4. (1,5)	$S, M = 4,79 \cdot 10^{-5}$ (1,50)	
5. (0,5)	Hi (0,5)	
6. (1,5)	$\text{pH} = 2,94$ (1,50)	
7. (0,5)	Першим осаджується Ca^{2+} (0,50)	
8. (1,5)	$[\text{Ca}^{2+}], M = 1,15 \cdot 10^{-4}$ (1,00)	$[\text{Fe}^{2+}], M = 0,01$ (0,50)
	$w(\text{Fe}^{2+}), \% = 3,80\%$ (1,50)	

В дужках зазначено кількість балів за кожний пункт та кожну правильну відповідь.

Відповіді та оцінювання

Завдання 1. Why so toxic?

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	Сума
Макс. бал	3	2,4	0,6	0,3	0,5	0,2	1,5	1,5	10

Елемент **X** був відкритий у 19 столітті, коли хіміки помітили чорний залишок після розчинення деякої руди в царській горілці. Якщо прожарити цей чорний залишок на повітрі, можна відчути різкий запах, зумовлений утворенням леткої сполуки **A**. Вона застосовується в органічній хімії як окисник. При взаємодії **A** з хлоридною кислотою утворюється сполука **B**, в якій ступінь окиснення елемента **X** удвічі менший. Ще один із продуктів реакції - отруйний зеленуватий газ.

За допомогою водного розчину **KCl B** можна перетворити на **B** ($w(K) = 16,25\%$, $w(Cl) = 44,21\%$). Відновлення **B** цинком у кислому середовищі дає просту речовину **X**. Елемент **X** здатний утворювати ще один цікавий клас сполук.

Взаємодія **A** з карбон(II) оксидом при нагріванні призводить до утворення одного з представників цього класу **Г** ($w(C) = 15,89\%$, $w(O) = 21,17\%$). **Г** реагує з бромом згідно з рівнянням $\Gamma + Br_2 = D$. Масова частка **Br** у сполуці **D** дорівнює 14,98%

1.1) **Розшифруйте** невідомі речовини. (Кожна формула по 0,5 б.)

Сполука **B**, скоріш за все, є хлоридом, зважаючи на метод її отримання. Тоді **B** утворюється в результаті реакції $XCl_a + b KCl = K_b XCl_{a+b}$ і містить елементи **X**, **K** і **Cl**. Тоді $39,10a : 35,45(a+b) = w_K : w_{Cl} = 16,25 : 44,21$. Розв'язуючи пропорцію, маємо $a : (a+b) = 1 : 3$.

На елемент **X** припадає $100 - 16,25 - 44,21 = 39,54$ відсотка молярної маси формульної одиниці. Якщо **M** – загальна молярна маса, то на Калій припадає $0,1625 \cdot M$. Тобто, $0,1625 \cdot M = 39,10 \cdot a$, $M = a \cdot 39,10 : 0,1625 = 240,6 \cdot a$. Тоді на **X** припадає $0,3954 \cdot M = 0,3954 \cdot 240,6 \cdot a = 95,13 \cdot a$.

a	M(X)	X
1	95,13	Mo?
2	190,26	Os
3	285,40	-

Далі немає сенсу перевіряти, бо отримуємо занадто великі значення молярної маси **X**. Якщо елемент **X** – Молибден, то сполука **B** має формулу $KMoCl_3$. Координаційне число **Mo** в цьому комплексі – 3, що є дуже малоімовірним (принаймні тому, що в **Mo** є ще достатньо пустих орбіталей для лігандів).

Якщо елемент **X** – Осмій, то сполука **B** має формулу K_2OsCl_6 . Існування такої сполуки є більш імовірним, адже октаедр, утворений лігандами, є надзвичайно стійкою структурою (координаційне число 6 зустрічається в багатьох комплексних сполуках). Крім того, молярна маса Осмію більш точно збігається із потрібною нам.

Тоді **X** – **Os**, **B** – K_2OsCl_6 . Формулу **B** можна отримати, якщо від формули **B** «відняти» 2 **KCl**. Тобто, **B** – $OsCl_4$.

При прожарюванні чорного залишку на повітрі утворюється летка сполука, в якій ступінь окиснення **Os** удвічі більший ніж у **B**, тобто, +8. Звідси **A** – OsO_4 .

Сполука **D**, судячи з умови, містить 2 атоми **Br** у своєму складі. Тоді її молярна маса $79,9 \cdot 2 : 0,1498 = 1066,76$ г/моль. Якщо відняти $2 \cdot M(Br)$ від молярної маси сполуки **D**, отримаємо молярну масу сполуки **Г** (з рівняння реакції). $M(\Gamma) = 1066,76 - 79,90 \cdot 2 =$

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

906,96 г/моль. Тоді на С припадає $906,96 \cdot 0,1589 = 144,12$ г/моль. Тобто, формульна одиниця містить $144,12:12,01=12$ атомів С. На О припадає $906,96 \cdot 0,2117=192,00$ г/моль. Тому формульна одиниця містить $192,00:16,00=12$ атомів О. Тобто, в атмосфері СО утворюється карбоніл Осмію. Залишок молярної маси ($906,96 - 12,01 \cdot 1216,00 \cdot 12 = 570,84$ г/моль) припадає на Осмію. Це відповідає $570,84:190,23=3$ атомам Ос.

Тоді Г – $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, Д - $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{Br}_2$.

А - OsO_4

Б - OsCl_4 або H_2OsCl_6

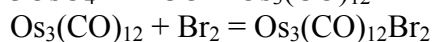
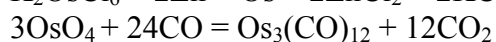
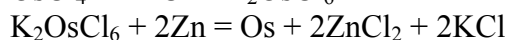
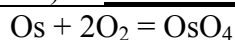
В - K_2OsCl_6

Г - $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

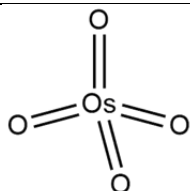
Д - $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{Br}_2$

Х - Ос

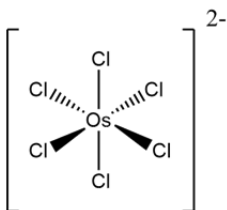
1.2) **Напишіть** рівняння згаданих реакцій. (Кожне рівняння по 0,4 б.)



1.3) **Зобразіть** просторову будову сполуки А та аніону сполуки В. (0,3 б. за кожен вірну формулу)



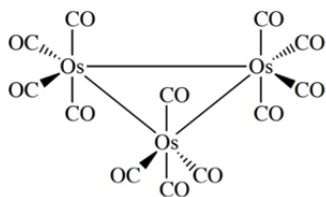
тетраедр



октаедр

1.4) **Зобразіть** просторову будову молекули Г, якщо відомо, що вона має вісь симетрії 3 порядку і кожен ліганд зв'язаний лише з одним атомом Х.

(0,3 б. повністю правильна структура. 0,1 б. - атоми Ос утворюють трикутник, але положення лігандів навколо них неправильне (не відповідає максимальному відштовхуванню))



При взаємодії А з карбон(II) оксидом може утворитися ще один продукт. Його якісний склад такий самий, як Г, але він містить тільки 1 атом Х у молекулі.

1.5) **Вкажіть формулу** продукту. (0,5 б)

$\text{Os}(\text{CO})_5$

У структурі $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ кожен атом Os зв'язаний із 2 атомами Os і чотирма лігандами. Ступінь окиснення Os – 0.

4 ліганди, пов'язані з атомом Os, помістили по 2 електрони на 4 його орбіталі. 2 атоми Os утворюють із ним ковалентний неполярний зв'язок (за таких умов кожен із атомів віддає по електрону у «спільне користування»). Отже, можна сказати, що кожен із тих 2 атомів Os помістив по 1 електрону на електронну оболонку нашого атому Os. Загальна кількість електронів на зовнішній електронній оболонці Os можна обчислити як 8 «рідних» + 8 від лігандів + 2 від інших атомів Os. Тобто, 18 – повністю заповнена електронна оболонка.

Якщо в молекулі є лише атом Os і ліганди CO, то 10 електронів, яких не вистачає Os до повної електронної оболонки, мають надійти від лігандів (по 2 від кожного). Отже, лігандів має бути $10:2=5$.

Температура кипіння А складає 130°C , температура кипіння води – 100°C , хоча молекула А більш ніж в 10 разів важча за воду.

1.6) **Виберіть правильне пояснення цього факту** (0,2 б.)

- Молекули А більш симетричні
- Речовина А має меншу густину насиченої пари в момент кипіння, ніж вода
- Речовина А при 130°C розкладається до сполуки з меншою молярною масою, і кипить саме вона
- Молекули води сильніше взаємодіють одна з одною, ніж молекули А
- Зв'язки в молекулі А приблизно в 10 разів довші, ніж у молекулі води

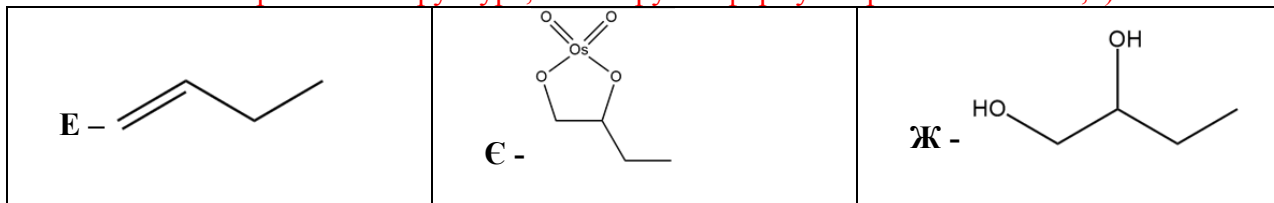
Ациклічний вуглеводень Е ($w(\text{C}) = 85,63\%$) піддали окисненню за допомогою А. Внаслідок цього утворилася сполука Є ($w(\text{O}) = 20,62\%$), подальший гідроліз якої призвів до утворення Ж. Відомо, що структура Є містить цикл, але не містить жодних елементів симетрії, а до складу Ж входить удвічі менше атомів О, ніж до складу Є.

1.7) **Розшифруйте** невідомі речовини.

(Кожна структура по 0,5 (3x0,5))

Вказана правильна брутто-формула, але немає структурної – по 0,2

Намальована неправильна структура, але її брутто-формула правильна – по 0,2)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Ациклічний вуглеводень **И** ($w(\text{C}) = 85,63\%$) піддали окисненню за допомогою **А**. Внаслідок цього утворилася сполука **І** ($w(\text{O}) = 20,62\%$), подальший гідроліз якої призвів до утворення **К**. Відомо, що структура **І** містить цикл і вісь симетрії другого порядку, а до складу **К** входить удвічі менше атомів Оксигену, ніж до складу **І**.

1.8) **Розшифруйте** невідомі речовини.

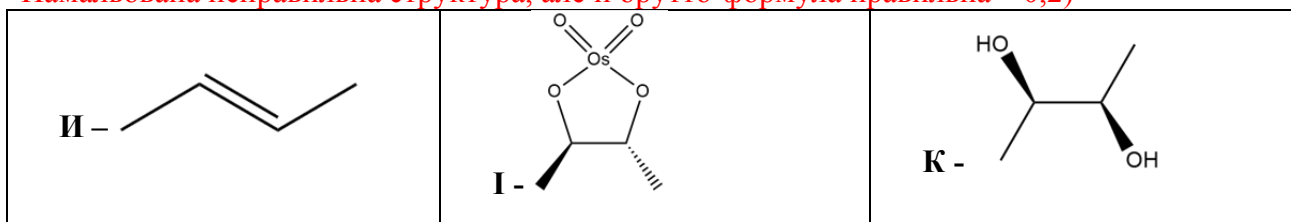
(Структура **И** – 0,5 (неправильний ізомер або вказана тільки брутто-формула – 0,2)

(!)Правильний ізомер – тільки транс-бутен. Структури, де всі атоми С знаходяться на одній прямій, оцінюються в 0,2 бали.

Структури **І**, **К** – по 0,5 (якщо стереохімія не зображена, або зображена неправильно, то по 0,2)

Вказана правильна брутто-формула, але немає структурної – по 0,2

Намальована неправильна структура, але її брутто-формула правильна – 0,2)



Завдання 2. Активний Флуор

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	2-1	2-2	2-3	2-4	Сума
Макс (pt)	7	14	11	3	35
Макс бал	2	4	3,14	0,86	10

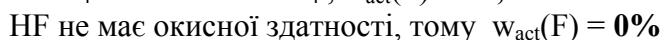
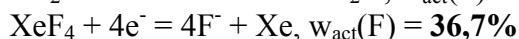
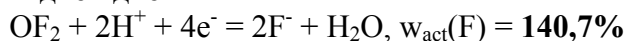
У далекому 1980-му році вчені захопилися ідеєю синтезувати комплекс d-металу з найбільшим вмістом активного Флуору. Відсотковий вміст активного Флуору відповідає масі молекулярного фтору, що має таку ж окисну здатність (приймає таку ж кількість електронів), як і 100 г речовини. Вважається, що масова частка активного Флуору в чистому фторі дорівнює 100%.

2.1) **Розрахуйте масову частку** активного Фтору в OF_2 , XeF_4 , FClO_4 , HF , а також **наведіть** відповідні **рівняння напівреакцій** відновлення цих сполук.

(Рівняння реакції - 1 pt, розрахунок - 1 pt. Для HF максимум 1 pt. Будь-яке правдоподібне рівняння окиснення - 0,5 pt, неправдоподібне - 0 pt. Загалом - 7 pt)

У молекулярному фторі на один атом фтору міститься один електрон ($\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$). Тому для визначення масової частки активного фтору достатньо знайти кількість електронів, помножити на молярну масу атома фтору та розділити на молярну масу сполуки.

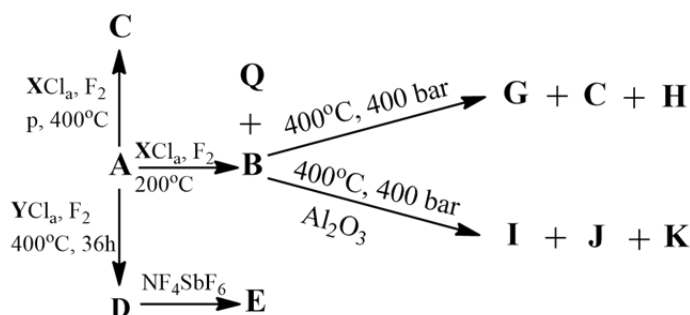
Відповідно



Після серії дослідів вдалося отримати жовту речовину **Е**, що містить метал **У** і для якої характерний високий вміст активного Флуору. Її синтезували у дві стадії з білої кристалічної речовини **А**. Жовту речовину **Д** отримали шляхом нагрівання (реакція **1**) **А** з YCl_a в атмосфері фтору за температури 400°C протягом 36 годин. Далі речовину **Д** було введено в реакцію з NF_4SbF_6 (реакція **2**) з утворенням **Е**.

У ході досліджень вчені намагалися провести аналогічні перетворення, використовуючи сполуки металу **Х**. Ключовою ціллю було отримання речовини **В**, в якій метал **Х** знаходиться в досить нехарактерному ступені окиснення. При першій спробі проведення реакції XCl_a з **А** в атмосфері фтору (реакція **3**) за тиску 130 атм та температури 400°C було отримано зелену речовину **С** і лише незначні кількості **В**. Але при зменшенні температури до 200°C та при використанні проточного реактору вдалося отримати **В** (реакція **4**), проте з домішкою речовини **Q** (реакція **5**), що не містить **Х**. Речовина **В** виявилась досить нестійкою, вона моментально виділяла фтор при розчиненні в HF чи BrF_5 . При нагріванні **В** до 400°C за високого парціального тиску фтору отримували суміш **Г**, **С**, **Н** – продуктів розкладу **В** (відповідно реакції **6**, **7**, **8**). При використанні меншого парціального тиску фтору та при проведенні реакцій в тиглі з алюміній оксиду крім речовин **Г**, **С**, **Н** в продуктах також знаходили речовини **І**, **J**, **К** (відповідно реакції **9**, **10**, **11**), з яких дві містять Алюміній, дві містять **Х**, а одна містить **Х** одночасно у двох різних ступенях окиснення.

	W(F) _{акт.} , %	W(F), %
A	0	12,5
B	8,57	25,7
C	3,3	19,78
D	8,74	26,22
G	?	18,75
H	?	27,89
I	5,1	30,48
J	?	21,12
K	?	33,79
Q	31,1	31,1



2.2) **Розшифруйте речовини А – К, Q, X, Y**, використовуючи дані таблиці.

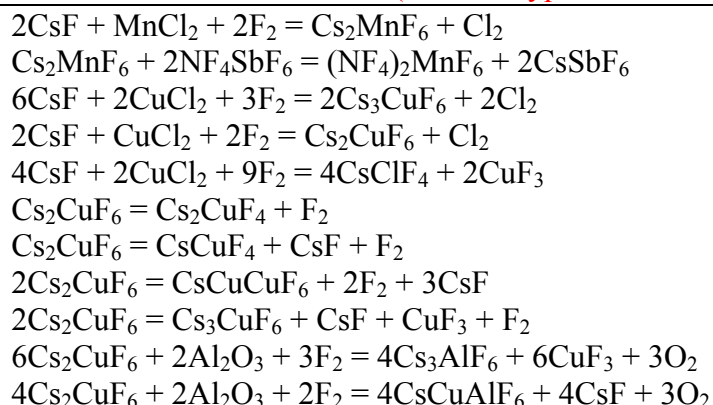
(Кожна сполука - 1 pt, розрахунки - 3 pt. Загалом - 14 pt)

Речовина **A** не є окисником. Можна допустити, що це – бінарна сполука. Тоді якщо сполука має вигляд MA_y , то за законом еквівалентів $M = 133y$, при $y = 1$ $M = \text{Cs}$, $\text{A} = \text{CsF}$. Знайдемо спочатку сполуки **D** і **E**. Імовірніше за все, сполука **D** має вигляд Cs_nYF_6 або Cs_nYF_4 . $w(\text{F})/w_{\text{акт}}(\text{F}) = 3$, якби атомів Фтору було 4, то сполука приймала би 4/3 електрони, а це неможливо. Тому **D** має вигляд Cs_nYF_6 . При $n = 2$ $\text{Y} = \text{Mn}$, $\text{D} = \text{Cs}_2\text{MnF}_6$. **E** отримується реакцією обміну, $\text{E} = (\text{NF}_4)_2\text{MnF}_6$. З аналогічних міркувань **C** – Cs_3CuF_6 , **B** – Cs_2CuF_6 . Сполука **Q** має містити Цезій, Хлор та Фтор. Якщо в сполуці менше, ніж 4 атоми фтору, то за молярною масою не вистачить на Цезій, а при чотирьох атомах Фтору виходить **Q** – CsClF_4 . Далі продукти розкладу, серед яких **C** вже відомий. За схожою логікою **G** – Cs_2CuF_4 , **H** – CsCuF_4 . Одна речовина містить Cu в двох ступенях окиснення, скоріш за все +3 і +2, тоді сполука окиснює на 1 електрон. Схоже на сполуку **I**, так як $w(\text{F})/w_{\text{акт}}(\text{F}) = 6$, що відповідає 6 атомам фтору. З масової частки знайдемо **I** – CsCuCuF_6 . Аналогічно **J** – Cs_3AlF_6 , **K** – CsCuAlF_6 .

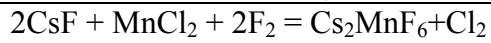
Так, як відповіді, що містять Аурум замість Купруму, також підходять за розрахунками та за хімічними властивостями, вони оцінюються в повний бал.

A CsF	B Cs ₂ CuF ₆	C Cs ₃ CuF ₆	D Cs ₂ MnF ₆
E (NF ₄) ₂ MnF ₆	G Cs ₂ CuF ₄	H CsCuF ₄	I CsCuCuF ₆
J Cs ₃ AlF ₆	K CsCuAlF ₆	Q CsClF ₄	

2.3) **Напишіть** рівняння реакцій 1-11. (Кожна реакція - 1 pt, не урівняно –50%, CuF2 замість CuF3 -25% (Якщо не урівняно з CuF2, 0,25pt) Загалом 11 pt.)

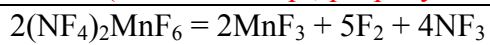


10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання



- 2.4) **Напишіть рівняння** реакції розкладу **Е** за нормального тиску при умові, що всі елементи в продуктах розкладу окрім Фтору знаходяться в однаковому ступені окиснення, а також **розрахуйте масову частку** активного Фтору в **Е**.

(Рівняння - 2 pt, розрахунок - 1 pt)



$$w_{\text{act}}(\text{F}) = 27,22\%$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання
Завдання 3. Гадання на вугіллі

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

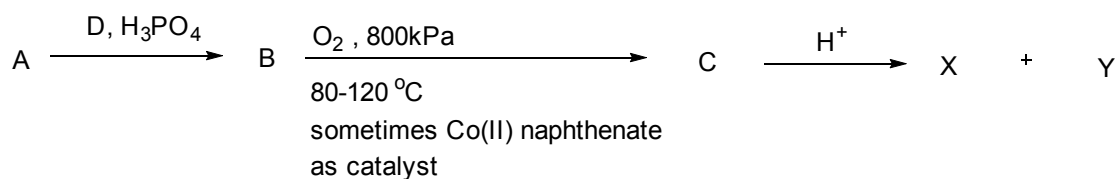
Питання	3-1	3-2	3-3	3-4	Сума
Макс. бал	4,5	3	1,5	1	10

В розрахунках використовуйте значення атомних мас хімічних елементів, округлені до цілих.

Речовина **X** - це безбарвні кристали. Вона широко використовується в виробництві антисептичних засобів, ПАР, полімерних матеріалів, тощо.

Нижче наведено промисловий синтез речовини **X**.

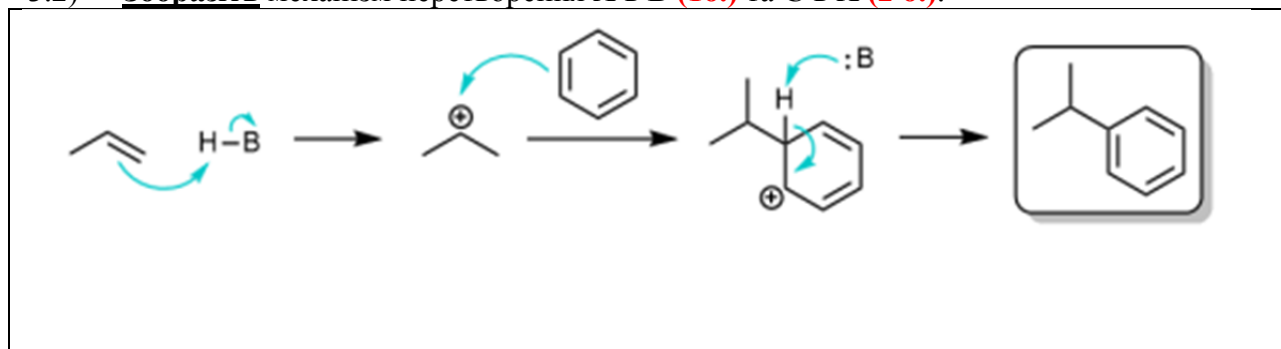
w(C) %	92.3	85.7	90		71.05		76.6	62.07
-----------	------	------	----	--	-------	--	------	-------

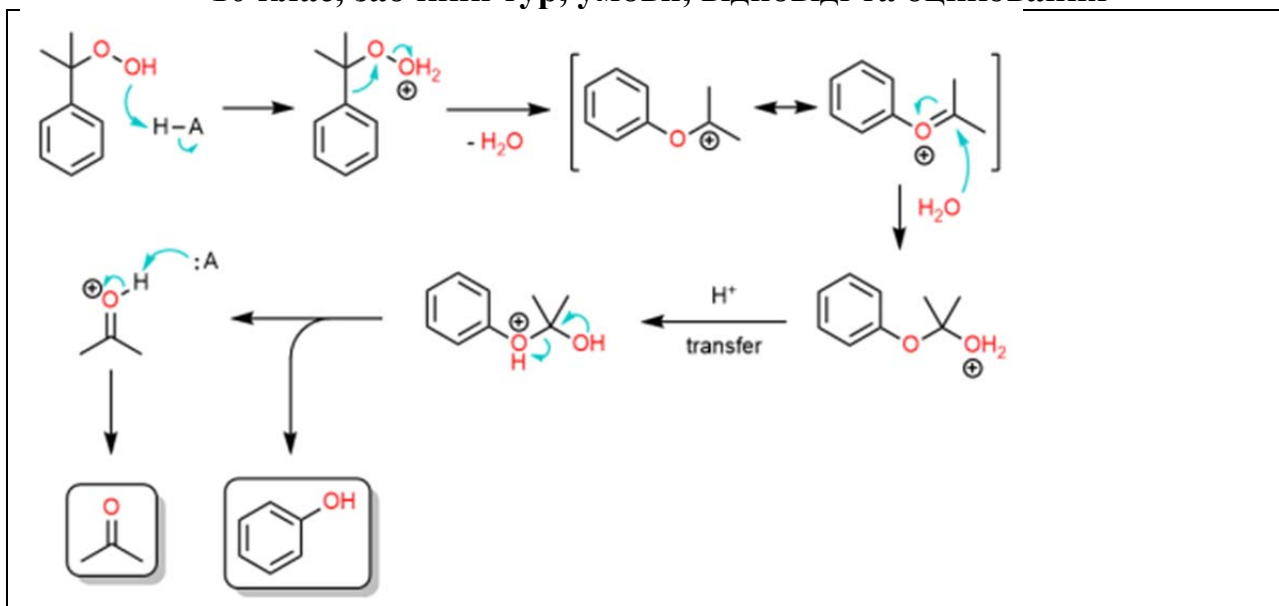


3.1) **Розшифруйте** формули речовин **A-D, X, Y**, якщо відомо що Оксиген міститься лише в речовинах **C, X, Y**. (0,75 б за кожну структуру)

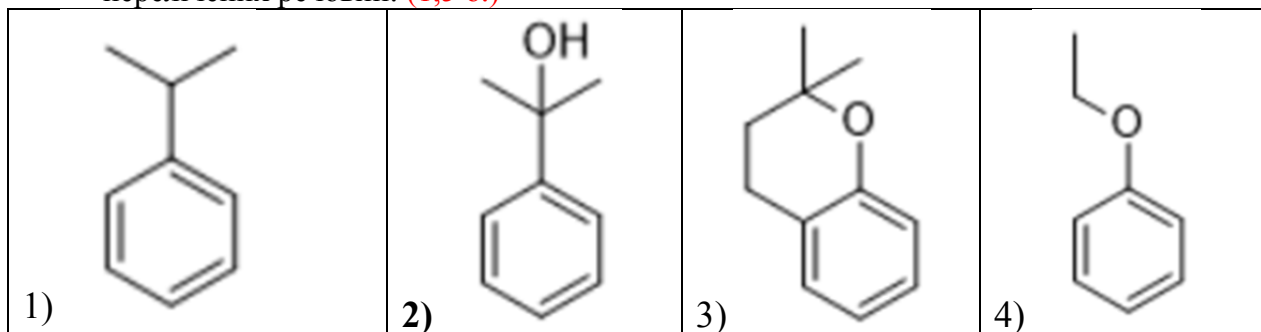
A	B	C
D	X	Y

3.2) **Зобразіть** механізм перетворення **A** в **B** (16.) та **C** в **X** (2 б.).

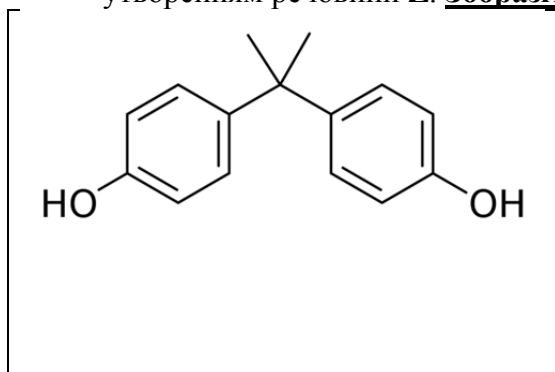




3.3) Виходячи з механізму реакції C-X, оберіть найбільш імовірний побічний продукт з перелічених речовин: (1,5 б.)



3.4) На даний момент, промислові методи цього синтезу відпрацьовані, проте продукти X та Y здатні взаємодіяти між собою в пропорції 2:1 в кислих умовах з утворенням речовини Z. Зобразіть будову продукту Z даного перетворення. (1 б.)



3

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання
Завдання 4. Баббіт

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	4-1	4-2	4-3	Сума
Макс. pt	11	11	8	30
Макс. бал	11/3	11/3	8/3	10

Юного хіміка чекало завдання – визначити склад сплаву Баббіту, який складається з олова, сурми та свинцю. Для цього він розділив наважку цього сплаву на дві рівні частини по 2,43 г.

Першу він розчинив в гарячій концентрованій сульфатній кислоті, розбавив водою та *додав хлоридної кислоти (1)*. Отриманий розчин він почав титрувати 0,1 М розчином калій бромату з метилоранжем в якості індикатора. На титрування пішло 8,3 мл розчину $KBrO_3$. Потім юний хімік *злив відтитрований розчин з осаду, нагрів осад з хлоридною кислотою, та знов відтитрував калій броматом (2)*. На цей раз на титрування пішло 0,7 мл розчину $KBrO_3$.

До відтитрованого розчину юний хімік додав залізну стружку, але спочатку він *створив атмосферу вуглекислого газу в колбі (3)*. Через деякий час випав осад, який юний хімік відфільтрував, а потім відтитрував фільтрат 0,1 М розчином йоду в присутності крохмалю. На титрування пішло 10 мл розчину йоду.

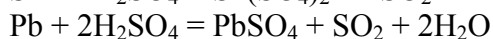
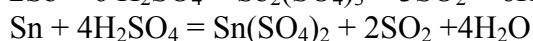
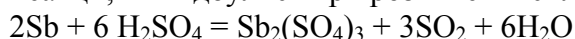
Другу наважку він *розчинив в суміші нітратної та винної кислот (4)*, а потім до отриманого розчину додав натрій хромат. Через деякий час у посудині утворився осад жовтого кольору, до якого він додав розчин KI та надлишок нітратної кислоти. В результаті взаємодії виділився йод, на титрування якого пішло 27 мл 1М розчину $Na_2S_2O_3$.

4.1) **Напишіть** всі рівняння реакцій, що відбулися в ході дослідів.

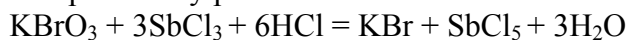
- за кожен правильно написану реакцію - 1 point (усього 11 реакцій – 11 point);
- якщо учасник не урівняв реакцію чи не правильно вказав усі продукти, але хід розв'язку в цілому вірний і можливо правильно зробити наступні розрахунки – 0.5 point
- якщо учасник не навів реакцію, але навів правильну схему, яка показує хід методики і може бути використана для наступних розрахунків – 0.5 point за кожен таку наведену схему;
- якщо реакція повністю невірна та не відповідає наведеній методиці – 0 point
- якщо реакції в розв'язку нема - 0 point;

Максимум за пункт - 11 point

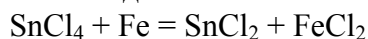
Реакції, які відбулися при розчиненні сплаву:



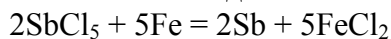
В отриманому розчині визначають Стибій шляхом титрування розчином калій бромату:



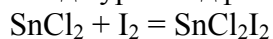
Для визначення Олова в сплаві у відтитрований розчин додаємо залізну стружку, тим самим відновлюємо Sn^{4+} :



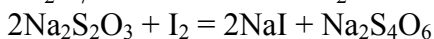
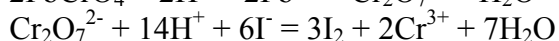
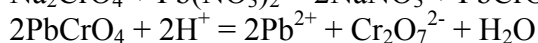
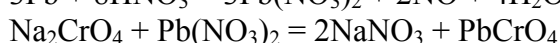
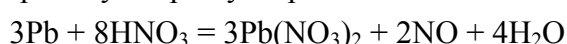
Стибій також відновлюється, але до металу, який випадає в осад.



Осад сурми відфільтровують і титрують фільтрат розчином йоду.



За допомогою другої наважки юний хімік визначив масову частку свинцю. При додаванні хромату натрію утворюється осад:



4.2) **Визначте** масові частки компонентів сплаву.

- за повністю правильний розрахунок

- масової частки металу – 3 point; (3 метали – 9 point)
- масової частки домішок – 2 point;

- якщо учасник правильно навів та описав розв'язок, але помилився в розрахунках

- масової частки металу – 2 point;
- масової частки домішок – 2 point («double punishment»);

- якщо надана правильна відповідь без розрахунку – 1 point;

- якщо спосіб розрахунку, наданий учасником, не відповідає з математичної чи хімічної точки зору дійсності - 0 point;

- якщо розрахунку немає - 0 point;

Максимум за пункт - 11 point

$$n(\text{Sb}) = n(\text{SbCl}_3) = 3n(\text{KBrO}_3) = 3 \cdot C(\text{KBrO}_3) \cdot (V_1(\text{KBrO}_3) + V_2(\text{KBrO}_3)) = 0.0027 \text{ моль}$$

$$m(\text{Sb}) = 0.3286 \text{ г}; \mathbf{w(\text{Sb}) = 13.52\%}$$

$$n(\text{Sn}) = n(\text{SnCl}_2) = n(\text{I}_2) = C(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 0.1 \cdot 0.01 = 0.001 \text{ моль}$$

$$m(\text{Sn}) = 0.1187 \text{ г}; \mathbf{w(\text{Sn}) = 4.88\%}$$

$$n(\text{Pb}) = 1/3n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1/3C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.009 \text{ моль}$$

$$m(\text{Pb}) = 1.865 \text{ г.}; \mathbf{w(\text{Pb}) = 76.75\%}$$

З розрахунків зрозуміло, що сплав має домішки.

Знайдемо їх масову частку:

$$w(\text{домішки}) = 100 - 76.75 - 4.88 - 13.52 = 4.85\%$$

4.3) **Виберіть** правильне твердження, що пояснює кроки методики, виділені жирним шрифтом (1-4):

(1) Хлоридну кислоту додають, щоб

А) Знизити рН розчину і, як результат, покращити точність титрування;

Б) При титруванні з броматом калію утворювався вільний хлор та знебарвлювався

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3**10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання**

індикатор метиловий оранжевий;	
В) Утворити комплекси Стибію та Стануму, які значно гірше піддаються можливому гідролізу;	X
Г) Краще осадити Плюмбум, так як його сульфат не повністю випадає з розчину;	

(2) Відтитрований розчин зливають з осаду, а потім цей осад нагрівають с хлоридною кислотою та знов проводять титрування через те, що

А) Частина наважки могла не розчинитися на початку досліду та змішатися з осадом;	
Б) Продукт титрування утворює з осадом ізоморфні включення, через що падає точність вимірювання;	
В) Осад адсорбує невелику кількість Стибію, в результаті чого не весь Стибій відтитровується з розчину.	X
Г) Метилоранж утворює комплекси на поверхні осаду, тим самим утворюючи плівку, яка не пропускає іони, що аналізують;	

(3) Атмосфера вуглекислого газу створюється тому, що

А) Sn^{2+} окислюється киснем повітря;	X
Б) Реакція з залізом є вогненебезпечною;	
В) Продукт титрування з йодом нестабільний на повітрі;	
Г) Залізо може утворювати π -комплекси з азотом та киснем, що унеможливує його використання для аналізу;	

(4) Наважку розчиняють в суміші нітратної та винної кислот, тому що

А) Винна кислота утворює буферний розчин, тим самим запобігає побічним реакціям;	
Б) Винна кислота утворює стійкі комплекси з Станумом та Стибієм та утримує їх у розчині;	X
В) Винна кислота використовується як консервант;	
Г) Винна кислота в подальшому використовується як індикатор, при титруванні з йодом;	

- за кожно правильно наведену відповідь в тесті– 2 point (усього 4 тести – 8 point);

- якщо учасник навів декілька відповідей – 0 point;

- якщо відповідь на пункт не надана - 0 point;

Максимальний бал за пункт - 8 point

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання
Завдання 5. Екстракція

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	Сума
Макс. бал	1	1	2,5	3	1	0,75	0,75	10

Ферментація як технологія виробництва промислових хімічних речовин загалом і, зокрема, органічних кислот, відома вже більше століття. Протягом останніх десятиліть відроджується інтерес до виробництва ферментаційних хімікатів і потенційна роль енергоефективної технології отримує все більшу увагу. Поточний економічний вплив ферментаційних хімікатів, однак, все ще обмежений, значною мірою через труднощі виділення продукту. Таким чином, для того щоб ферментаційні кислоти проникли у промисловість, необхідні значні вдосконалення існуючої технології виділення. Одним з таких перспективних покращень є використання рідинної екстракції.

Важливою характеристикою є ступінь екстракції, який визначається відношенням кількості екстрагованої речовини в органічній фазі до початкової кількості у водній.

5.1) **Позначте** чинники, які впливають на ступінь екстракції органічних кислот.

(+0,25 за правильну відповідь; -0,25 за неправильну. Загалом 1 бал)

Солоність водного розчину	X
pH	X
Органічний розчинник	X
Кількість екстракцій, за умови однакового сумарного об'єму	X
Об'єм кожної фази за умови їх однакового співвідношення	

Для початку розглянемо процес екстракції йоду з його водного розчину концентрацією $C = 0,1$ М та об'ємом $V_1 = 100$ мл у тетрахлорометан об'ємом $V_2 = 20$ мл. Константа розподілу між водною та органічною фазами $P = 90$.

5.2) **Розрахуйте** ступінь екстракції йоду. (Правильне чисельне рівняння для знаходження концентрації йоду в органічній або водній фазі +0,5; значення концентрації йоду в органічній або водній фазі +0,25; ступінь екстракції йоду +0,25. Загалом 1 бал)

$$I_{2(aq)} = I_{2(o)} \cdot P = [I_{2(o)}] / [I_{2(aq)}]$$

$$P = [I_{2(o)}] / (c - [I_{2(o)}] \cdot V_2 / V_1)$$

$$90 = x / (0,1 - 0,2x)$$

$$x = 0,474 \text{ М}$$

$$r = [I_{2(o)}] \cdot V_2 / (c \cdot V_1) = \mathbf{0,947(94,7\%)}$$

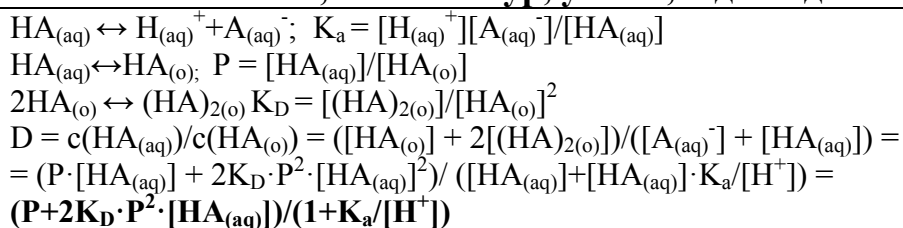
На екстракцію однієї з технологічно важливих кислот $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ з водного розчину у n -гексан впливають, окрім розподілення між водною та органічною фазами (з водної в органічну P), дисоціація кислоти у водному розчині (K_a) та димеризація кислоти в органічній фазі (K_D).

Іншою характеристикою екстракцій є коефіцієнт розподілу D , який дорівнює відношенню концентрації кислоти у всіх її формах в органічній фазі до концентрації кислоти у всіх її формах у водній фазі.

5.3) **Виведіть** вираз для розрахунку коефіцієнту розподілу D за допомогою поданих констант, концентрації H^+ та поточної концентрації пропанової кислоти у водному розчині.

(Правильно враховані всі форми кислоти в обох фазах у виразі для коефіцієнту розподілу +1,5(якщо не враховано коефіцієнт 2 біля концентрації димера то лише +0,5). Правильний остаточний вираз для коефіцієнту розподілу +1,5(без double punishment за минулий пункт); якщо в остаточному виразі фігурує інша форма кислоти(або початкова концентрація замість поточної), але загалом вираз правильний, то лише +0,5. Загалом 3 бали)

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання



Для екстракції пропанової кислоти за допомогою н-гексану $pK_a = 4,85$, $P = 0,005$, $K_D = 9000$ л/моль.

5.4) **Розрахуйте** коефіцієнт розподілу для поданого процесу, якщо початкова концентрація кислоти у воді $c_0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 0,01$ М, $pH = 4$, а об'єм водної та органічної фаз однаковий. (Правильно записаний початковий вираз для матеріального балансу +1 (не врахований коефіцієнт 2 перед димером +0,5; записано відразу для концентрацій замість кількості речовин без обґрунтування +0,5; якщо обидва недоліки то 0). Коефіцієнт розподілу +1,5. Загалом 2,5 бали)

За матеріальним балансом

$$c_0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) \cdot V_1 = ([\text{A}_{(\text{aq})}^-] + [\text{HA}_{(\text{aq})}]) \cdot V_1 + ([\text{HA}_{(\text{o})}] + 2[(\text{HA})_{2(\text{o})}]) \cdot V_2$$

$$c_0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = [\text{A}_{(\text{aq})}^-] + [\text{HA}_{(\text{aq})}] + [\text{HA}_{(\text{o})}] + 2[(\text{HA})_{2(\text{o})}]$$

$$c_0(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = [\text{HA}_{(\text{aq})}] \cdot K_a / [\text{H}^+] + [\text{HA}_{(\text{aq})}] + P \cdot [\text{HA}_{(\text{aq})}] + 2K_D \cdot P^2 \cdot [\text{HA}_{(\text{aq})}]^2$$

Розв'язавши квадратне рівняння відносно $[\text{HA}_{(\text{aq})}]$, отримуємо $[\text{HA}_{(\text{aq})}] = 8,696 \cdot 10^{-3}$ М

$$D = 7,81 \cdot 10^{-3}$$

5.5) **Як співвідносяться** коефіцієнт розподілу та ступінь екстракції у даному випадку? (16.)

$$D = n_{\text{org}} / n_{\text{aq}}$$

$$r = n_{\text{org}} / (n_{\text{org}} + n_{\text{aq}})$$

$$r = D / (D + 1)$$

5.6) **Чи буде коефіцієнт розподілу більше** для екстракції диетиловим етером? (0,75 б.)

а. Так, через утворення водневого зв'язку між Оксигеном молекули диетилового етеру та Гідрогеном молекули кислоти.	X
б. Ні, через утворення водневого зв'язку між Оксигеном молекули диетилового етеру та Гідрогеном молекули кислоти.	
в. Так, через утворення сильної диполь-дипольної взаємодії між Карбоном молекули диетилового етеру та Оксигеном молекули кислоти.	
г. Ні, через утворення сильної диполь-дипольної взаємодії між Карбоном молекули диетилового етеру та Оксигеном молекули кислоти.	

Як ми вже переконалися, на екстракцію впливає димеризація, перебіг якої залежить від розчинника. Наприклад, для димеризації пропанової кислоти у толуені $\Delta H = -38$ кДж/моль, у дибутиловому етері $\Delta H = -9$ кДж/моль

5.7) **Який висновок** можна зробити щодо енергій сольватацій кислоти та димеру у толуені та дибутиловому етері? (0,75 б.)

а. Різниця в енергії сольватації між димером та кислотою більше у толуені, ніж у дибутиловому етері через утворення водневого зв'язку між Оксигеном молекули дибутилового етеру та Гідрогеном молекули кислоти.	X
б. Різниця в енергії сольватації між димером та кислотою більше у толуені, ніж у дибутиловому етері через реакцію між толуеном та кислотою.	
в. Різниця в енергії сольватації між димером та кислотою менше у толуені ніж у дибутиловому етері через утворення водневого зв'язку між Оксигеном молекули дибутилового етеру та Гідрогеном молекули кислоти.	
г. Різниця в енергії сольватації між димером та кислотою менше у толуені, ніж у	

дибутиловому етері через реакцію між толуеном та кислотою.	
--	--

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання
Завдання 6. Чому він, а не я?

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	Сума
Макс. бал	1	1,5	1	2,5	3	1	10

Знання про ентальпію хімічних та фізичних явищ дає можливість визначати сили зв'язку між атомами. Кількісною мірою міцності зв'язку є енергія зв'язку (D) – це мінімальна енергія, яку необхідно затратити для гомолітичного розриву хімічного зв'язку між атомами.

Гідриди силіцію Si_nH_{2n+2} мають назву силани і є аналогами алканів. Як в більшості алканів присутній зв'язок C–C, так і в більшості силанів присутній зв'язок Si–Si.

Стандартні ентальпії утворення ($\Delta_f H$), кДж/моль			
$Si_{(г)}$	$Si_2H_{6(г)}$	$C_{(г)}$	$C_2H_{6(г)}$
450	80.3	672,8	-83.8

Енергії зв'язків (D), кДж/моль							
H-H	Si-H	C-H	O-O	O-H	Si-O	Si-Si	C-C
436	293	338	498	423	452	369,7	709,4

Ентропії утворення ($\Delta_f S$), Дж/моль				
$C_{(г)}$	$C_{(тв)}$	$O_{2(г)}$	$SiO_{2(тв)}$	$H_2O_{(р)}$
177.1	5.6	205	42	70

6.1) **Розташуйте в порядку зростання** енергії зв'язків C–H, O–H та H–Cl.

1 бал за повністю правильний ряд, в інших випадках 0 (1 в сумі)

$D(H-Cl) > D(O-H) > D(C-H)$. Так як енергія зв'язку – це енергія яку потрібно витратити на утворення двох радикалів, то чим більша різниця електронегативностей між атомами, що утворюють зв'язок, тим складніше радикалам утворитися (більш електронегативний атом зміщує електронну пару до себе).

6.2) **Заповніть** пропуски в таблицях.

0,5 балів за кожен заповнений пропуск (1,5 в сумі)

$$\Delta_f H(C_{(г)}) = \Delta H_{ф.п.} - \Delta_f H(C_{(тв)}) = T_{ф.п.} \Delta S_{ф.п.} - \Delta_f H(C_{(тв)}) = 672,8 \text{ кДж/моль}$$

$$D(Si-Si) = 2\Delta_f H(Si_{(г)}) + 3D(H-H) - 6D(Si-H) - \Delta_f H(Si_2H_{6(г)}) = 369,7 \text{ кДж/моль}$$

$$D(C-C) = 2\Delta_f H(C_{(г)}) + 3D(H-H) - 6D(C-H) - \Delta_f H(C_2H_{6(г)}) = 709,4 \text{ кДж/моль}$$

6.3) **Оберіть** причини, які можуть пояснювати чому не існує такого розмаїття «органічних» речовин з атомами Si замість атомів Карбону.

+0,5 за кожную правильну літеру, -0,5 за кожную помилкову літеру, але учасник не може отримати менше 0 (1 в сумі)

- Поширеність елемента Si в природі більша за C
- зв'язок Si–Si слабший за зв'язок C–C
- зв'язок Si–H слабший за Si–Si
- Електронегативність атому Si менша за C
- Атом Si має вільний d-підрівень, на відміну від C
- Радіус атому Si більший за C

6.4) **Виведіть формулу** (підставивши всі відомі значення) для знаходження енергії Гіббса ($\Delta_f G$) для утворення дисилану ($T_{кипіння} = 259 \text{ K}$) та етану ($T_{кипіння} = 185 \text{ K}$) при

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

пониженні температури до $-25\text{ }^\circ\text{C}$, якщо при $25\text{ }^\circ\text{C}$ $K_p = 8,072 \cdot 10^{-23}$ і $K_p = 5,810 \cdot 10^5$ для утворення дисилану та етану відповідно.

1 бал за енергію Гіббса для етану, 1,5 бали за енергію Гіббса дисилану (2,5 в сумі)

$$\Delta_f G_{248}(\text{C}_2\text{H}_6(\text{r})) = -RT_2 \ln K_p - T_2 \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6(\text{r})) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -41,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G_{248}(\text{Si}_2\text{H}_6(\text{p})) = -RT \ln K_p - T_2 \Delta_f H(\text{Si}_2\text{H}_6(\text{r})) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - T_2 \Delta_f H(\text{Si}_2\text{H}_6(\text{p})) \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right) =$$

$$= 108300 - 0,125 \Delta_f H(\text{Si}_2\text{H}_6(\text{p})) \text{ Дж/моль} \quad (T_1 = 298 \text{ К}; T_2 = 259 \text{ К}; T_3 = 248 \text{ К})$$

6.5) **Виведіть формулу** для знаходження ентальпії реакції горіння силанів в залежності від довжини ланцюга та **знайдіть** зміну енергії Гіббса для реакції горіння дисилану (н.у.). (Якщо ви не змогли порахувати попередні пункти задачі, вважайте $D(\text{Si-Si}) = 432$ кДж/моль)

2 бали за виведення формули для ентальпії, 1 бал за знаходження енергії Гіббса (3 в сумі)

$$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}\text{O}_2 \rightarrow (\text{SiO}_2)_n + (n+1)\text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta_r H = (n-1) \cdot D(\text{Si-Si}) + (2n+2) \cdot D(\text{Si-H}) + \frac{3n+1}{2} \cdot D(\text{O-O}) - 4n \cdot D(\text{Si-O}) - (2n+2) \cdot D(\text{O-H}) =$$

$$= -951,3n - 380,7 \text{ кДж/моль} \quad (-889n - 443)$$

$$\text{Si}_2\text{H}_6 + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta_r H = -2283,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S = 2\Delta_f S(\text{SiO}_2) + 3\Delta_f S(\text{H}_2\text{O}) - \frac{7}{2}\Delta_f S(\text{O}_2) - \Delta_f S(\text{Si}_2\text{H}_6) =$$

$$= 2\Delta_f S(\text{SiO}_2) + 3\Delta_f S(\text{H}_2\text{O}) - \frac{7}{2}\Delta_f S(\text{O}_2) - \left(\frac{\Delta_f H(\text{Si}_2\text{H}_6)}{T} + R \ln K_p \right) = -269,9 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = -2202,9 \text{ кДж/моль}$$

6.6) **Вкажіть** основну причину, чому не можливо сконструювати робочий двигун внутрішнього згорання, що працює не на вуглеводнях, а на силанах.

1 бал за правильну відповідь (1 в сумі)

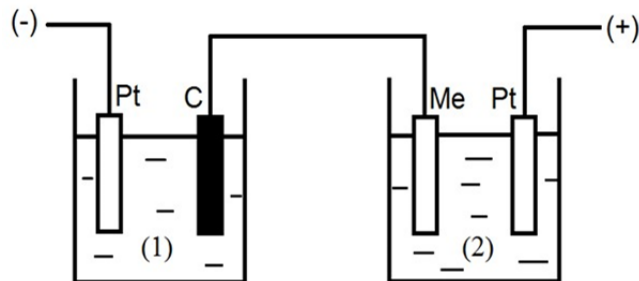
Під час горіння силанів утворюється твердий SiO_2

Завдання 7. Електроліз

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	Сума
Макс. бал	0,8	1	1	1	1	2,8	2,4	10

Електроліз проводили в послідовно з'єднаних комірках (на рисунку). В першій знаходиться 50 мл розчину сульфату невідомого металу **Me**; в другій – 100 мл 10%-го розчину його хлориду (густина – 1,1 г/см³). рН в обох комірках дорівнює 3.



Спочатку увімкнули струм 1,5 А

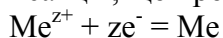
та проводили електроліз годину. За цей час на катоді в першій комірці виділилося 1,155 г невідомого металу.

7.1) **Вкажіть**, що виступає катодом та анодом в обох комірках. (0,2 б за кожную відповідь)

Дивимось на заряди	
(1) Анод – С (+) Катод – Pt (-)	(2) Анод – С (+) Катод – Pt (-)

7.2) **Встановіть** невідомий метал **Me**. Врахуйте, що вихід за струмом в першій комірці дорівнює 65%, в другій комірці – 100%. (1б)

Реакція, що проходить на катоді



Закон Фарадея:

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

$$\frac{It}{zF} = \frac{m}{M}$$

Враховуючі вихід за струмом – 65%, отримаємо:

$$31,75z = M$$

При $z = 2$, $M = 63,5$ г/моль => Cu

Якщо вам не вдалося знайти метал, вважайте, що це – **цинк**.

Потім поміняли графітовий електрод та електрод з невідомого **Me** місцями і проводили електроліз доти, доки в другій комірці перестала змінюватися маса катоду. Вважайте, що вихід за струмом в цьому випадку в обох комірках дорівнює 100%, а струм залишився сталим – 1,5 А.

7.3) **Обчисліть**, скільки часу (від початку другого досліді) проходив електроліз? (1б)

$$m(\text{CuCl}_2) = 100 * 1,1 * 0,1 = 11 \text{ г}$$

$$n(\text{CuCl}_2) = 11 / 134,5 = 0,082 \text{ моль}$$

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

$$t = \frac{zFn}{I} = 10550 \text{ с} = 2,93 \text{ год}$$

$$t(\text{другого досліді}) = 2,93 - 1 = 1,93 \text{ год (1,89 год для Zn)}$$

Якщо вам не вдалося розрахувати час електролізу в другому досліді, використовуйте значення 2 год.

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

7.4) **Обчисліть**, на скільки грамів (від початкової маси) зменшиться маса електроду з невідомого **Me** в кінці електролізу? (16)

Якщо електроліз в другому випадку йшов 1,93 год, то кількість міді, що розчинилася на аноді дорівнює

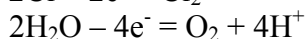
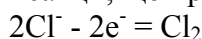
$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF} = 0,054 \text{ моль}$$

Тобто 3,43 г міді. Але в першому досліді електрод з міді був катодом, і на ньому виділилася маса міді, яка в 1/0,65 разів більша, за масу, що виділилася в 1 комірниці через різні виходу струму. Тобто її маса становить $1,155/0,65 = 1,78$ г міді, тому електрод зменшиться на $3,43 - 1,78 = 1,65$ г

Електроліз продовжили далі протягом невідомого часу, а потім припинили. Відомо, що об'єм газів, що виділилися на аноді в другій комірниці протягом усього досліді, дорівнює 3,136 л (н.у.). Отримані газоподібні речовини були пропущені через трубку, що містить 14,4 г металевого кальцію і були повністю поглинені.

7.5) **Обчисліть**, скільки відсотків кальцію залишилося після пропускання газової суміші. (16)

Реакції, що проходять на аноді:

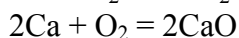
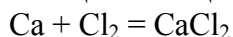


Тобто суміш складається з O_2 та Cl_2 . Кількість Cl_2 дорівнює кількості $\text{CuCl}_2 - 0,082$ моль

Кількість суміші газів: $n = V/V_m = 0,14$ моль

Кількість кисню $- 0,14 - 0,082 = 0,058$ моль

Реакції з кальцієм:



Загальна кількість Кальцію, що йде на реакції $- 0,082 + 2 \cdot 0,058 = 0,198$ моль або 7,92 г.

Тоді залишилося $- 14,4 - 7,92 = 6,48$ г, що складає 45%

7.6) **Запишіть рівняння реакцій** на катоді та аноді та сумарних реакцій для обох комірок. (0,28б за кожну вірну реакцію.)

1 комірка	2 комірка
Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ Анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ $\text{Cu}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ Анод: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$
Сумарна реакція: $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ або $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	Сумарна реакція: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2$ $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}_2$

7.7) За допомогою табличних даних та наступних умов **обчисліть потенціал** можливих напівреакцій, що відбуваються на аноді в 2-й комірниці та **зробіть висновок**, який з цих процесів переважає.

(по 0,6 б за три потенціали та 0,6 б за висновок)

	E^0	<p>pH = 3 T = 25°C Парціальний тиск усіх газів вважайте 1 атм. Значення перенапруги газів (на платині): $\Delta E(\text{O}_2) = 0,39$ В</p>
$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^\ominus$	1,36 В	
$\text{O}_2/4\text{OH}^-$	0,40 В	
$\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$	1,80 В	
Cu^{2+}/Cu	0,34 В	

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

$H_2/2H^+$	0,83 В	$\Delta E(Cl_2) = 0,01$ В $\Delta E(H_2) = -0,93$ В
------------	--------	--

$Cu - 2e^- = Cu^{2+}$ - неможливий, так як анод зроблений з платини;

$2H^+ - 2e^- = H_2$ - неможливий, так як нема джерела H^+ в розчині;

Отже можливі процеси

$4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$;

$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$;

$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$;

Скористаємося рівнянням Нернста для всіх випадків:

$$E(O_2/4OH^-) = E_o(O_2/4OH^-) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{[OH^-]^4}{p(O_2)} = 0,4 + 0,059 * 11 = 1,05 \text{ В}$$

$$E(O_2/2H_2O) = E_o(O_2/2H_2O) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{[H^+]^4}{p(O_2)} = 1,8 + 0,059 * 3 = 1,98 \text{ В}$$

$$E(Cl_2/2Cl^-) = E_o(Cl_2/2Cl^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cl^-]^2}{p(Cl_2)} = 1,36 + 0,059 * \lg(1,64) = 1,37 \text{ В}$$

За цими результатами першими на аноді повинні окиснюватись OH^- , потім Cl^- , потім H_2O .

Але враховуючі перенапругу кисню виходить:

$$E(O_2/4OH^-) = 1,05 + \Delta E(O_2) = 1,44 \text{ В}$$

$$E(O_2/2H_2O) = 1,98 + \Delta E(O_2) = 2,37 \text{ В}$$

$$E(Cl_2/2Cl^-) = 1,37 + \Delta E(Cl_2) = 1,38 \text{ В}$$

Тому основним процесом на аноді буде окиснення Cl^- . Також приймається відповідь, що концентрація OH^- дуже мала і процес їх окиснення мало ймовірний.

3

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання
Завдання 8. Водні і неводні розчини НВr

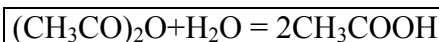
Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5	Сума
Макс. бал	1,5	4	1,5	1,5	1,5	10

Розчин бромідної кислоти в оцтовій використовують в фармацевтиці, в синтезі барвників, світлочувливих матеріалів та ін. Для приготування безводної бромідної кислоти існує кілька різних підходів. За одним із способів змішують водний розчин НВr та оцтовий ангідрид.

8.1) **Визначіть** граничну концентрацію НВr в CH_3COOH (за масою), яку можна одержати, якщо використати оцтовий ангідрид та водну НВr (масова частка кислоти - 68,85%).

0.5 б за рівняння, **0.5 б** за розрахунок, **0.5 б** відповідь - **1.5 б** усього за перше завдання



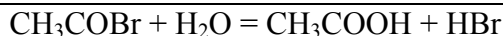
Для 100 г водної НВr – 68,85 г кислоти та 31,15 г води.

За рівнянням реакції може утворитись $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 31,15 \cdot 2 \cdot 60 / 18 = 207,67$ г.

$$w = 68,85 / (68,85 + 207,67) = \mathbf{0.2490} \text{ або } \mathbf{24.90\%}$$

8.2) **Обчисліть**, які об'єми водного розчину НВr (48% за масою, густина 1.49 г/см³), оцтового ангідриду (густина 1.08 г/см³) та ацетилброміду (густина 1.66 г/см³) потрібно взяти для одержання 100 г безводного НВr в оцтовій кислоті з масовою концентрацією 33%.

0.5 б за рівняння, **2 б** за систему рівнянь, по **0.5 б** за правильні відповіді x, y, z - усього **4 б** за друге завдання



Позначимо об'єм кислоти - x мл, об'єм оцтового ангідриду - y мл, об'єм ацетилброміду - z мл. Спираючись на схеми хімічних реакцій складемо систему рівнянь:

$$1,49x + 1,08y + 1,66z = 100 \text{ (баланс по загальній масі)}$$

$$1,49x \cdot 0,48 + 1,66z \cdot 81/123 = 33 \text{ (баланс по бромідній кислоті)}$$

$$1,08y \cdot 60 \cdot 2/102 + 1,66 \cdot 60/123 = 67 \text{ (баланс по оцтовій кислоті)}$$

$$x = \mathbf{16,05} \text{ мл, } y = \mathbf{40,21} \text{ мл, } z = \mathbf{19,67} \text{ мл}$$

8.3) **Обчисліть** рН, який утвориться при розведенні 100 г вищезгаданого розчину НВr в CH_3COOH до 1 л водою.

1 б за ідею розрахунку, **0.5 б** за відповідь - усього **1.5 б** за третє завдання

Концентрація бромідної кислоти $C = 33/81 = 0,41$ моль/л, оцтової кислоти $C = 67/60 = 1,12$ моль/л. $K_{\text{HBr}} = 10^9$, $K_{\text{AcOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Визначальною буде бромідна кислота: $\text{pH} = -\lg 0,41 = \mathbf{0,39}$

8.4) **Обчисліть** рН, якщо до такого розчину додати 16,28 г гідроксиду натрію. Зміною об'єму знехтувати.

0.5 б за рівняння, **0.5 б** за формулу, **0.5 б** за відповідь - усього **1.5 б** за четверте завдання

$\text{NaOH} + \text{HBr} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$. рН в цьому випадку буде визначатись оцтовою кислотою.

$$K_{\text{AcOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1,75 \cdot 10^{-5} = x^2 / (1-x), x = 0,0042 \text{ моль/л. } \mathbf{\text{pH} = 2,38}$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

8.5) **Яким стане рН**, якщо до такого розчину додатково додати 22,33 г гідроксиду натрію? Зміною об'єму знехтувати.

1 б за ідею розрахунку, **0.5 б** за відповідь - усього **1.5 б** за п'яте завдання

Додавання 0,5 екв гідроксиду натрію до розчину кислоти утворить ацетатний буфер. $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\left[\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right]$. Так як концентрації оцтової кислоти та ацетату натрію будуть однакові то $\text{pH} = \text{pK} = 4,75$

Завдання 9. Залізни ігри

Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

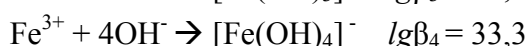
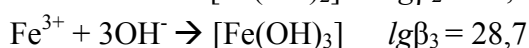
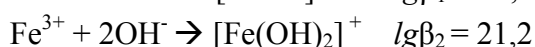
Питання	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8	Сума
Макс. рт	7	8	6	3	2	6	10	8	50
Макс. бал	7/5	8/5	6/5	3/5	2/5	6/5	2	8/5	10

Ті речовини, що ми звикли розглядати як типові осади, можуть бути більш чи менш розчинні за різних умов. Найбільший вплив на це має склад розчину. Кількісною мірою тут виступає *розчинність* – кількість речовини розчиненого осаду в одиниці об'єму розчину при досягненні рівноваги між осадом та розчином.

У цій задачі ми розглянемо вплив складу розчину на розчинність осаду $Fe(OH)_3$

$$pK_s(Fe(OH)_3) = 38,7$$

На розчинення осаду також впливають реакції комплексоутворення:



9.1) **Вкажіть** які з приведених нижче факторів впливають на розчинність осаду, а які – ні.
(1 рт за кожен правильний вибір/не вибір пункту. Максимум 7 рт)

Температура	X
Атмосферний тиск	X
Вологість повітря	
Розчинник	X
Іонна сила розчину	X
Форма кристалів осаду	
Маса осаду	

9.2) **Виведіть** формулу залежності розчинності осаду(моль/л) від рН розчину.

2 рт за рівняння матеріального балансу, 4 рт за підстановку всіх констант, 2 рт за кінцеву відповідь. Загалом - 8 рт

Припустимо, розчинились c моль осаду на літр розчину. При цьому Fe^{3+} буде також у формах комплексів, його загальна концентрація:

$$c(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3] + [Fe(OH)_4^-]$$

$$c(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] + \beta_1[Fe^{3+}][OH^-] + \beta_2[Fe^{3+}][OH^-]^2 + \beta_3[Fe^{3+}][OH^-]^3 + \beta_4[Fe^{3+}][OH^-]^4$$

$$c(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}](1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4)$$

$$[Fe^{3+}] = c(Fe^{3+}) / (1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4)$$

Відомо, що $K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3$

$$K_s = c(Fe^{3+})[OH^-]^3 / ([OH^-]^{-3} + \beta_1[OH^-]^{-2} + \beta_2[OH^-]^{-1} + \beta_3 + \beta_4[OH^-]^1)$$

$$c(Fe^{3+}) = ([OH^-]^{-3} + \beta_1[OH^-]^{-2} + \beta_2[OH^-]^{-1} + \beta_3 + \beta_4[OH^-]^1) K_s$$

Помітимо, що $[OH^-] = 10^{14-pH}$

$$c(Fe^{3+}) = (10^{42-3pH} + \beta_1 10^{28-2pH} + \beta_2 10^{14-pH} + \beta_3 + \beta_4 10^{pH-14}) K_s$$

А потім помітимо, що концентрація Fe^{3+} і є розчинність.

Якщо сумарна концентрація усіх комплексних іонів більше, ніж у 100 разів менша за концентрацію Fe^{3+} , то комплексоутворенням можна знехтувати.

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

9.3) **Обчисліть** значення рН, при якому можна знехувати комплексоутворенням.

1 pt за запис умови про 100 разів, 3 pt за ідею спрощення рівняння, 2 pt – відповідь.

Загалом - 6pt

Як було виведено у попередньому пункті, сумарна концентрація комплексів дорівнює $c(Fe(OH)_i^{3-i}) = [Fe^{3+}](\beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4)$. Знайдемо граничне значення рН, при якому комплексоутворенням можна знехувати, тобто те рН, при якому концентрація комплексів рівно у 100 разів менша за $[Fe^{3+}]$

$$100([Fe^{3+}](\beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4) = [Fe^{3+}]$$

$$\beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4 = 0.01$$

Якщо концентрація комплексів дуже маленька, то $[OH^-]$ досить низьке, і у цьому рівнянні можна знехувати усіма членами окрім першого:

$$\beta_1[OH^-] = 0.01$$

$$\lg \beta_1 - pOH = -2$$

$$pOH = \lg \beta_1 + 2$$

$$pOH = 13,0$$

$$pH = 14 - pOH = 1,0$$

Очевидно, що при збільшенні доля комплексу зростає, тому він повинен бути меншим за це значення.

$pH < 1,0$

9.4) **Запишіть** формулу залежності розчинності осаду від рН, знехтуючи комплексоутворенням та впливом розчинення осаду на рН. (3 pt за формулу)

Якщо у формулі відповіді пункту 2 убрати всі члени, що відповідають концентрації комплексів, отримаємо

$$c(Fe^{3+}) = K_s \cdot 10^{42-3pH}$$

Або $s = K_s \cdot 10^{42-3pH}$

9.5) **Обчисліть** розчинність осаду $Fe(OH)_3$ у розчині, що містить HCl молярною концентрацією 0.106 М. Вважайте, що Ферум не утворює комплексів з хлорид-іоном. (2 pt за правильну відповідь)

$$[H^+] = c(HCl) = 0,106 \text{ M}$$

$$pH = -\lg(0,106) = 0,97$$

Підставивши це число у формулу з пункту 4, отримаємо

$$s = K_s \cdot 10^{42-3pH} = \mathbf{2,45 \text{ M}}$$

9.6) **Обчисліть** розчинність осаду $Fe(OH)_3$ у буферному розчині, що був приготований змішуванням 50 мл 0.5 М розчину NH_4Cl та 5 мл 10% розчину NH_3 (густина – 958 г/л). Вважайте, що Ферум не утворює комплексів з амоніаком.

Для довідки: $pK_a(NH_4^+) = 9,24$

2 pt за склад буферу, 2 pt за рН буферу, 2 pt за кінцеву відповідь. Загалом 6 pt

10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Знайдемо рН буферу:

Маса розчину NH_3 $m_p(\text{NH}_3) = d \cdot V = 4,79 \text{ г}$

$m(\text{NH}_3) = w \cdot m_p(\text{NH}_3) = 0,479 \text{ г}$

$n(\text{NH}_3) = 0,479/17 = 0,0282 \text{ моль}$

$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = cV = 50 \cdot 0,5/1000 = 0,025 \text{ моль}$

У буферному розчині їх концентрації, очевидно, співвідносяться як кількості речовини.

Згідно усім відомій формулі для рН буферного розчину:

$$pH = pKa + \lg \frac{c_b}{c_a} = pKa + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = pKa + \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = 9,19$$

Підставимо це значення рН у формулу з пункту 4. і отримаємо значення розчинності

$$s = 1,62 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

9.7) **Обчисліть** значення рН, при якому розчинність осаду буде мінімальна.

Підказка: у рамках даного пункту можна застосовувати будь-які засоби для розв'язку рівнянь.

6 pt за похідну, 2 pt за запис кінцевого рівняння, 2 pt за кінцеву відповідь. Загалом 10 pt

Скористаємось формулою

$$s = ([\text{OH}^-]^{-3} + \beta_1[\text{OH}^-]^{-2} + \beta_2[\text{OH}^-]^{-1} + \beta_3 + \beta_4[\text{OH}^-]^1)Ks$$

Та знайдемо $[\text{OH}^-]$, відповідну мінімуму розчинності. Для цього знайдемо похідну та прирівняємо її до 0.

$$\frac{ds}{d[\text{OH}^-]} = \beta_4 - 3[\text{OH}^-]^{-4} - 2\beta_2[\text{OH}^-]^{-3} - \beta_1[\text{OH}^-]^{-2} = 0$$

$$3[\text{OH}^-]^{-4} + 2\beta_1[\text{OH}^-]^{-3} + \beta_2[\text{OH}^-]^{-2} - \beta_4 = 0$$

$$p\text{OH} = 6,05$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 7,95$$

$$p\text{H} = 7,95$$

9.8) **Розрахуйте** розчинність осаду у розчині, що містить 0.1 М тетранатрієвої солі EDTA та буферний розчин з попереднього пункту (далі Y^{4-} - іон EDTA, вважати, що кислота повністю депротонувана)



2 pt за матеріальний баланс, 3 pt за ідею знехтувати всім, окрім EDTA, 1 pt за запис кінцевого рівняння, 2 pt – відповідь. Загалом 8 pt

Вочевидь, рН цього розчину буде дорівнювати 9.19, а $[\text{Y}^-] = 0.05$

$$[\text{OH}^-] = 10^{9.21-14} = 1.62 \cdot 10^{-5}$$

Аналогічно пунктові 2.,

$$c(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] + [\text{FeY}^-]$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 + \beta_{\text{EDTA}}[\text{Y}^-])$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = Ks/[\text{OH}^-]^3$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = Ks(1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 + \beta_{\text{EDTA}}[\text{Y}^-])$$

Замітимо, що $\beta_{\text{EDTA}}[\text{Y}^-]$ на багато порядків більше за усі члени у дужках, тому

$$s = c(\text{Fe}^{3+}) = Ks\beta_{\text{EDTA}}[\text{Y}^-]/[\text{OH}^-]^3$$

$$s = 0,53 \text{ М}$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання
Завдання 10. Рожевий Фламінго

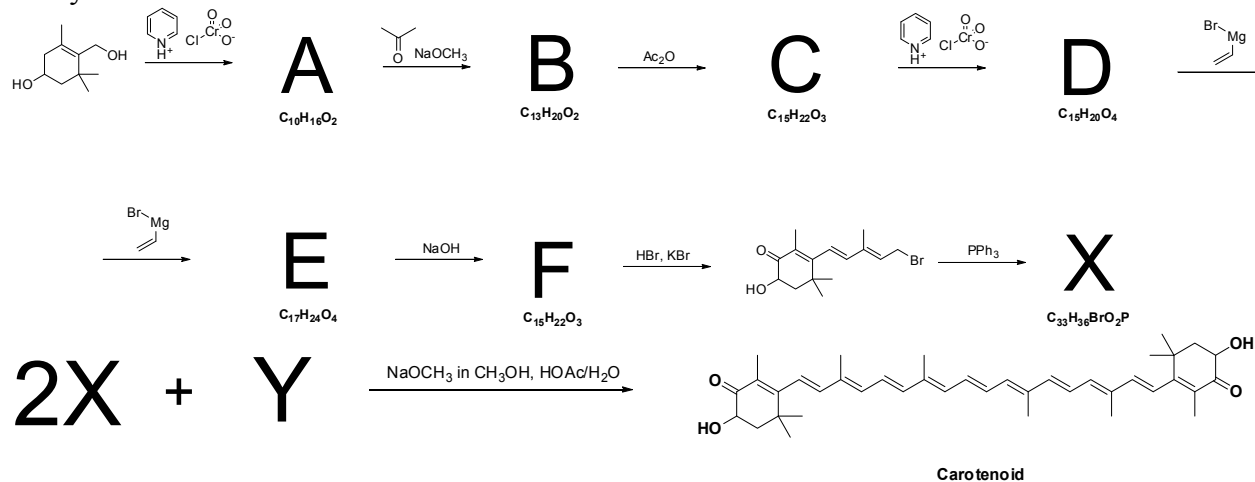
Максимально можлива кількість балів. (заповнюється журі)

Питання	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	Сума
Макс. бал	5,6	1,6	1,8	0,5	0,5	10

Цікавий факт – рожеві фламінго насправді народжуються не рожевими. Такого забарвлення вони набувають внаслідок поїдання дрібних ракоподібних, колір яких зумовлений високим вмістом пігменту, що належить до класу каротиноїдів. Цей каротиноїд має промислове значення і застосовується у виробництві продуктів харчування. Тому розробка методів його синтезу є досить важливою. У промисловості зазначений каротиноїд отримують з речовин **X** та **Y** в одну стадію:



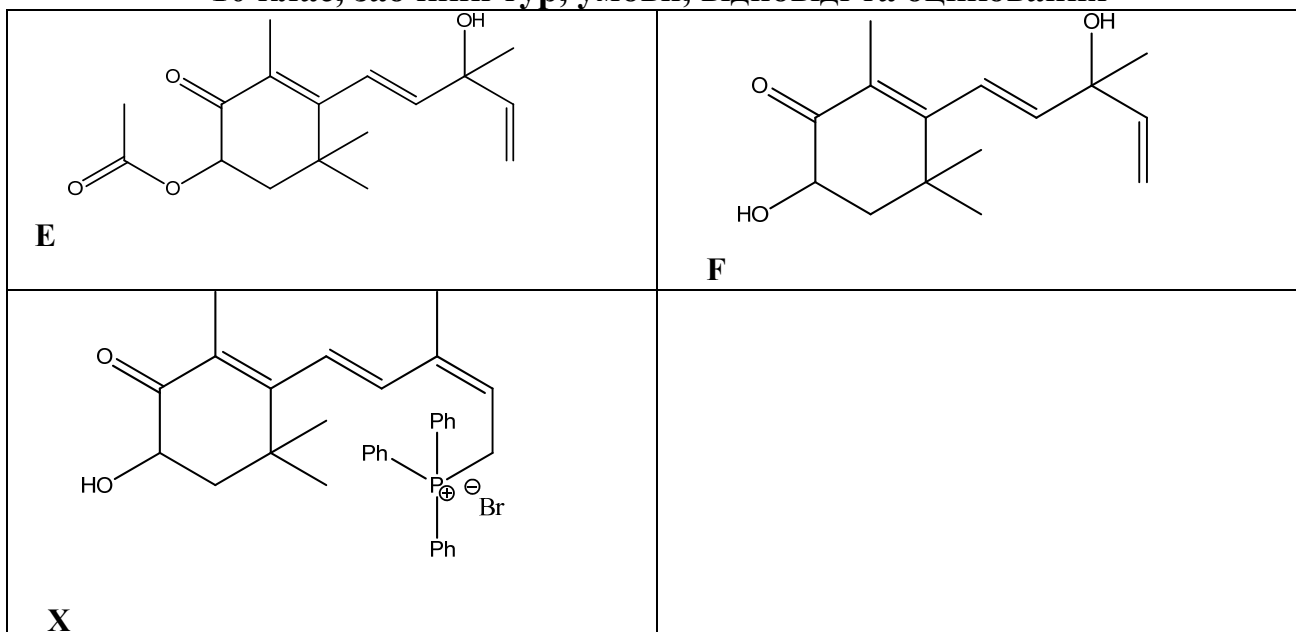
Однак самі речовини **X** та **Y** отримати не просто. Так, речовину **X** можна синтезувати за наступною схемою:



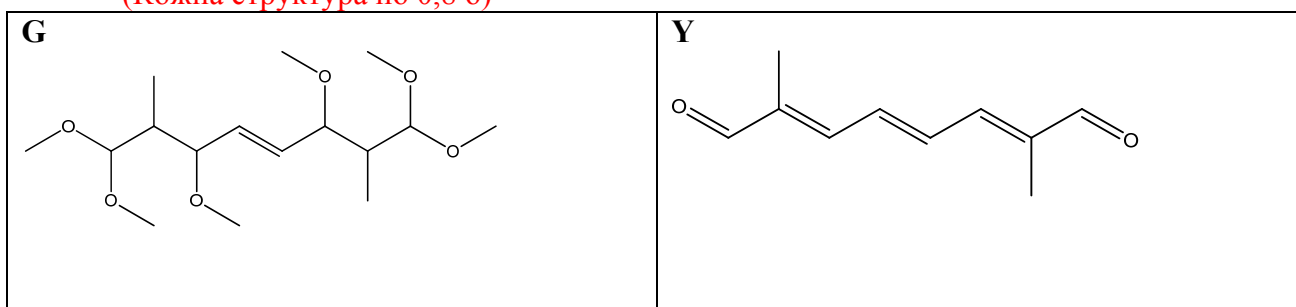
10.1) **Розшифруйте** речовини **A, B, C, D, E, F** та **X** та зобразіть відповідні структурні формули. (Кожна структура по 0,8 б)

A	B
C	D

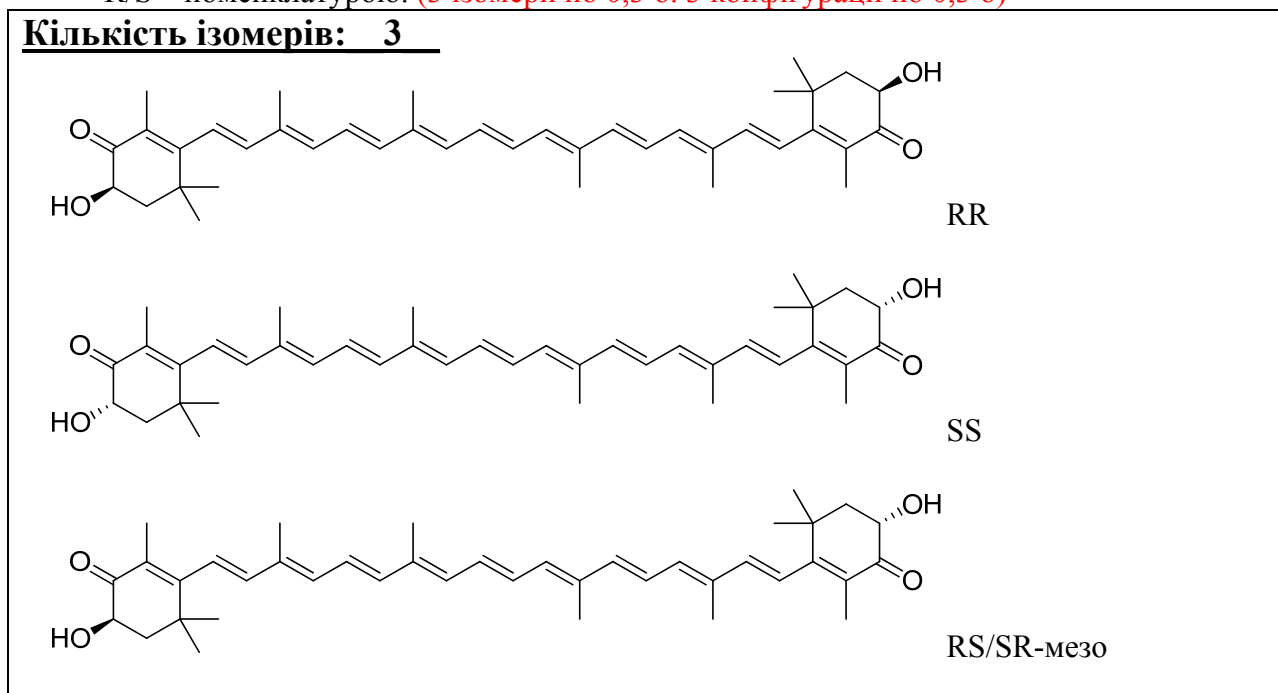
II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання



10.2) **Розшифруйте** речовини **G** та **Y** та **зобразіть** відповідні структурні формули.
 (Кожна структура по 0,8 б)



10.3) Згаданий каротиноїд може існувати у вигляді стереоізомерів. **Вкажіть** їх кількість.
Зобразіть будову кожного з них, **вказавши конфігурацію** кожного стереоцентру за R/S – номенклатурою. (3 ізомери по 0,3 б. 3 конфігурації по 0,3 б)



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 3
10 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

- 10.4) **Вкажіть**, розчини яких стереоізомерів, згаданих у попередньому пункті, здатні обертати площину поляризації світла. (+0,25 б за кожну вірну відповідь і -0,25 б за не вірну)

RR та SS

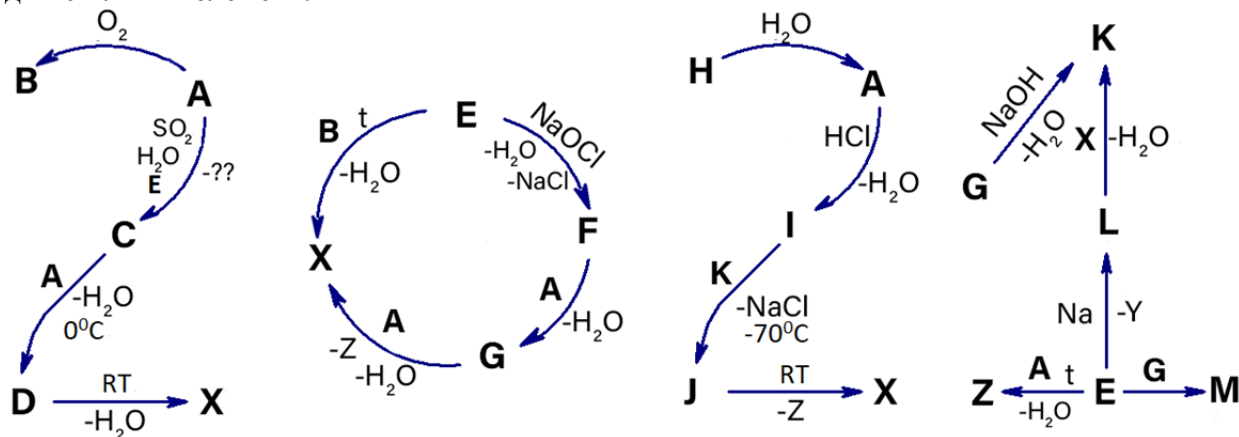
- 10.5) Реакція утворення каротиноїду з X та Y є іменною. **Вкажіть** прізвище вченого, який її відкрив. (0,5 б)

Віттіг

Відповіді та оцінювання

Завдання 1. Неорганічні перетворення.

Нижче наведена схема перетворень, де всі зашифровані речовини, крім однієї мають один спільний елемент.



Сполуки **A**, **B**, **C**, **D** мають однаковий якісний склад. Сполуки **E**, **F**, **G** та **M** також мають однаковий якісний склад та є бінарними. Молекулярні маси рідин **C** та **F** відрізняються на одиницю. Масова частка кисню в сполуці **J** складає 22,22%, а масова частка одного з елементів в **M** складає 93,33%. Кислота **D** може існувати у вигляді цис-транс ізомерів, а аніон кислоти **G** є псевдогалогенідом. Газу **Y** та **Z** є легшими за повітря, а газ **X** раніше використовувався в анестезії. RT у схемі – кімната температура. Стадія **E** в **X** відбувається з попереднім випаровуванням усієї води. На схемі наведені також усі реагенти та побічні продукти реакцій (крім випадку, коли під стрілкою знаки питання).

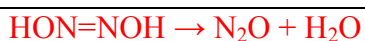
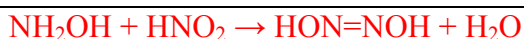
1.1. Знайдіть всі невідомі речовини.

A	HNO_2	G	HN_3	M	NH_4N_3
B	HNO_3	H	N_2O_3	X	N_2O
C	NH_2OH	I	NOCl	Y	H_2
D	HON=NOH	J	NON_3	Z	N_2
E	NH_3	K	NaN_3		
F	N_2H_4	L	NaNH_2		

1.2. Розташуйте речовини **C**, **E**, **F**, **G** та **L** за зменшенням їх основних властивостей.

L – NaNH_2 , **E** – NH_3 , **F** – N_2H_4 , **C** – NH_2OH , **G** – HN_3

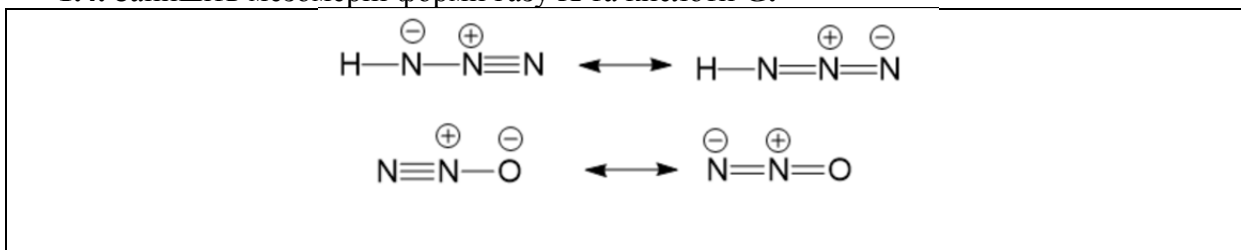
1.3. Напишіть рівняння всіх реакцій представлених на схемі.



11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$
$HN_3 + HNO_2 \rightarrow N_2 + N_2O + H_2O$
$NH_3 + HNO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$
$HNO_2 + HCl \rightarrow NOCl + H_2O$
$NOCl + NaN_3 \rightarrow NON_3 + NaCl$
$NON_3 \rightarrow N_2 + N_2O$
$HN_3 + NaOH \rightarrow NaN_3 + H_2O$
$2NH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$
$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$
$NH_3 + HN_3 \rightarrow NH_4N_3$
$NH_3 + HNO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

1.4. Запишіть мезомерні форми газу X та кислоти G.



Критерій оцінювання:

- 1.1. 5 балів (по 0,3125 за речовину)
- 1.2. 1 бал
- 1.3. 3 бали (по 0,176 за реакцію)
- 1.4. 1 бал (по 0,5 за мезомерну форму)

Завдання 2. Шведський стіл.

Мінерал **Y** є представником широкого класу мінералів **X**, що мають однакову стехіометрію. Кристали **Y** мають темне забарвлення, яке варіюється від темно-коричневого кольору до чорного, мінерал є стабільним при нагріванні.

Наважу **Y** масою 1,153 г розчинили в концентрованій сульфатній кислоті, виділення газів не спостерігалось. Отримали істинний прозорий розчин слабкорозового кольору. Об'єм розчину довели до 100,0 мл (*розчин 1*).

2.1. У таблиці позначте, до якого типу мінералів може відноситися **Y**. Поясніть кожен варіант, який вважаєте неправильним.

Тип мінералу	Може (+)/ не може (-)	Пояснення
Оксиди	+	
Гідроксиди	-	Розкладаються при нагріванні
Карбонати	-	Виділяють газ при розчиненні в кислотах
Сульфіди	-	Виділяють газ при розчиненні в кислотах
Силікати	-	Не утворюють істинний розчин при розчиненні в кислотах
Фосфати/арсенати	+	
Сульфати	+	
Вольфраматни	-	Вольфраматна кислота нерозчинна у воді

Мінерал **Y** містить два метали **A** і **B**. Найбільш розповсюдженими катіонами металу **B** є **B1** та **B2**, ступінь окиснення металу **B** в **B2** більше на одиницю, ніж в **B1**. Катіон **B1** зазвичай кількісно визначають титруванням деяким забарвленим титрантом, а розчин в точці еквівалентності містить катіон металу **A** та **B2** у співвідношенні 1:5. *Розчин 1* містить ті ж катіони, але в іншому співвідношенні.

2.2. Встановіть метали **A** і **B**, катіони **B1** та **B2**, запишіть рівняння реакції, що відбувається при визначенні **B1**.

A	Mn	B1	Fe²⁺	B2	Fe³⁺
$5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$					

Для кількісного визначення металу **B** відбрали аліквоту розчину **1** об'ємом 10,0 мл, додали надлишок розчину **KI**, кілька крапель крохмалю та відтитрували 14,7 мл 0,0680 М розчину натрій тіосульфату, кінцевий об'єм розчину дорівнює 25 мл.

2.3. Розрахуйте масову частку металу **B** в **Y**, наведіть рівняння реакцій, що відбуваються під час кількісного визначення **B**.

$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{Fe}^{3+}) = cV = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ $\text{Враховуючи об'єм аліквоти } n(\text{Fe}^{3+}) = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$ $w(\text{Fe}) = 48,4\%$
--

2.4. Розрахуйте константу рівноваги реакції, що відбувається при титруванні тіосульфатом.

$RT \ln K = nFE^\circ$ $n = 2, E^\circ = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ$

$$K = 2,46 \cdot 10^{15}$$

2.5. Розрахуйте потенціал точки еквівалентності цієї реакції.

В точці еквівалентності вважаємо, що

$$n(S_4O_6^{2-}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}, n(I_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; [S_4O_6^{2-}] = 0,02 \text{ М}, [I_2] = 0,04 \text{ М}$$

Нехай у точці еквівалентності $[I_2] = x$, $[S_2O_3^{2-}] = 2x$, тому що при перебігу реакції не змінюється співвідношення між реагентами та продуктами

$$K = \frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2[I_2]} = \frac{0,02 \cdot 0,04^2}{4x^3}, x = 1,48 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

$$E_{\text{екв}} = E_{I_2/2I^-} = E_{I_2/2I^-}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[I^-]^2}{[I_2]} = 0,416 \text{ В}$$

Метал А визначають методом диференціальної спектрофотометрії. Для цього розчин 1 розводять у 10,0 разів, отримуючи розчин 2. Далі відбирають аликвоту об'ємом 10,0 мл розчину 2, доводять до об'єму 100 мл і отримують розчин 3. Відбирають аликвоту об'ємом 20,0 мл розчину 2, доводять до об'єму 100 мл і отримують розчин 4. Відбирають аликвоту об'ємом 20,0 мл розчину 2, вводять додаткових 0,500 мг металу А у формі солі та доводять до об'єму 100 мл і отримують розчин 5. А попередньо був окиснений під час пробопідготовки до найвищого ступеня окиснення, а дані світлопоглинання за однакової довжини хвилі занесено в таблицю:

№ розчину	3	4	5
А	0,231	0,456	0,497

2.6. Визначте масову частку А в Y.

За даними для розчинів 3 і 4 прокалібруємо прилад. Оскільки концентрація у розчині 4 має бути в 2 рази більшою ніж в розчині 3, то $A_4 = 2A_3$, але дані не дають такого співвідношення. Тому фоновий електроліт теж поглинає за даної довжини хвилі. $A = a + bC$

Отримаємо фонове поглинання $A_{\text{фон}} = 0,006$.

Оскільки поглинання прямо пропорційне концентрації, а, отже, й масі аналіту в розчині, то запишемо:

$$A_4 = km_4(\text{Mn}) + A_{\text{фон}}$$

$$A_5 = k(m_4(\text{Mn}) + m_{\text{дод}}(\text{Mn})) + A_{\text{фон}},$$

$$\text{звідки } k = 0,082 \text{ мг}^{-1}, m_4 = 5,49 \text{ мг}$$

$$\text{Ураховуючи розведення, } m(\text{Mn}) = 274,5 \text{ мг}, w(\text{Mn}) = 23,8\%$$

2.7. Розрахуйте коефіцієнт екстинкції, якщо довжина кювети 1 см.

$$\epsilon = 450 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$$

2.8. Визначте формулу Y, якщо він належить до одного з типів, указаних у пункті 2.1.

З масових часток маємо співвідношення Mn і Fe 1:2.

$M(Y) = 231 \text{ г/моль}$, за виключенням металів залишається 64 г/моль, що відповідає 4 атомам кисню.

Формула – **MnFe₂O₄**

2.9. Назвіть клас мінералів X, до якого належить Y.

Шпінель

$$\text{Довідка: } E_{I_2/2I^-}^0 = 0,535 \text{ В}, E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^0 = 0,080 \text{ В}$$

Критерій оцінювання:

2.1. 1,5 бала (0,1 за кожний вірний +/- і по 0,14 за 5 пояснень)

2.2. 1,75 бала (0,5 за елемент и 0,25 за реакцію)

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

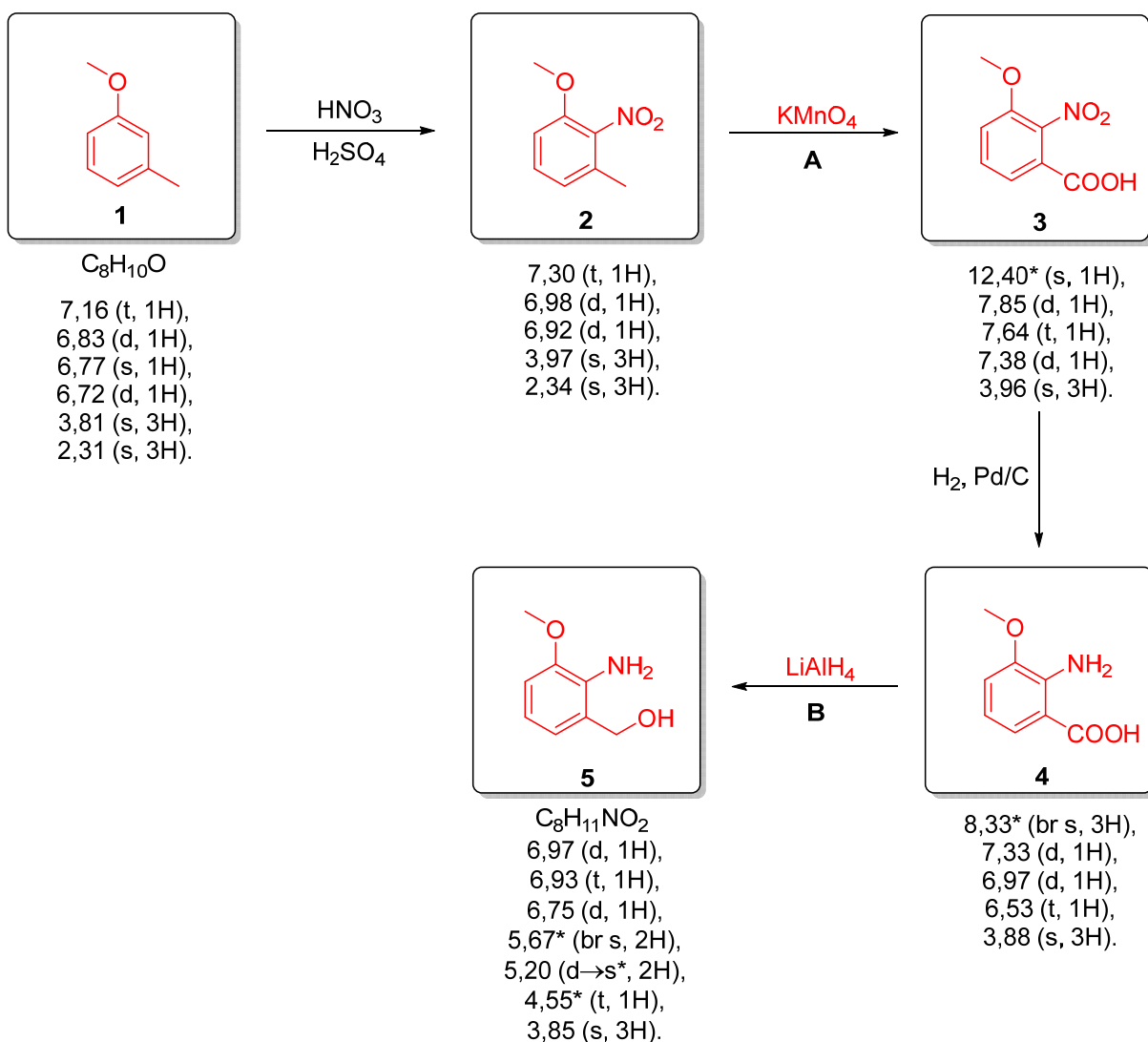
- 2.3. 1 бал (по 0,25 за реакцію и 0,5 за вірну відповідь)
- 2.4. 1 бал
- 2.5. 1,5 бала (0,75 за розрахунок без урахування концентрацій)
- 2.6. 1,5 бала (1 бал без калібрування)
- 2.7. 0,75 бала
- 2.8. 0,5 бала
- 2.9. 0,5 бала

NMR Puzzle.

Юний хімік, працюючи в лабораторії, знайшов старий лабораторний журнал. У цьому журналі залишилися лише фізико-хімічні дані різних методів аналізу інтермедіатів синтезу речовини **13** і деякі методики синтезу. Допоможіть йому встановити структури усіх інтермедіатів синтезу.

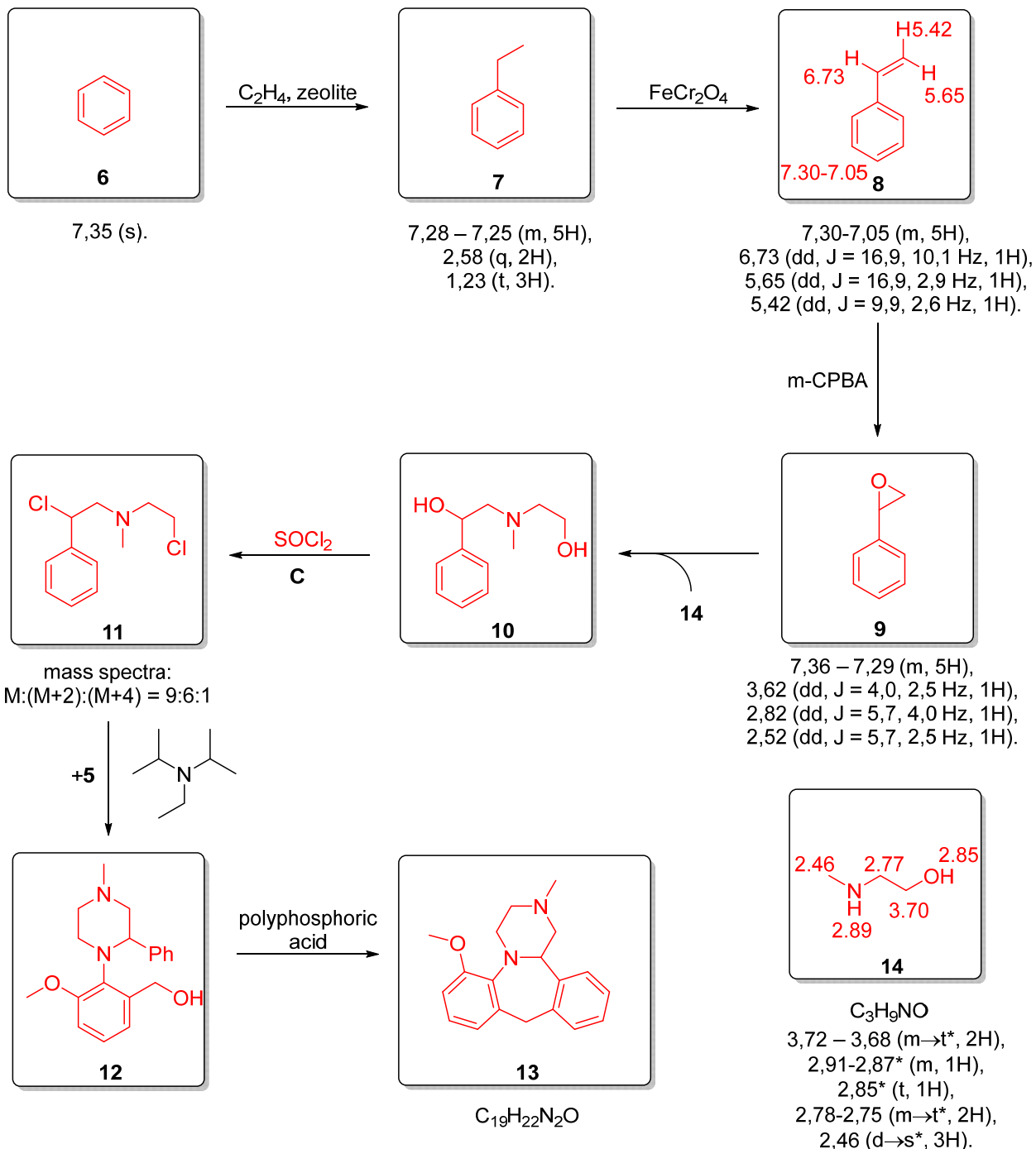
P.S. зірочкою позначені ті сигнали, які зникають при додаванні дейтерованої води; якщо мультиплетність сигналу помічена зірочкою – то при додаванні дейтерованої води змінюється мультиплетність даного сигналу (наприклад, d→s* позначає, що до додавання дейтерованої води в спектрі спостерігався дуплет, а після додавання дейтерованої води дуплет замінився синглетом); br s - уширений синглет; s – синглет; d – дублет; dd – дублет дублетів; t – триплет; q – кватрет; m – мультиплет (тонка структура спектра занадто важка для аналізу; деякі сигнали могли накладатися).

Частина 1.



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 10
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Частина 2.



3.1. У яких положеннях заміщене ароматичне кільце у сполуці **1** з даних ЯМР? Встановіть її структуру.

1,3 – заміщений. Це можна встановити з мультипленості сигналів у спектрі.

3.2. У яке положення йде заміщення в ароматичному кільці у сполуці **1** з даних ЯМР? Встановіть структуру сполуки **2**.

У друге положення (між метильною та метокси групою). Про це свідчить відсутність синглету в ароматичній ділянці.

3.3. Про наявність якої функціональної групи свідчить обмінний протон при 12,4 м.ч? Встановіть структуру сполуки **3** та запропонуйте реактив **A**

COOH група. Метильна група може бути окиснена калій перманганатом.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 11

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

3.4. Відомо, що сполука 4 існує у цвіттер-іонній формі. Яка функціональна група відновилась у сполуці 3, якщо сполука 4 містить 3 обмінні протони? Встановіть структуру сполуки 4.

Порівняно зі сполукою 3, сполука 4 містить на два обмінні протони більше за сполуку 3. Це означає, що відновилась нітро-група.

3.5. За даними брутто-формули, яка функціональна група змінилась? Запропонуйте реактив В для цього перетворення та структуру сполуки 5.

В брутто-формулі кількість атомів карбону не змінилась (це означає, що метокси група ніяк не змінилась), але на один атом кисню стало менше – прореагувала COOH група. З даних ЯМР і брутто-формули легко встановити нову функціональну групу – CH₂OH.

3.6. Встановіть структуру сполук 6 – 8, якщо це процес промислового синтезу речовини 8, яка є мономером відомого полімеру.

3.7. Встановіть структури сполук 9, 14 та 10, якщо сполука 10 – похідне бензилового спирту.

3.8. Наведіть структуру сполуки 11 та запропонуйте реактив С. Про наявність яких галогенів та якої їх кількості свідчать дані мас-спектру сполуки 11 (виберіть одну правильну відповідь)?

- А) Одного атому хлору
- В) Одного атому бром;
- С) Двох атомів хлору;
- Д) Одного атому хлору та одного атому бром;
- Е) Двох атомів бром.

С

3.9. Встановіть структуру сполуки 12, якщо вона містить піперазиновий цикл і не містить атомів галогенів.

3.10. Встановіть структуру сполуки 13, якщо вона є тетрациклічною, а одним з циклів є 7-члений. За яким механізмом відбувається утворення цієї сполуки (достатньо назвати механізм, наводити його схему необов'язково)?

S_EAr – електрофільне ароматичне заміщення.

3.11. Для сполук 8 та 14 співвіднесіть дані ПМР із атомами гідрогену цих структур.

Критерій оцінювання:

- 3.1. 0,8 бала
- 3.2. 0,8 бала
- 3.3. 1,2 бала
- 3.4. 0,8 бала
- 3.5. 1,2 бала
- 3.6. 1,2 бала
- 3.7. 1,2 бала
- 3.8. 1,2 бала
- 3.9. 0,4 бала
- 3.10. 0,8 бала
- 3.11. 0,4 бала

Кожна сполука, реагент для реакції, вірна відповідь на тест, вірна відповідь на питання - 0,4 бала, співвідношення сигналів ПМР - по 0,2 бала.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 12

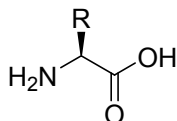
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Завдання 4. Ацилювання.

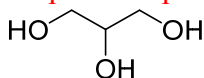
Мабуть не буде перебільшенням сказати, що найпоширенішою органічною реакцією є реакція ацилювання в різних її варіаціях. До прикладу, два надважливі класи сполук, що входять до складу живих організмів – жири та білки, утворюються саме в результаті реакції ацилювання певними карбоновими кислотами двох різних функціональних груп.

4.1. Назвіть ці функціональні групи. Для жирів наведіть структурну формулу та назву конкретної органічної сполуки, а для білків – загальну структурну формулу та назву класу органічних сполук, які треба проацилювати щоб їх отримати.

Білки – аміногрупа у складі амінокислот, утворення амідів. Загальна формула амінокислоти:

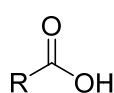


Жири – спиртова група у складі гліцерину, утворення естеру. Формула гліцерину:

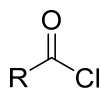


Найчастіше в якості ацилюючого агента застосовуються не карбонові кислоти, а їх похідні, наприклад, хлорангідриди та естери.

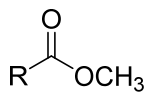
Нижче наведені формули сполук, що можуть використовуватись в реакції ацилювання, наприклад, метиламіну.



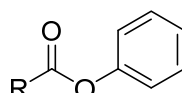
1



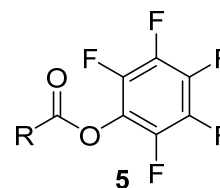
2



3



4



5

4.2. Що обумовлює реакційну здатність похідних карбонових кислот в реакції ацилювання? Розташуйте ці сполуки в порядку збільшення реакційної здатності.

Ключовим фактором є електрофільність атому Карбону карбонільної групи.

Реакційна здатність наведених похідних зростає в ряду: $1 < 3 < 4 < 5 < 2$

Згадані в попередньому пункті естери, в свою чергу, можуть бути отримані напряму з карбонових кислот. Утворення естеру при змішуванні, наприклад, оцтової кислоти та бутилового спирту можна зафіксувати за приємним грушевим ароматом. Ця реакція *естерифікації* є оборотною та відбувається значно швидше при використанні каталізатору – невеликої кількості сильної мінеральної кислоти.

4.3. Згадайте механізм утворення бутилацетату. Як вплине на швидкість реакції, в порівнянні з кислотою, додавання невеликої кількості луку до суміші кислоти та спирту?

- Значно збільшиться, що призведе до вибуху
- Збільшиться
- Не зміниться
- Зменшиться
- Повністю зупинить реакцію

Будь-яка з правильних відповідей зараховувалась як 100% бал

4.4. Як вплине (збільшиться, зменшиться чи не зміниться) вихід бутилацетату в реакції естерифікації при

a. використання в якості розчинника бутилового спирту?

b. використання в якості розчинника бутил ацетату?

c. видалення води з реакційної суміші за допомогою азеотропної перегонки?

- a. Збільшиться
- Не зміниться
- Зменшиться

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 13
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

- b. Збільшиться Не зміниться Зменшиться
c. Збільшиться Не зміниться Зменшиться

Естери широко застосовуються в косметичній промисловості. Наприклад, стеариновий естер етиленгліколю ($C_{38}H_{74}O_4$) входить до складу деяких зволожуючих кремів та шампунів/гелів для душу. В промисловості його отримують за допомогою реакції естерифікації етиленгліколю стеариною кислотою. Оскільки реакція оборотна, то, насправді, в результаті отримують суміш моно- та диестерів і саме в такому вигляді її застосовують.

Уявіть, що ви інженер, що контролює якість отриманого *етиленгліколь стеарату*. На вашому підприємстві згідно з технологічним процесом використовується співвідношення реагентів етиленгліколь:стеаринова кислота, що дорівнює 1 : 2. Після закінчення реакції суміш в інертному органічному розчиннику промивають від стеаринової кислоти та етиленгліколю, що не прореагували, випарюють, і в такому вигляді використовують. Отже, за результатами аналізу зразку реакційної суміші (до його промивки) ви виявили, що після проведення реакції в суміші залишається 25% від початкової кількості карбоксильних груп, а кількість речовини спиртових груп у 1,389 рази більша за кількість речовини спиртових груп у промитому зразку продукції.

4.5. Розрахуйте співвідношення згаданого моно- до диестеру в виготовленій підприємством продукції.

Нехай x – кількість речовини диацил гліколю, y – моноацил гліколю, z – діолу
Тоді при розрахунку на 1 моль діолу та 2 моль кислоти виходять наступні три рівняння:

кількість речовини карбоксильних груп в реакційній суміші:

$$2 \times (1 - 0,25) = 2x + y$$

кількість речовини діолу:

$$1 = x + y + z$$

співвідношення кількості речовини спиртових груп:

$$1,389 = \frac{(y + 2z)}{y}$$

При розв'язанні цих трьох рівнянь отримуємо $x = 0,57$ моль, $y = 0,36$ моль, $z = 0,07$ моль.

Співвідношення $x/y = 1,583$. Насправді, в тексті запитується y/x , тому як правильна відповідь приймалась як ця відповідь, так і 0,631.

4.6. Чим варто промивати розчин реакційної суміші, щоб позбутися вихідних реагентів?

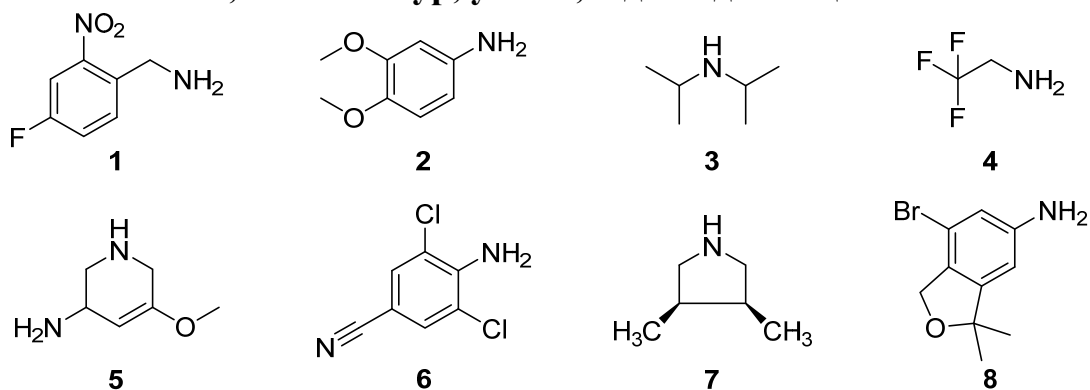
(оберіть вірні твердження та напишіть для видалення чого цей розчин використовується)

- концентрованим розчином лугу, для видалення _____
 розчином соди, для видалення кислоти
 розведеним розчином сірчаної кислоти, для видалення _____
 водою, для видалення гліколю

Концентрований луг буде гідролізувати естерну групу, а в додаванні кислоти немає сенсу.

Не зважаючи на важливість естерів в нашому побуті, все ж таки найважливіша частина реакцій ацилювання для органічного хіміка – саме ацилювання амінів, а не спиртів. Без сумніву, навряд чи вдасться знайти хіміка-синтетика, який жодного разу не ацилював той чи інший амін. Аміни дуже різняться за своїми властивостями, найважливішими з яких є основність, нуклеофільність, стерична утрудненість. Нижче наведені деякі приклади амінів, що можуть використовуватися в реакції ацилювання.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 14
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання



4.7. Віднесіть наведені аміни до наступних категорій. Зауважте, що кожна молекула може входити одночасно до декількох категорій.

Основні аміни: 1, 3, 5, 7
 Стерично утруднені аміни: 3, 6
 Арилами́ни (аніліни): 2, 6, 8
 Первинні аміни: 1, 2, 4, 5, 6, 8
 Вторинні аміни: 3, 5, 7

4.8. Вкажіть найменш та найбільш активний в реакції ацилювання ароматичній амін, а також два найменш активних аліфатичних (неароматичних) аміни.

Найбільш активний ароматичний амін – 2
 Найменш активний ароматичний амін – 6
 Найменш активні аліфатичні аміни – 3 та 4

На практиці, при ацилюванні амінів майже завжди застосовується конденсуючий агент, наприклад *дициклогексил карбодімід* (DCC). Він виконує одночасно роль активатора карбонільної групи та зневоднюючого агента, що дозволяє проводити реакцію ацилювання в м'яких умовах - без нагрівання, та досягати помітно вищих виходів реакції ацилювання. Так, при ацилюванні деякого аміну *циклопропіл карбоною кислотою* з використанням DCC вдалося отримати таку ж саму масу продукту реакції при в 2 рази більшому виході реакції, як при ацилюванні цього ж аміну *3-бромо-4-ізопропіл-бензойною кислотою*.

4.9. Наведіть структурну формулу вихідного аміну, якщо в результаті реакції утворюється тільки один продукт ацилювання, а до складу вихідного аміну входять тільки Гідроген, Карбон та Нітроген.

Якщо позначити масу отриманого аміду циклопропанкарбонової кислоти за m_1 , а бензойної за m_2 , то з наведених даних можна записати:

$$m_1 = m_2 = m$$

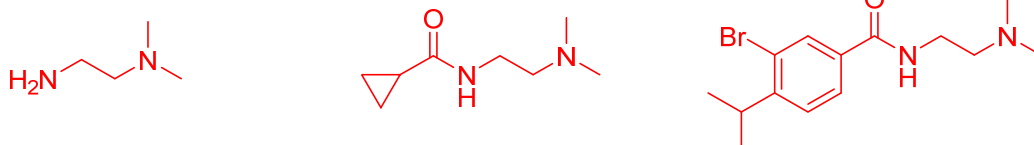
При цьому, з аналогічним позначенням для кількості речовини:

$$v_1 = 2v_2$$

Позначивши за x молярну масу аміну можна скласти рівняння:

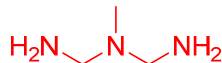
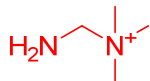
$$\frac{m}{(x + 68)} = \frac{2m}{(x + 224)}$$

Розв'язавши рівняння отримуємо $x = 88$, а отже амін -



II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 15
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

*При розрахунку молярної маси бромкислоти автором була допущена помилка і використана моноізотопна молярна маса. Як наслідок, при використанні середньої молярної маси учасниками, при розрахунку молярної маси аміну отримувалось значення 89 г/моль. Це значення зараховувалось як правильна відповідь. І хоча зобразити формулу стабільного аміну з такою масою неможливо, деякі з ваших найбільш вдалих варіантів зображені нижче:



Критерій оцінювання:

- 4.1. 0,75 бала
- 4.2. 1 бал
- 4.3. 0,5 бала
- 4.4. 0,75 бала
- 4.5. 2 бали
- 4.6. 1 бал
- 4.7. 1,25 бала
- 4.8. 0,75 бала
- 4.9. 2 бали

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 16

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Завдання 5. Задача про кінетику.

Частина 1

Реакції окиснення аніону Γ в реакції з реагентом X , що призводять до утворення йоду, можуть використовуватися для створення "хімічних годинників" – систем, забарвлення яких різко змінюється через певний проміжок часу. Виникнення забарвлення реакційної суміші є ознакою того, що пройшов певний, заздалегідь визначений, час. Для виникнення забарвлення до реакційної суміші додають крохмаль та певну кількість натрій тіосульфату.

5.1. Які з наведених нижче тверджень є вірними? Дві відмітки в одному рядку (і "Так, і "Ні") не оцінюються, так саме, як і незаповнене місце відповіді.

	Так	Ні
Хімічний годинник на основі вказаної в задачі хімічної реакції може працювати лише тоді, коли стандартний окисно-відновний потенціал пари $X^{n/m}$ (де n, m – заряди окисненої і відновленої форм X , відповідно) вищий за стандартний окисно-відновний потенціал пари $I_2/2I^-$		B1
Хімічний годинник на основі вказаної в задачі хімічної реакції може працювати лише тоді, коли константа швидкості реакції йоду з натрій тіосульфатом більша, ніж константа швидкості реакції Γ з X		B2
Реакція окиснення йонів Γ повинна описуватися кінетичним рівнянням цілого порядку (на відміну від дробового порядку), лише тоді хімічний годинник буде давати однакові результати при повторенні експерименту		B3
Якщо після виникнення забарвлення в момент часу t_1 до реакційної суміші додати певну порцію розчину натрій тіосульфату, якої достатньо для взаємодії з усім йодом, що утворився після t_1 , забарвлення зникне і знову виникне в момент часу t_2 . Час додавання цієї порції тіосульфату ніяким чином не впливає на значення t_2 , якщо, звичайно, цієї порції достатньо для зв'язування усього йоду, що утворився на момент її додавання (іншими словами, якщо йоду виділилося занадто багато, додавання порції натрій тіосульфату просто не призведе до знебарвлення розчину, але якщо її додати "вчасно", момент виникнення синього забарвлення – час t_2 – не залежить від часу додавання цієї порції натрій тіосульфату)		B4
Час виникнення забарвлення не залежить від вибору X , за умови, що кожен з варіантів X приймає однакову кількість електронів на 1 моль, а в дослідах з різними X відповідні молярні концентрації усіх реагентів однакові (та, звичайно, завжди додається крохмаль!)		B5

Відповіді:

B1 – ні, оскільки потенціал має бути вищий, а не стандартний потенціал. Потенціал залежить від концентрації

B2 – ні, оскільки швидкість має бути більша, а не константа швидкості. Швидкість залежить від концентрації.

B3 – ні, має описуватися будь-яким рівнянням (тобто бути відтворюваною), і цього достатньо

B4 – ні, оскільки при додаванні порції розчину змінюється концентрація розчину, та, як наслідок, швидкість усіх реакцій

B5 – ні, оскільки порядок реакції може бути різний

Частина 2

Юний хімік Петро для дослідів приготував наступні розчини речовин в воді:

Розчин **A**: $FeCl_3$, $c = 0,0240$ М; розчин **B**: KI , $c = 0,0240$ М; розчин **B**: $Na_2S_2O_3$, $c = 0,000120$ М. Один з розчинів містить крохмаль. В першому експерименті Петро змішав по 10,0 мл розчинів А, Б і В. Синє забарвлення з'явилося через 20 секунд. "Дуже швидко, - подумав

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 17

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Петро, - мені хотілося б, що було удвічі довше". І тоді він розбавив кожен з розчинів А, Б і В водою рівно в 2 рази (приготував таким чином розчини А1, Б1 і В1). Коли Петро змішав по 10,0 мл розчинів А1, Б1 і В1, синє забарвлення з'явилося не через 40, а через 80 секунд! "Ні, це взагалі не те, що мені потрібно, - сказав Петро вже вголос, - я хочу 40 секунд".

І з цією думкою він взяв 10,0 мл розчину А, 10,0 мл розчину Б1 і 10,0 мл розчину В1. Після змішування цих розчинів забарвлення з'явилося через 40 секунд... "Я молодець, - подумав Петро, - все зрозуміло. Треба розбавляти лише два розчини."

І з цією думкою він ліг спати. А наступного дня він вирішив показати дослід своїм друзям, але взяв 10,0 мл розчину А1, 10,0 мл розчину Б і 10,0 мл розчину В1. І після змішування забарвлення з'явилося через 20 секунд, так саме, як і в самому першому досліді... Друзі засміялися, сказали: "Ти просто переплутав розчини". Петрові стало соромно і тоді він вирішив вчитися, а не розв'язувати задачі шляхом підбору.

Вважайте, що розчини змішуються миттєво, реакція починається в момент $t = 0$ після змішування розчинів, температура розчинів однакова і не змінюється при змішуванні, а йонна сила, рН тощо не впливають на швидкість реакції.

Розрахунки	
5.2.1. Визначте порядок реакції за йоном Fe^{3+}	1
5.2.2. Визначте порядок реакції за йоном I^-	2
5.2.3. Оберіть розмірність константи швидкості	моль/(л·с)
	л/(моль·с)
	л ² /(моль ² ·с)
	л/(моль·с ²)
л ³ /(моль ³ ·с)	
5.2.4. Визначте константу швидкості реакції для тієї розмірності, яку Ви обрали вище	3,906; оцінювати 3,9
5.2.5. Розрахуйте час виникнення забарвлення при змішуванні розчинів А1, Б1, В, по 10,0 мл кожного (в секундах)	160

Частина 3

5.3. Уявіть, що ви проводите дослід, який описаний в задачі. Якою має бути послідовність змішування розчинів в реальному експерименті для одержання найбільш точних результатів. Виберіть з запропонованих варіантів вірну відповідь.

Спочатку змішати А і Б, увімкнути секундомір і швидко додати В	В1
Спочатку змішати Б і В, швидко додати А і одночасно увімкнути секундомір	В2
Не має значення	В3

В1 – ні, оскільки відбувається зміна об'єму реакційної суміші після початку реакції

В2 – це найкращий варіант. Після початку реакції об'єм вже не змінюється

В3 – ні, має значення

Критерій оцінювання:

5.1. 3 бали (по 0,6 за вірну відповідь)

5.2. 6 балів (по 1 балу за порядок – 2 бали, 0,5 бали за розмірність, 2,25 бала за константу, 1,25 бала за час)

5.3. 1 бал

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 18

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Завдання 6. Неорганічна Невода.

“Of all known liquids, ammonia most closely approaches water...”

Franklin and Kraus (1899)

Розчини більшості неорганічних сполук є водними за замовчуванням, тому в інших випадках розчинник завжди уточнюється. Серед полярних неводних розчинників, вірогідно, найбільш дослідженим є азан, що більш відомий як амоніак або аміак. Зазначені розчинники схожі за своєю природою, але існують й деякі суттєві розбіжності.

6.1. Серед запропонованих фізико-хімічних властивостей оберіть ті дві, що визначають принципові відмінності води та рідкого амоніаку як розчинників:

- а) температура плавлення; б) питома електропровідність; в) діелектрична стала;
 г) кінематична в'язкість; д) питома теплопровідність; е) густина у рідкому стані;
 є) іонний добуток рідини; ж) спорідненість до протону; з) температура кипіння.

Діелектрична стала (в) та спорідненість до протону (ж).

У промисловості амоніак синтезують шляхом каталітичної «фіксації» атмосферного азоту воднем, який, у свою чергу, отримують конверсією метану. Нижче у таблиці наведені відповідні термодинамічні дані за температури 25°C.

Речовина (g)	H ₂	H ₂ O	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂	NH ₃
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж моль ⁻¹	0	-241,82	-74,81	-110,53	-393,51	0	-46,11
S_{298}° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	130,68	188,83	186,26	197,67	213,74	191,61	192,45

6.2. За допомогою розрахунків встановіть, яка саме конверсія метану є термодинамічно більш вигідною в розрахунку на моль водню за 700°C. Для пошуку відповіді заповніть відповідну таблицю.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu(j) \Delta_f H_{298}^\circ(j), \quad \Delta_r S_{298}^\circ = \sum \nu(j) S_{298}^\circ(j)$$

$$\Delta_r G_T^\circ \square \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ, \quad \text{де } T = 973,15 \text{ К}$$

(по 0,25 б. за відповідь у кожній комірці таблиці)

Рівняння реакції	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_r G_{973}^\circ$, кДж моль ⁻¹
$\frac{1}{3}\text{CH}_4 + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{3}\text{CO}$	68,70	71,54	-0,92
$\frac{1}{4}\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{4}\text{CO}_2$	41,24	43,14	-0,74

Перша реакція є термодинамічно більш вигідною.

6.3. Розрахуйте термодинамічну константу рівноваги для синтезу Габера-Боша за 25°C. У скільки разів зміниться константа рівноваги після підвищення температури до 500°C? Для пошуку розв'язку заповніть відповідну таблицю.

$$K_{T_1} = \exp \left[-\frac{\Delta_r G_{T_1}^\circ}{RT_1} \right], \quad \text{де } T_1 = 298,15 \text{ К}$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \square \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \text{де } T_2 = 773,15 \text{ К}$$

(по 0, 50 б. за відповідь у кожній комірці таблиці)

Рівняння реакції	$\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж моль ⁻¹	K_{298}	K_{773}/K_{298}
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	-32,96	$5,95 \cdot 10^5$	$1,18 \cdot 10^{-10}$

Константа рівноваги зменшиться у $1/1,18 \cdot 10^{-10}$ рази.

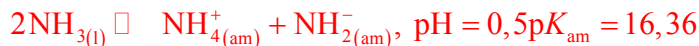
Так само, як у воді або у водних розчинах, у середовищах на основі рідкого амоніаку

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 19

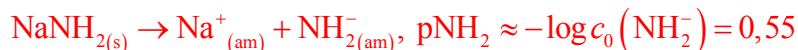
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

(ammonia, am) встановлюється рівновага самоіонізації, іонний добуток (K_{am}) якої становить $1,9 \cdot 10^{-33}$ за температури -50°C .

6.4. Наведіть відповідну рівновагу та розрахуйте показник кислотності рідкого амоніаку. Застосувавши необхідні наближення розрахуйте показник основності для розчинів, що були приготовлені шляхом внесення 0,070 моль натрій аміду та 0,030 моль нашатирю у 250 мл та 100 мл амоніаку, відповідно.



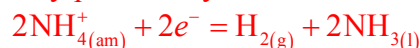
(0,25 б. рівновагу та 0,25 б. за розрахунок)



Для вимірювання електродних потенціалів окисно-відновних пар у рідкому амоніаку використовується стандартний електрод, подібний до добре відомого стандартного водневого електрода, що застосовується для водних розчинів.

6.5. Наведіть відновну напівреакцію, яка відбувається на «водневому» електроді у рідкому амоніаку, та рівняння Нернста для відповідного потенціалу.

Домінуючою формою катіону H^+ у розчині буде катіон амонію, тому



Стандартний електродний потенціал водневого електрода умовно прийнятий рівним нулю у будь-якому розчиннику за довільної температури. Для коректного запису рівняння Нернста необхідно використовувати активність катіону H^+ (замість концентрації) та леткість H_2 (замість тиску):

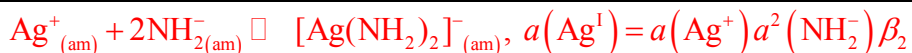
$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{f(\text{H}_2)}{a^2(\text{H}^+)}$$

Нижче у таблиці наведені стандартні електродні потенціали для деяких напівреакцій в амоніачних розчинах за температури -35°C .

Напівреакція	E° , В
$\text{Ag}^+_{(am)} + e^- = \text{Ag}_{(s)}$	+0,76
$[\text{Ag}(\text{NH}_2)_2]^-_{(am)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} + 2\text{NH}_2^-_{(am)}$	-1,00
$\text{Na}^+_{(am)} + e^- = \text{Na}_{(s)}$	-1,89
$2\text{NH}_{3(l)} + \text{H}_{2(g)} = 2e^-_{(am)} + 2\text{NH}_4^+_{(am)}$	-1,95

Для йонів перехідних металів у рідкому амоніаку характерне утворення низки стійких координаційних сполук.

6.6. Розрахуйте константу стійкості амідного комплексу аргентуму(I), використовуючи для розв'язку виключно рівняння Нернста.



$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}^I/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) \beta_2, \text{ де } T = 238,15 \text{ К}$$

$$\beta_2 = \exp \left[\left\{ E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^I/\text{Ag}) \right\} \frac{F}{RT} \right] = 1,77 \cdot 10^{37}$$

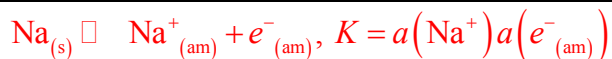
При внесенні лужних металів до рідкого амоніаку утворюються інтенсивно забарвлені розчини синього кольору. Дивовижним виявляється те, що після випаровування розчинника вдається кількісно отримати вихідний метал. Даний факт

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 20

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

пояснюється утворенням у розчині незвичайних «аніонів».

6.7. Спрогнозуйте максимальну концентрацію сольватованих електронів, що може бути досягнута внаслідок катіон-електронної дисоціації натрію у рідкому амоніаку.



$$K = \exp\left[\left\{E^\circ(e^-_{(am)}) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na})\right\} \frac{F}{RT}\right], \text{ де } T = 238,15 \text{ К}$$

$$c(e^-_{(am)}) \approx c^0 \sqrt{K} = 0.232 \text{ моль л}^{-1}$$

Критерій оцінювання:

6.1. 1 бал (0,5 бала та 0,5 бала)

6.2. 2,25 бала (0,25 бала за вірну відповідь, конверсія за допомогою CO_2 не розглядається, бо даний метод не є промислово розповсюдженим)

6.3. 1,5 бала (0,25 бала за відповідь)

6.4. 1 бал (по 0,5 бала за кожен розрахунок)

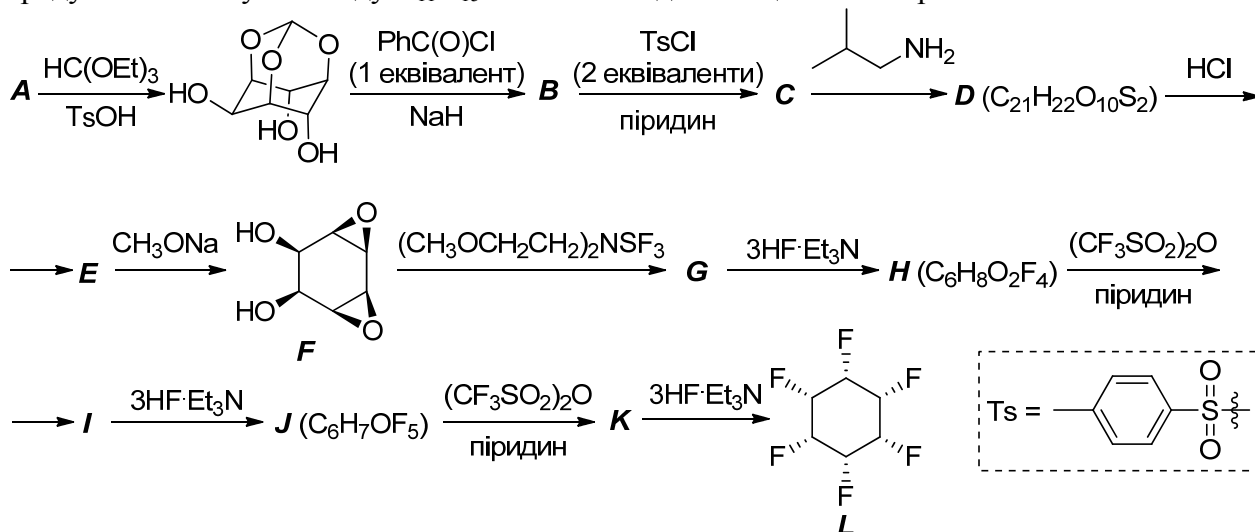
6.5. 1 бал (0,5 бала за напівреакцію та 0,5 бала за рівняння Нернста)

6.6. 1 бал за рівняння та відповідь

6.7. 1 бал за рівняння та відповідь

Завдання 7. Дволик Янус.

Нижче зашифровано схему синтезу речовини **L**. Відомо, що сполука **A** містить 40,00% Карбону, 6,71% Гідрогену та ще один елемент, і жодна зі сполук **A – L** не містить Нітрогену або Хлору. Окрім цього, на стадії утворення **D** ($C_{21}H_{22}O_{10}S_2$) ще одним продуктом є сполука складу $C_{11}H_{15}NO$. **H** – має дві площини симетрії.



7.1. Встановіть брутто-формулу сполуки **A**.

$C_6H_{12}O_6$

7.2. Наведіть структури сполук **A – L** з вказанням їх стереохімічних особливостей.

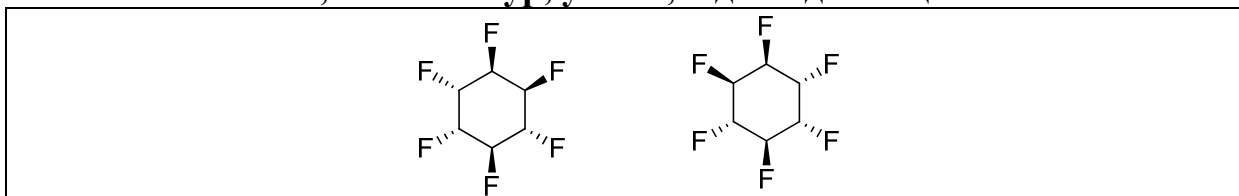
A	B	C	D
E	G	H	I
J	K		

7.3. Чи є серед сполук **A – L** оптично активні? Якщо так, то які саме?

Жодна із сполук **A – L** не є оптично активною.

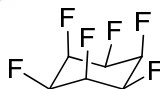
7.4. Зі всіх можливих стереоізомерів **L** наведіть структурні формули тих двох, що є оптично активними.

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 22
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання



7.5. Якою є основна конформація сполуки **L**? Скільки замісників займають аксіальне та екваторіальне положення?

Це крісло; три аксіальні та три екваторіальні замісники:



7.6. Нещодавно було запропоновано набагато простіший, одностадійний метод синтезу сполуки **L**, що ґрунтується на взаємодії бінарної сполуки **M** та простої газуватої речовини **N** у присутності деякого комплексу Родію (I). Що становлять собою сполуки **M** та **N**?

M – гексафлуоробензен

N – водень

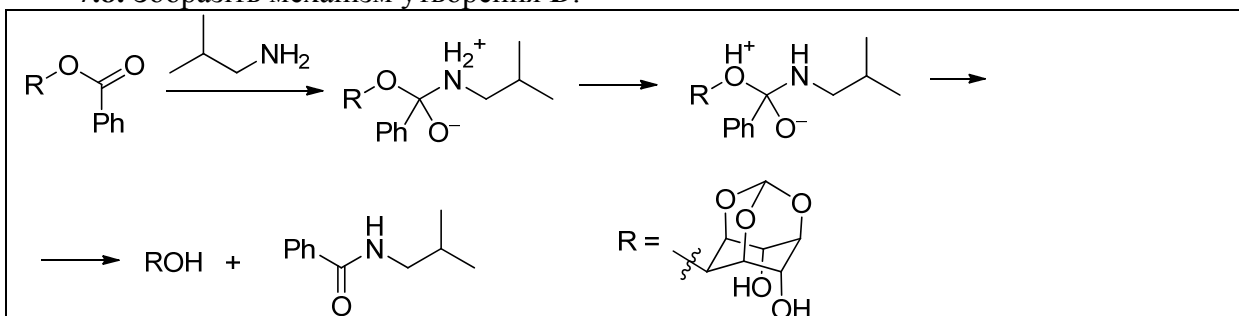
7.7. Скільки сигналів у спектрах ^{13}C ЯМР сполук **H**, **J** та **L**? Зйомка спектрів проходила за підвищеної температури – вважайте переходи між конформаціями швидкими за шкалою часу ЯМР.

H – два

J – чотири

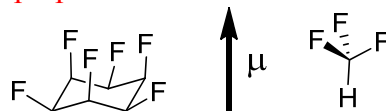
L – один

7.8. Зобразіть механізм утворення **D**.



7.9. Для молекули **L** було передбачено дуже високий дипольний момент – 6,2 D (для порівняння: дипольний момент флуороформу майже учетверо менше – 1,65 D) Чим це можна пояснити? Яким чином орієнтований вектор дипольного моменту для **L**?

Вважатимемо, що основний вклад у дипольний момент визначається диполем C–F. У випадку **L** всі ці дипольні моменти орієнтовані в один бік (три – аксіально, три, що орієнтовані екваторіально, компенсуються, лише підсилюючи аксіальну складову): Це й дає значення, що майже в чотири рази більше за таке для флуороформу.



7.10. На останній стадії сполука **L** насправді не є основним продуктом; окрім неї також утворюється **J**. Як можна пояснити утворення **J**?

Конкурентною атакою нуклеофілу (флуорид-аніону) на атом сульфуру сполуки **K**

Критерій оцінювання:

7.1. 0,4 бала

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 23

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

7.2. 4 бали

7.3. 0,4 бала

7.4. 0,6 бала

7.5. 0,9 бала

7.6. 0,8 бала

7.7. 0,9 бала

7.8. 0,9 бала

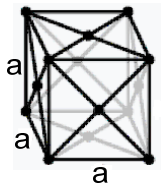
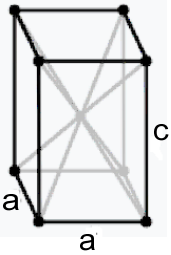
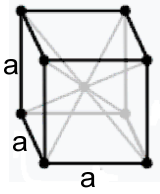
7.9. 0,7 бала

7.10. 0,4 бала

Завдання 8. Штучний елемент.

Плутоній - перший елемент, отриманий в значних кількостях синтетичним шляхом. Він був відкритий у кінці 1940 р у Каліфорнійському університеті. Перший отриманий ізотоп цього елемента - ^{238}Pu спочатку здавався безперспективним. Однак він виявився схильним до альфа-розпаду з випусканням альфа-частинок з великою енергією, завдяки чому зараз його використовують в радіоізотопних джерелах енергії. Такі джерела можуть виробляти електроенергію впродовж десятків років.

Металічний плутоній має 7 аллотропних модифікацій. Його фізичні властивості сильно залежать від знаходження в певній модифікації. Так, наприклад, щільність твердого металу змінюється від $19,8 \text{ г/см}^3$ до $15,9 \text{ г/см}^3$. Нижче в таблиці наведені характеристики кристалічної ґратки деяких модифікацій для ізоотпу ^{238}Pu .

Модифікація	Тип кристалічної ґратки	Параметри ґратки	Густина, г/см^3
δ	Кубічна гранецентрована	 $a = 4,63 \text{ \AA}$	15,92
δ'	Тетрагональна об'ємцентрована	 $a = 3,34 \text{ \AA}$ $c = ?$	16,00
ϵ	Кубічна об'ємцентрована	 $a = ?$?

8.1. Розрахуйте атомну масу ізоотпу ^{238}Pu .

Атомну масу розрахуємо з даних для δ -модифікації

$$Ar = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{n}, \quad n = 4$$

$$Ar = \frac{15,92 \cdot (4,63 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4} = 237,8$$

^{238}Pu - ^{238}Pu

8.2. Визначте параметр ґратки c для δ' модифікації та атомний радіус плутонію (з даних для δ -модифікації).

Порахуємо об'єм комірки δ' -модифікації

$$V = \frac{Ar \cdot n}{\rho \cdot N_A}, \quad n = 2$$

$$V = 9,884 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3, \text{ тепер знайдемо } c$$

$$c = \frac{V}{a^2} = 4,43 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 4,43 \text{ \AA}.$$

Атомний радіус знайдемо з даних для δ -модифікації за формулою:

$$r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = 1,64 \text{ \AA}$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 25

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

8.3. Розрахуйте параметр ґратки a та густину для ϵ модифікації.

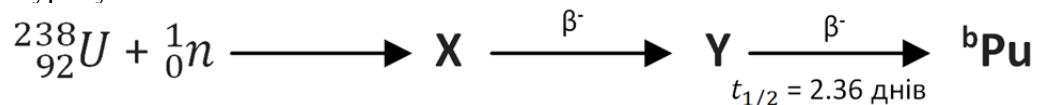
Знаючи атомний радіус порахуємо параметр a

$$a = \frac{4 \cdot r}{\sqrt{3}} = 3,79 \text{ \AA}$$

Тепер знайдемо густину

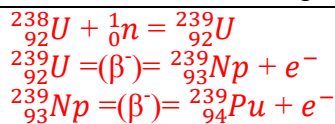
$$\rho = \frac{Ar \cdot n}{V \cdot N_A} = 14,5 \text{ г/см}^3$$

Оскільки в природі плутоній зустрічається тільки у слідових кількостях в уранових рудах ($\sim 10^{-10}\%$), то його отримання в необхідних кількостях можливе тільки у ядерних реакторах. Інший дуже важливий ізотоп плутонію (${}^b\text{Pu}$) широко використовується у атомній енергетиці та при створенні ядерної зброї. Його отримують за наведеною нижче схемою з урану 238.



При захваті нейтрону атом урану 238 перетворюється на атом X з якого після двох реакцій бета-розпаду утворюється ізотоп ${}^b\text{Pu}$.

8.4. Запишіть ядерні реакції та визначте атомну масу ізотопу ${}^b\text{Pu}$.



8.5. Розрахуйте період напіврозпаду для X, якщо за годину з 200 г X утворюється 166 г Y.

Усі рівняння радіоактивного розпаду мають перший порядок, тому

$$\ln 200 = \ln(200 - 166) + k \cdot 60, \text{ звідки } k = 0,0295 \text{ хв}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 23,47 \text{ хв}$$

Для послідовних реакцій, наприклад:



Залежності концентрацій речовин від часу, при певній початковій концентрації A та нульових початкових B і C будуть мати наступний вигляд:

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t} \\ [B] = [A]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ [C] = [A]_0 - [A] - [B] \end{cases}$$

8.6. Розрахуйте який відсоток ${}^b\text{Pu}$ утвориться з деякої маси X через 2,36 днів?

Розрахуємо константу швидкості для розпаду Y

$$k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 2,04 \cdot 10^{-4}$$

Порахуємо [X] і [Y] при $[X]_0 = 100\%$, $t = 3398,4 \text{ хв}$

$$[X] = 100 \cdot e^{-0,0295 \cdot 3398,4} = 2,89 \cdot 10^{-42} \%$$

$$[Y] = 100 \cdot \frac{0,0295}{2,04 \cdot 10^{-4} - 0,0295} \cdot (e^{-0,0295 \cdot 3398,4} - e^{-2,04 \cdot 10^{-4} \cdot 3398,4}) = 50,34 \%$$

Знайдемо $[{}^{239}_{94}\text{Pu}]$

$$[{}^{239}_{94}\text{Pu}] = 100 - 50,34 = 49,64\%$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 26
11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Критерій оцінювання:

8.1. 1 бал

8.2. 2 бали (2 розрахунки по 1 балу)

8.3. 2 бала (2 розрахунки по 1 балу)

8.4. 1,5 бали (3 реакції по 0,5 бала)

8.5. 1,5 бала

8.6. 2 бали (1 бал – якщо зроблено наближення для уникнення громіздких розрахунків за наведеною формулою і відповідь становить 50%)

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 27

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Завдання 9. Аналіз добрива.

Карбамід-аміачна суміш (КАС) – висококонцентроване рідке добриво, його основні компоненти – амоній нітрат та карбамід. Також в КАС можуть міститися вільний амоніак та амоній сульфат. КАС містить Нітроген у трьох різних формах: амонійній, нітратній та карбамідній. Тому його внесення у ґрунт зумовлює пролонговане підживлення рослин цим елементом.

На аналіз у лабораторію поступила проба КАС, густина якої при 25°C складає 1,300 г/см³. В ході аналізу проби використовували такі реактиви:

1. Спиртові розчини індикаторів:

Метилловий червоний, 0,2%

Фенолфталеїн, 0,5%

Індикатор №1: 0,2% метилового червоного + 0,1% метиленового синього

Індикатор №2: 0,5% фенолфталеїну + 0,5% тимолфталеїну

2. Водний розчин формаліну нейтралізований (далі – «формалін»): до 25%-го водного формаліну додають декілька краплин розчину фенолфталеїну, потім 1 моль/л розчин NaOH до блідо-рожевого забарвлення, після чого – 1-2 краплини 0,05 моль/л розчину H₂SO₄ до знебарвлення.

З пробою проведені наступні досліді:

1. Наважку КАС масою 5,000 г розвели дистильованою водою та відтитрували розчином H₂SO₄ (0,1000 моль/л) за індикатором №1. Об'єм кислоти 20,60 мл.

2. У конічну колбу відібрали 20 мл формаліну, 2,000 г КАС, розвели дистильованою водою, додали декілька краплин індикатору №2 та відтитрували розчином NaOH (0,5000 моль/л). Об'єм лугу 21,10 мл.

3. У конічну колбу відібрали 1,500 г КАС, додали 5 мл дистильованої води та 5 мл концентрованої H₂SO₄. Прокип'ятили протягом 15 хвилин та охолодили. Додали декілька краплин розчину метилового червоного та нейтралізували розчин 5 моль/л NaOH. Долили 40 мл формаліну та декілька краплин індикатору №2. Відтитрували розчином NaOH (1,000 моль/л). Об'єм лугу 24,60 мл.

4. До проби КАС масою 0,5000 г додали 1,2 г порошкоподібного хрому та 7 мл концентрованої хлоридної кислоти. Прокип'ятили 5 хвилин, додали 20 мл концентрованої H₂SO₄ та прокип'ятили ще 15 хвилин. Суміш перенесли у колбу для перегонки, додали 100 мл 30%-го розчину NaOH та відігнали близько 70 мл рідини у колбу-прийомник, у яку вміщено 25,00 мл H₂SO₄ (0,2500 моль/л). Розчин у колбі-прийомнику відтитрували розчином NaOH (0,1000 моль/л) за індикатором №1. Об'єм лугу 18,10 мл.

9.1. Як змінюватиметься колір розчину у досліді 3 під час титрування.

Індикатор №1 - суміш метиленового синього, забарвлення якого у заданому діапазоні рН – синє, та метилового червоного (рН < 4,4 – червоний, рН = 5,4 – оранжевий, рН > 6,4 – жовтий). Отже, при рН= 3 індикатор №1 фіолетовий, при рН = 12 – зелений, перехід при рН = 5,4

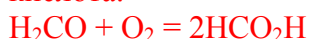
Індикатор №2 - суміш фенолфталеїну та тимолфталеїну. У кислому середовищі не забарвлений, у лужному – фіолетовий (малиновий + синій). Перехід при рН = 8,5 - 9 з безбарвного у малиновий, фіолетове забарвлення – ознака надлишку лугу.

Розчин у досліді №3 містить метилловий червоний, фенолфталеїн та тимолфталеїн. У кислому середовищі він червоний, забарвлення зумовлене кислотою формою метилового червоного. При рН = 6 – 8 – жовтий (основна форма метилового червоного). При рН більше 8,5-9 стає малиново-червоним (малиновий + жовтий) – це точка переходу. У лужному середовищі (перетитровано) – темно-фіолетовий (малиновий + фіолетовий + жовтий).

9.2. Чому перед аналізом КАС необхідно нейтралізувати формалін?

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

При зберіганні формаліну за рахунок окислення формальдегіду утворюється мурашина кислота.



Її нейтралізують, щоб не внести помилку в результати кислотно-основного титрування.

9.3. Для кожного досліду 1-4 окремо напишіть усі рівняння реакцій в іонній формі, що відбуваються.

Дослід 1:



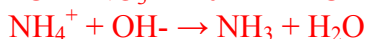
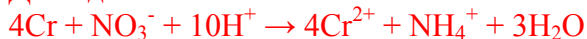
Дослід 2:



Дослід 3:



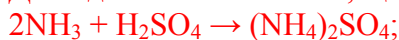
Дослід 4:



Усі інші рівняння, як у досліді 3.

9.4. Розрахуйте вміст у пробі КАС (у % мас.):

Дослід 1. Об'єм кислоти, що витратився, відповідає вільному амоніаку



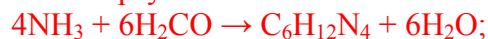
$$n(\text{NH}_3) = (2 \cdot 0,1) \text{ моль/л} \cdot 0,0206 \text{ л} = 0,00412 \text{ моль}$$

Для зручності подальших розрахунків всюди рахуємо вміст компонентів у молях на грам КАС (X).

$$X(\text{NH}_3) = 0,00412 \text{ моль} / 5 \text{ г} = 0,000824 \text{ моль/г}$$

$$\%(\text{NH}_3) = 0,000824 \text{ моль/г} \cdot 17,031 \text{ г/моль} \cdot 100\% = \mathbf{1,40 \%}$$

Дослід 2. Як вільний амоніак, так і йони амонію реагують з формаліном, утворюючи уротропін. Уротропін набагато слабша основа ($pK_a = 5$) у порівнянні з амоніаком ($pK_a = 9,24$), у точці кінця титрування ($pH = 9$) уротропін існуватиме у вигляді вільної основи. Отже кількість луку, що витратилася, еквівалентна кількості кислот ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), а вона в свою чергу – кількості іонів амонію.



Отже маємо,

$$n(\text{NH}_4^+) = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,0211 \text{ л} = 0,01055 \text{ моль}$$

$$X(\text{NH}_4^+) = 0,01055 \text{ моль} / 2 \text{ г} = 0,005275 \text{ моль/г}$$

$$\%(\text{NH}_4^+) = 0,005275 \text{ моль/г} \cdot 18,039 \text{ г/моль} \cdot 100\% = \mathbf{9,52 \%}$$

Дослід 3. При нагріванні з H_2SO_4 карбамід гідролізує.



Нейтралізація лугом надлишку кислоти за метиловим червоним призводить до розчину,

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

що містить суміш солей натрію та амонію.

Реакція іонів амонію з формальдегідом призводить до вивільнення зв'язаної з ними кислоти:



Маємо $n(\text{NH}_4^+)_{\text{заг}} = 1 \text{ моль/л} \cdot 0,0246 \text{ л} = 0,0246 \text{ моль}$

$X(\text{NH}_4^+)_{\text{заг}} = 0,0246 \text{ моль/1.500 г} = 0,0164 \text{ моль/г}$

Поява цих іонів зумовлена наявністю вільного амоніаку (п. 1), солей амонію (п. 2) та карбаміду.

Отже:

$X[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 0,5 \cdot [X(\text{NH}_4^+)_{\text{заг}} - X(\text{NH}_4^+) - X(\text{NH}_3)] = 0,5 \cdot [0,0164 - 0,005275 - 0,000824] = 0,00515 \text{ моль/г}$

$\%[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 0,00515 \cdot 60,056 \cdot 100 = \mathbf{30,93 \%}$

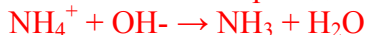
Дослід 4. За умов досліду металічний хром відновлює нітрат до іонів амонію:



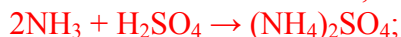
(надлишок хрому та соляна кислота, так, двовалентний!)

Далі при нагріванні з H_2SO_4 гідролізує карбамід (дослід 3).

Отже весь азот переведено у амонійну форму і далі при відгонці з лугом у амоніак.



Амоніак поглинається кислотою, зайва кислота відтитровується лугом



Кількість амоніаку, що відігнався, відповідає загальній кількості азоту у пробі

$n(\text{N})_{\text{заг}} = (2 \cdot 0,25) \text{ моль/л} \cdot 0,025 \text{ л} - 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,0181 \text{ л} = 0,01069 \text{ моль}$

$X(\text{N})_{\text{заг}} = 0,01069 \text{ моль/0,5 г} = 0,021379 \text{ моль/г}$

Загальний вміст азоту:

$\%[\text{N}] = 0,021379 \cdot 14,007 \cdot 100 = \mathbf{29,95 \%}$

Вміст нітрату амонію:

$X(\text{NH}_4\text{NO}_3) = X(\text{N})_{\text{заг}} - X(\text{NH}_4^+)_{\text{заг}} = 0,02138 - 0,0164 = 0,00498 \text{ моль/г}$

$\%[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,00498 \cdot 80,043 \cdot 100 = \mathbf{39,86 \%}$

Вміст $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

$X[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0,5 \cdot [X(\text{NH}_4^+) - X(\text{NH}_4\text{NO}_3)] = 0,5 \cdot [0,005275 - 0,00498] = 0,0001475 \text{ моль/г}$

$\%[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0,0001475 \cdot 132,134 \cdot 100 = \mathbf{1,95 \%}$

Вільного NH_3	
Іонів NH_4^+	
Карбаміду	
Амоній нітрату	
Загальний вміст Нітрогену	

9.5. Розрахуйте маси карбаміду, аміачної селітри та амоній сульфату, та об'єми 28,0%-го водного розчину амоніаку (густина $0,900 \text{ г/см}^3$) та води (густина $0,997 \text{ г/см}^3$), необхідні для приготування $60,0 \text{ м}^3$ залізничної цистерни такої КАС. Якщо вам не вдалось вирішити п.4, то для розрахунків у п.9.5. прийміть такі значення: $w((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 39,2\%$, $w(\text{NH}_3) = 0,923\%$, $w(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 20,4\%$, $w(\text{NH}_4^+) = 6,52\%$

Маса КАС 78 тон.

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: 24125 кг

NH_4NO_3 : 31091 кг

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1521 кг

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 30

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

NH_3 : 1092 кг тобто 3900 кг розчину, тобто 4333 л
Вода: $78000 - 24125 - 31091 - 1521 - 3900 = 17393$ кг
При 25°C густина води $0,9971 \text{ г/см}^3$, отже беремо 17413 л води.
Або для запропонованих в умові даних:
Маса КАС 78,0 тон
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$: 30600 кг
 NH_4NO_3 : 15900 кг
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 5500 кг
 NH_3 : 2570 кг = 2860 л
Вода: 23400 кг = 23500 л

карбамід	
аміачна селітра	
амоній сульфат	
28,0% водний розчин амоніаку	
вода	

Критерій оцінювання:

- 9.1. 1 бал
- 9.2. 0,5 бала
- 9.3. 2 бали
- 9.4. 5 балів
- 9.5. 1,5 бала

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 31

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

Завдання 10. pH розведених розчинів або баланс за зарядом не буде зайвим.

У відповіді наводьте число з 3 значущими цифрами. В усіх пунктах задачі коефіцієнтом активності можна знехтувати.

10.1. Для початку згадаємо pH досить концентрованих розчинів. Розрахуйте pH наступних розчинів (або розчинів, що утворились при змішуванні рівних об'ємів розчинів для п. **10.1.2** та **10.1.3**):

10.1.1. 0,100 М НА ($pK_a = 4,98$)

$$[H^+] = \sqrt{c K_a} \quad pH = 2,99$$

10.1.2. 0,200 М НА + 0,0600 М NaOH

Утвориться: 0,070 М НА + 0,0300 М NaA

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(NaA)}{c(HA)} = 4,61$$

10.1.3. 0,200 М НА + 0,400 М NaOH

Утвориться: 0,100 М NaA + 0,100 М NaOH

$pH = 13,0$ – сіль натрію не впливає на pH, адже в сильнолужному середовищі процесом $A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^-$ можна знехтувати (кислота НА за таких pH не знаходиться у протонізованому стані)

10.1.4. 0,100 М Na_2HB (Для кислоти H_3B : $pK_{a1} = 3,11$; $pK_{a2} = 6,88$; $pK_{a3} = 11,78$)

$$pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = 9,33$$

10.1.5. 0,500 М $NH_4HC_2O_4$ ($pK_a(NH_4^+) = 9,24$; $pK_{a1}(H_2C_2O_4) = 1,25$; $pK_{a2}(H_2C_2O_4) = 4,14$)

«Кислотні процеси»:



$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$ (проходить в значно більшому ступені, ніж дисоціація йону амонію – першим процесом при розрахунках можна знехтувати)

«Основні процеси»:



Якщо знехтувати процесом дисоціації йону амонію, то отримаємо таку ж формулу, як і для кислій солі:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 2,70 \text{ – дійсно, за таких pH йон аммоній повністю протонований та на pH не впливає.}$$

10.1.6. 0,100 М $(NH_4)_2C_2O_4$.

Для солей утворених слабкою кислотою і лугом формула аналогічна до pH кислій солі, але з додатковим доданком: $pH = \frac{pK_{a(1)} + pK_{a(2)} + \lg \frac{n}{m}}{2} = 6,54$ ($pK_{a(1)}$ – характеризує процес, що обумовлює утворення H^+ , $pK_{a(2)}$ - характеризує процес, що обумовлює поглинання H^+ , m – коефіцієнт при катіоні, n – при аніоні. Ця формула виводиться з аналогічних міркувань, як і для кислій солі.

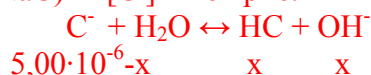
10.2. Розрахуйте pH розчину $1,00 \cdot 10^{-5}$ М HС ($pK_a = 9,10$)

Баланс за зарядом: $[H^+] = [C^-] + [OH^-] \approx K_a \cdot C / [H^+] + K_w / [H^+]$ (наближення, що частка дисоціації кислоти HС низька)

$$[H^+] = \sqrt{K_a c + K_w} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ М} \quad pH = 6,87 \quad \text{- не можна знехтувати дисоціацією води.}$$

10.3. До розчину у п.2 додали еквімолярну кількість $1,00 \cdot 10^{-5}$ М розчину NaOH. Яке значення pH встановилось тепер?

Утвориться розчин NaC – $c = 5,00 \cdot 10^{-6}$ М $pK_b = 4,90$. Наближення у даному випадку $c(NaC) = [C^-]$ – невірне.



11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad \text{при розв'язанні квадратного рівняння маємо: } x = 3,83 \cdot 10^{-6} \text{ М } pOH = 5,42$$

$$pH = 8,58$$

10.4. Яку кількість речовини NaOH (сухого, в нмоль) треба додати до 100 мл розчину у п.2, щоб значення pH встановилось на рівні 7,00.

$$\text{Баланс за зарядом: } [Na^+] + [H^+] = [C^-] + [OH^-] \Rightarrow [Na^+] = [C^-] \quad (\text{так як } [H^+] = [OH^-])$$

$$[C^-] = K_a[HC]/[H^+] \approx (K_a/[H^+]) \cdot c(HC) = 7,94 \cdot 10^{-8} \text{ М } n(NaOH) = 7,94 \text{ нмоль}$$

10.5. Серед наведених нижче розчинів оберіть той, 100 мл додавання якого до 100 мл розчину у п.2 призведе до найменшого змінення pH розчину:

- A) H₂O;
- B) 9,22 · 10⁻⁷ М HС;
- C) 2,51 · 10⁻⁶ М HD (pK_a = 8,50);
- D) 8,12 · 10⁻⁸ М NaOH;

C

10.6. Розрахуйте pH одержаного розчину з п.10.5.

Аналогічно пункту 2 для суміші кислот маємо (для яких частка дисоціації низька):

$$[H^+] = \sqrt{K_a(1)c(1) + K_a(2)c(2) + K_w} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ М } \quad pH = 6,87 \quad - \quad pH \text{ ніяк не зміниться (треба не забути врахувати розведення)}$$

Додавання усіх інших розчинів звісно призведе до змінення pH.

10.7. Буферні розчини характеризуються тим, що підтримують постійне значення pH, яке майже не змінюється при додаванні кислоти, луку чи при розведенні. Але при досить сильному розведенні pH все ж змінюється достатньо сильно. Знайдіть, на яку максимальну величину може змінитися pH буферного розчину NaE + HE (pK_a(HE) < 4) при розведенні у 2 рази.

$$\text{Баланс за зарядом: } [H^+] + [Na^+] = [E^-] = w(E^-) \cdot c(HE), \quad (c(HE) = [HE] + [E^-])$$

$$[H^+] = w(E^-) \cdot c(HE) - [Na^+]$$

w(E⁻) при розведенні зростає або майже дорівнює 1 (коли pH ≈ 5,5 і більше). Тобто більше розведення буде призводити до збільшення $\frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = 2$ – концентрації йонів натрію та сумарної концентрації усіх форм натрію зменшується в два рази, доля дисоціації дорівнює 1 (якщо доля дисоціації менше, то отримане значення буде менше за 2).

При концентраціях ще менше (коли знехтувати дисоціацією води не можна) додавання гідроксид йонів в рівняння вище призведе до зменшення співвідношення.

$$\text{Тоді } \max(\Delta pH = \lg\left(\frac{[H^+]_2}{[H^+]_1}\right)) = 0,301$$

10.8. Хай деякий буферний розчин було дуже сильно розведено до концентрацій 2,00 · 10⁻⁷ М NaE + 1,00 · 10⁻⁷ М HE. Знайдіть pH цього розчину.

За такого розведення кислоту з концентрацією 1,00 · 10⁻⁷ М і pK_a < 4 можна вважати сильною. (NaE впливати на pH не буде).

$$\text{Тоді з дисоціації води маємо: } x(x+10^{-7}) = 10^{-14} \quad x = 6,18 \cdot 10^{-8} \text{ М } \quad pOH = 7,21 \quad pH = 6,79$$

Буферна ємкість (β) для розчину, що складається зі слабкої кислоти та її солі з сильною основою може бути розрахований за наступною формулою:

$$\beta = 2,303 \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{c(HA+A^-)K_a[H^+]}{(K_a+[H^+])^2} \right), \quad \text{де } c(HA+A^-) \text{ – концентрація усіх форм кислоти (і протоненованої, і депротоненованої).}$$

II дистанційна Всеукраїнська хімічна олімпіада, 2021 33

11 клас, заочний тур, умови, відповіді та оцінювання

При додаванні малої кількості кислоти ΔpH може бути розраховане за формулою $\Delta pH = \frac{\Delta n}{\beta}$, де Δn – кількість моль доданої кислоти, поділене на об'єм розчину.

10.9. Покажіть, що для концентрованих буферних розчинів, для яких дійсною є формула для рН буферного розчину, буферна ємність не залежить від константи кислотності.

З константи рівноваги маємо: $[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$, підставляючи це рівняння замість $[H^+]$ у третьому доданку і після математичних спрощень отримаємо:

$$\beta = 2,303 \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{[A^-][HA]}{c(HA + A^-)} \right)$$

Для концентрованих розчинів видно, що можна знехтувати першими двома доданками. Крім цього, використовуючи умову $[A^-] = c(NaA)$ $[HA] = c(HA)$:

$$\beta = 2,303 \frac{c(NaA)c(HA)}{c(HA) + c(NaA)}$$

10.10. Розрахуйте буферну ємність для розчину 0,200 М NaA + 0,100М HA (рKa = 4,98). Розрахуйте, яку кількість речовини HCl (в молях) потрібно додати до 100 мл цього розчину, щоб змінити рН на 0,10. Розрахуйте це число двома методами: а) за допомогою буферної ємності; б) стандартної формули для розрахунку рН буферного розчину. Порівняйте результати.

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(NaA)}{c(HA)} = 5,28 \quad [H^+] = 5,25 \cdot 10^{-6} \text{ М} \quad K_a = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М} \quad c(HA) = 0,300 \text{ М}$$

$$\beta = 1,54 \cdot 10^{-1} \text{ М (це можна розрахувати без п.9)}$$

$$\text{а) } \Delta n = \beta \Delta pH = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ М} \quad n(\text{HCl}) = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\text{б) } 5,18 = 4,98 + \lg \frac{0,3-x}{x} \quad 1,585 = \frac{0,3-x}{x} \quad x = 0,1161 \text{ моль/л} \quad \Delta n = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

$$n(\text{HCl}) = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Отримані результати майже співпадають.

Критерій оцінювання:

10.1. 3 бали (кожен пп по 0,5 бала)

10.2. бал

10.3. 0,75 бала (0,25 бала якщо не враховане розбавлення)

10.4. 0,5 бала

10.5. 0,5 бала

10.6. 0,5 бала (відповідь перевіряється на підставі відповіді у п. 5)

10.7. 1 бал (0,5 бала – отримана відповідь в 2 рази менша за формулою для слабкої кислоти)

10.8. 0,75 бала

10.9. 1 бал

10.10. 1 бал (0,3 бала - буферна ємність, по 0,35 бала розрахунок необхідної кількості кислоти)