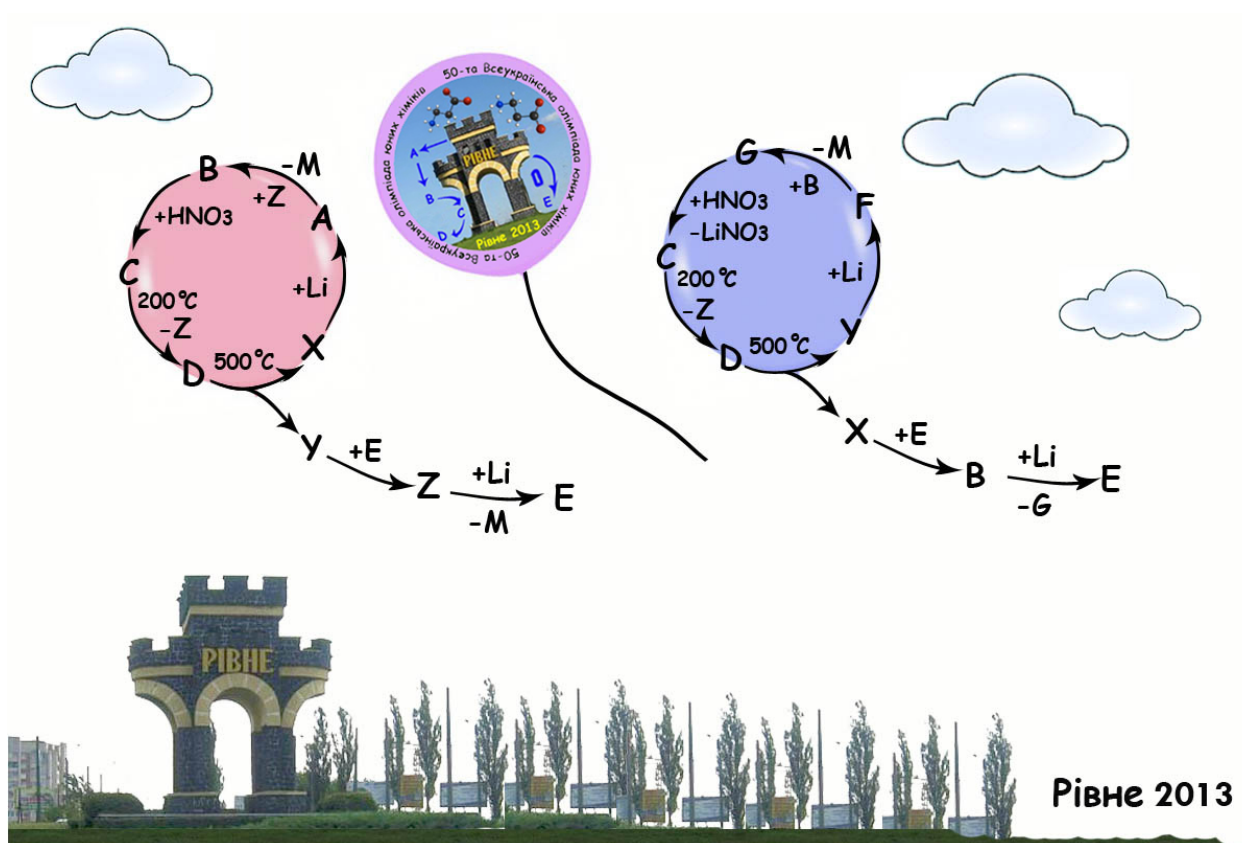




Завдання
теоретичних турів IV етапу

50-ї Всеукраїнської олімпіади з хімії



Голова журі
Заступник голови журі

Ю. В. Холін
К.С. Гавриленко

Куратори класів

О. Ю. Усенко
М.О. Колосов
С.В. Колотілов
К.С. Гавриленко

Експерт олімпіади
Координатор олімпіади, заступник
голови оргкомітету

І.В. Комаров
Г. І. Мальченко

**Комплект теоретичних завдань підготовлений
предметно-методичною комісією у складі: Холін Ю.,
Усенко О., Волочнюк Д., Гавриленко К., Жикол О.,
Колосов М., Колотілов С. на основі авторських задач,
ідей та пропозицій**

Сергія **Алексєєва**
Світлани **Вест**
Михайла **Виборного**
Дмитра **Волочнюка**
Костянтина **Гавриленка**
Олександра **Григоренка**
Ігоря **Довганя**
Вікторії **Дорофєєвої**
Тетяни **Друженко**
Олега **Жикол**
Євгена **Калініченка**
Дмитра **Кандаскалова**
Максима **Колосова**

Сергія **Колотілова**
Олександра **Корсуна**
Олександра **Ляпунова**
Євгена **Остапчука**
Павла **Попеля**
Сергія **Пуніна**
Дмитра **Радченка**
Руслана **Полуніна**
Антон **Ткаченка**
Наталії **Усенко**
Олександра **Усенка**
Юрія **Холіна**

© 2013 Предметно-методична
комісія 50-ї Всеукраїнської
олімпіади з хімії

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

*При розміщенні матеріалів на Web-сайтах обов'язковим є посилання на
джерело інформації. Передрук матеріалів без дозволу предметно-
методичної комісії олімпіади не дозволяється.*

**Теоретичні тури
50-ї Всеукраїнської
олімпіади з хімії**

Пам'ятка учаснику олімпіади

1. На розв'язання завдань відводиться 4 години. Час закінчення туру вказується на дошці. Затримка з припиненням роботи на 5 хвилин чи більше веде до скасування результатів туру.
2. Не розкріпляйте зшиті листи з умовами та полями для відповідей!
3. По закінченні туру **особисто** здайте заповнену довідку учасника та виданий вам комплект умов і листів відповідей **куратору класу**.
4. При виконанні завдань дозволяється користуватися лише ручкою і довідковими матеріалами, виданими організаторами. Дозволяється також користуватися власними олівцями, лінійками і непрограмованими калькуляторами. Користуватися шпаргалками, мобільними телефонами, додатковими довідковими матеріалами, консультуватися з будь-якими особами, окрім кураторів класів і чергових, **заборонено**.
5. З питаннями щодо правильного розуміння змісту завдань звертайтеся до куратора, якого до класу запросить черговий.
6. Всі результати повинні бути записаними лише у **відведених для цього полях**. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється. В якості чернетки ви можете використовувати зворотній бік листів або чистий папір. Якщо вам потрібно замінити зіпсований лист відповідей, звертайтеся до чергового.
7. Повно та аргументовано відповідайте на **питання, поставлені в умові задачі**. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються. Правильна відповідь, не підкріплена логічними аргументами чи розрахунками, оцінюється лише мінімальною кількістю балів.
8. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
9. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.

Довідкові матеріали

Стала Авогадро:	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	Рівняння стану ідеального газу:	$PV = nRT$
Універсальна газова стала:	$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $= 0,08205 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	Енергія фотона:	$E = hc / \lambda$
Стала Фарадея:	$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	Вільна енергія Гіббса:	$G = H - TS$
Стала Планка:	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E_{\text{комірки}}^0$ □ $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$	
Швидкість світла у вакуумі:	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	Кількість електрики:	$Q = I \cdot t$
Ноль за шкалою Цельсія:	273,15 K	Рівняння Арреніуса:	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25 °C
1 Н = 1 кг·м·с ⁻² 1 еВ = 1,602·10 ⁻¹⁹ Дж		Кількість електрики:	$Q = I \cdot t$
Заряд електрона:	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$	Рівняння Нернста	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\Pi(\text{Ox}_i)^{v_i}}{\Pi(\text{Red}_i)^{v_i}}$
Нормальні умови (н.у.):	температура 0°C, тиск 1 атм.	Закон Бера–Бугера–Ламберта	$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Стандартний тиск:	1 Бар = 10 ⁵ Па	Інтегральна форма рівняння Клапейрона-Клаузіуса	$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$
1 атм = 760 Торр = 1,01325·10 ⁵ Па		Ізобара хімічної реакції	$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
Об'єм сфери:	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$	Інтегральна форма ізобари реакції	$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$
Середня молярна маса повітря	29 г/моль		

Таблиця періодичної системи елементів

1																										2									
1 H 1.008		2																13		14		15		16		17		2 He 4.003							
3 Li 6.941		4 Be 9.012																5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18							
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.07		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.64		33 As 74.92		34 Se 78.96		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.96		43 Tc [98]		44 Ru 101.07		45 Rh 102.91		46 Pd 106.42		47 Ag 107.87		48 Cd 112.41		49 In 114.82		50 Sn 118.71		51 Sb 121.76		52 Te 127.60		53 I 126.90		54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91		56 Ba 137.33		57 La 138.91		58 Ce 140.91		59 Pr 140.91		60 Nd 144.24		61 Pm (145)		62 Sm 150.36		63 Eu 151.96		64 Gd 157.25		65 Tb 158.93		66 Dy 162.50		67 Ho 164.93		68 Er 167.26		69 Tm 168.93		70 Yb 173.05		71 Lu 174.97			
87 Fr (223)		88 Ra 226.0		89 Ac (227)		90 Th 232.04		91 Pa 231.04		92 U 238.03		93 Np 237.05		94 Pu (244)		95 Am (243)		96 Cm (247)		97 Bk (251)		98 Cf (254)		99 Es (257)		100 Fm (256)		101 Md (256)		102 No (254)		103 Lr (257)			

8 клас

І теоретичний тур

Задача 1. Періодичний закон



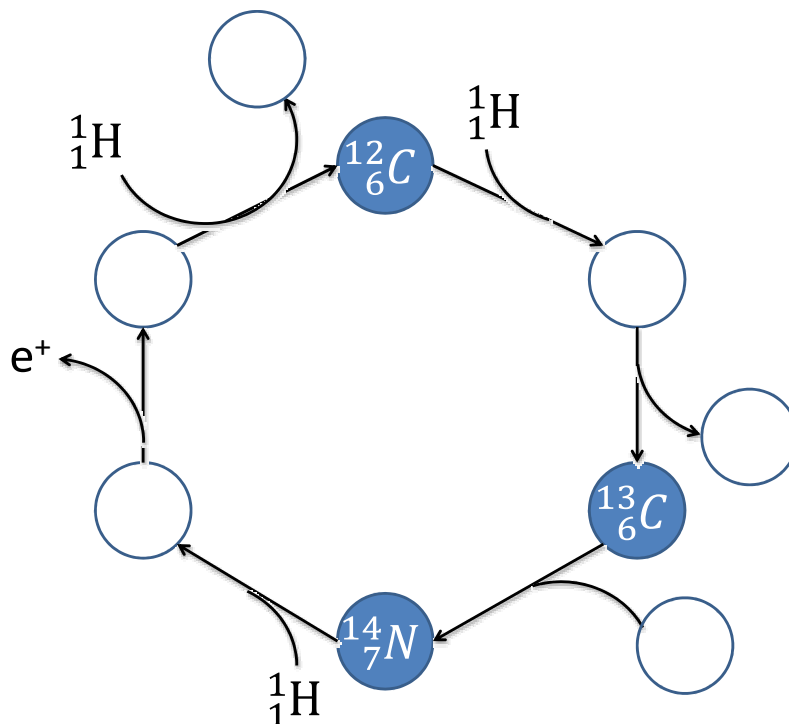
«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса»

Д.И. Менделеев (1871)

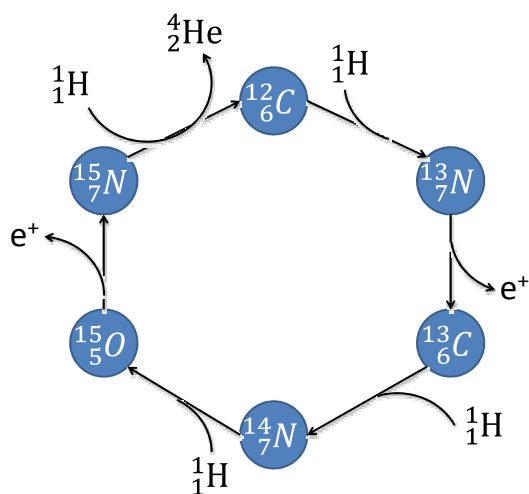
1. **Чим відрізняється** сучасне формулювання періодичного закону від того, яке дав йому Д. І. Менделєєв?
2. **Яка особливість** будови атомів зумовлює періодичну зміну їх властивостей?
3. **Які елементи** 15-ї групи (довгий варіант періодичної системи) є найбільш подібними? Розгляньте хімічну поведінку їх простих речовин, вищих оксидів та гідрооксидів, **наведіть** відповідні **рівняння** хімічних реакцій.
4. Відомі випадки подібності сполук елементів не лише однієї групи, а й одного періоду. **Наведіть** два окремі **приклади** подібних сполук трьох елементів, що розміщені в сусідніх клітинках одного періоду. Склад сполук має відповідати одній загальній формулі. **Доведіть** схожість сполук за хімічними властивостями, навівши рівняння хімічних реакцій.

Задача 2. Каталіз на Сонці

Наразі вважають, що основним джерелом енергії Сонця є термоядерна реакція перетворення Гідрогену на Гелій. Але близько 10% енергії виробляється в такому циклі ядерних перетворень:



1. **Заповніть пропуски** в наведеному циклі.



2. **Чому** цю послідовність перетворень вважають каталітичною?
3. **Запишіть сумарне рівняння** ядерної реакції, яка відбувається в цьому циклі?
4. **Розрахуйте енергетичний вихід** цього циклу.

Для довідки: маса протону $m_p = 1,0073$ а.о.м., маса нейтрону $m_n = 1,0087$ а.о.м., маса ядра гелію $m_{\text{He}} = 4,0026$ а.о.м., $1 \text{ а.о.м} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, рівняння Ейнштейна: $E = mc^2$.

Задача 3. Тільки солі!

Речовина **А** ($w(\text{O}) = 55,64\%$), що є основним компонентом відомого добрива, за різних температур, послідовно відщеплюючи воду, здатна розкладатися з утворенням різних продуктів. При нагріванні до 140°C утворюється речовина **Б** ($w(\text{O}) = 52,82\%$),

якщо розклад проводити при 170 °С, то можна отримати сполуку **В** ($w(O) = 51,77\%$), а нагрівання до 200 °С призводить до утворення речовини **Г** ($w(O) = 49,48\%$). Якщо ж до розчину речовини **А** додати розчин, що містить стехіометричну кількість аргентум нітрату, то утвориться жовтий осад **Д** ($w(Ag) = 77,31\%$), а в розчині залишиться деяка кислота та сіль **Є**, яка також є відомим добривом.

1. **Розшифруйте речовини**, якщо відомо, що всі вони є солями, а речовини **А**, **Б**, **В** і **Г** мають однаковий якісний склад.
2. **Запишіть** рівняння реакцій про які йдеться в умові.
3. **Зобразіть структурні формули** кислот, що відповідають зашифрованим солям.
Вкажіть тип гібридизації орбіталей атомів кислотоутворюючого елементу.

Задача 4. Добрива

ВАТ «РІВНЕАЗОТ» – одне з найбільших хімічних підприємств України. Воно входить до складу холдингу **OSTCHEM**. На сайті компанії є інформація щодо продукції, яка виробляється на цьому виробництві:

Продукція	Назва	Основні показники	Отримання (сировина)	Форма випуску	Застосування
А	Селітра аміачна	35,0 % N	С+Е або Д+Е	Білі гранули	Добриво, вибухівка
В	Селітра вапняково-аміачна	25,3 % N, 8,4% CaO, 6,0% MgO	А+доломіт	Сірі гранули	Добриво
С	Аміак рідкий	82,2 % N		Рідина	Сировина в хімпромі, хладагент
Д	Аміак водний	20,5 % N	С+вода	Рідина	Добриво, Лікарський засіб
Е	Кислота азотна Неконцентрована	12,7 % N		Рідина	Сировина в хімпромі

1. **Визначте** склад продукції, яка виробляється на **ВАТ «РІВНЕАЗОТ»** (пам'ятайте, що це можуть бути як індивідуальні речовини, так і їх суміші).
Заповніть пропуски у таблиці.

2. **Розрахуйте** масову концентрацію розчинів сполук **D** та **E**.
3. **Наведіть** рівняння реакцій, на яких побудована технологічна схема отримання продуктів **A**, **C**, **E**, якщо вихідними речовинами для їх отримання є вода, повітря та метан CH_4 .
4. **Визначте** хімічну формулу доломіту, якщо загальний вміст карбонатів в **B** 27,6% (за масою). Яку роль відіграє «доломітова компонента» в **B**?
5. **Розрахуйте** вихід реакції синтезу сполуки **C**, якщо її вміст в рівноважній суміші 20%*мол*, а для синтезу використовується стехіометрична суміш вихідних речовин.

Задача 5. Блакитний мінерал.

У наш час ми звикли до того, що фарби бувають будь-якого кольору. Але у давнину при приготуванні фарб певного кольору виникали великі проблеми. Найціннішим кольором фарб вважався блакитний. Його було досить важко дістати. Наприклад, у Древньому Єгипті для надання фарбам цього кольору використовувався мінерал, що й набув відповідну назву – *Єгипетський блакитний* ($w(\text{Si})=29,88\%$, $w(\text{O})=42,56\%$). Сліди цього мінералу знайшли навіть на короні цариці Нефертіті. А в іншій частині світу в якості пігменту використовували мінерал з сучасною назвою *Китайський блакитний* ($w(\text{Si})=23,74\%$, $w(\text{O})=33,81\%$). Ним була прикрашена відома археологічна пам'ятка Китаю – Теракотова Армія.

1. **Встановіть формули** цих двох пігментів, якщо відомо, що вони мають однаковий стехіометричний склад, містять по чотири елементи, причому три елементи спільні, а відмінні елементи знаходяться в одній групі періодичної системи. Також відомо, що два елементи у кожному мінералі мають однаковий ступінь окиснення та їх мольне співвідношення у обох мінералах дорівнює 1:1.
2. Пігмент *Китайський пурпурний* має ідентичний якісний склад зі своїм блакитним аналогом, але вміст Si складає 15,91%. **Встановіть його формулу**.
3. **Запишіть рівняння** взаємодії розчину фтороводневої кислоти з цими мінералами.
4. **Наведіть приклади** двох сполук, які використовувались у якості пігментів для виготовлення блакитних фарб останні декілька століть.

Задача 6. Акваріум

Сергійко був знатним акваріумістом!! Але він не був хіміком(((.

Одного разу йому потрібно було зробити розчин мікроелементів для акваріумних рослин. Пошукавши в інтернеті, він знайшов такі дані:



Елемент	Fe	Mn	Zn	Cu	Mo	B
Концентрація, мг/л	5,0	1,75	0,15	0,075	0,075	0,3

На ринку він купив реактиви, які містили необхідні елементи: FeS , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KMnO_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, ZnF_2 , ZnSO_4 , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MoS_2 .

1. **Допоможіть** Сергійку обрати необхідні реактиви для приготування розчину. **Обґрунтуйте** свій вибір та **розрахуйте** відповідні маси обраних вами сполук, якщо акваріум містить 100 л води (зміною об'єму при розчиненні знехтуйте).
2. **Запишіть рівняння реакцій** взаємодії сполук, які Сергійко знайшов на ринку, з розчином хлоридної кислоти та розчином гідроксиду натрію.

II теоретичний тур

Задача 1. Стародавня мова

Пограємо в таку гру: в наведеній латинській фразі змішуємо літери, а потім складаємо з них позначення хімічних елементів таким чином, щоб всі літери були задіяні. Велику та малу літери розрізняти не будемо. Приміром: "*Veni, vidi, vici*"; розсіпані літери збираємо в такі символи елементів: Ne, Cd, V (3 шт), I (5 шт). Отже, є два таких вислови: а) "*Errare humanum est*" б) "*Per aspera ad astrum*".

1. Для кожного з них окремо **складіть із літер символи** якомога більшої кількості різних хімічних елементів (всі літери мають бути задіяні).

<i>"Errare humanum est"</i>	<i>"Per aspera ad astrum"</i>
-----------------------------	-------------------------------

2. **Оберіть** з вашого переліку елементів найбільш електронегативний і найменш електронегативний (інертні гази не враховуйте), та запишіть їх електронні формули.

	Елемент	Електронна формула
Найменш електронегативний:		
Найбільш електронегативний:		

3. Для кожного елемента з п.1 **визначте**, чи є він металом, і **запишіть одне рівняння реакції** за участі будь-яких речовин, що містять цей елемент. Якщо хімічні властивості саме цього елемента вам невідомі, візьміть для реакції його аналог, обґрунтувавши заміну.
4. Що вам відомо про латинську мову? Спробуйте навести переклад всіх трьох згаданих в умові афоризмів, якщо всі вони певною мірою стосуються наших змагань.

<i>"Veni, vidi, vici"</i> –
<i>"Errare humanum est"</i> –
<i>"Per aspera ad astrum"</i> –

Задача 2. Небезпечна сіль

У серпні 2009 року співробітників однієї з лабораторій Гарвардського університету було госпіталізовано у місцевій клініці. Проведені дослідження показали, що причиною цього стало отруєння бінарною речовиною **A**. Вам пропонується встановити формулу солі **A**, користуючись описаними нижче хімічними перетвореннями.

До речовини **A** додали стехіометричну кількість концентрованої хлоридної кислоти за наявності каталізатора. В результаті реакції утворилося чотири продукти в

еквімолярному співвідношенні: дві солі (**Б** та **В**) та два гази (**Г** та **Д**), що є простими речовинами. Молекула газу **Г** містить більше електронів, ніж молекула **Д**. Суміш газів **Г** та **Д** масою 10 г зібрали у посудину об'ємом 2 л. За температури 27 °С тиск в посудині склав 251939 Па. Реакційну суміш, випарували при 150 °С і в сухому залишку отримали білий кристалічний порошок. Якщо цей порошок нагріти до 350 °С то в залишку можна виявити лише сіль **Б** ($w(\text{Cl}) = 60,66 \%$). При цьому втрата маси складає 47,79 %.

4. **Визначте формули** зашифрованих речовин. **Запишіть рівняння** взаємодії солі **А** з хлоридною кислотою.
5. **Зобразіть** будову аніону солі **А** (вказіть всі резонансні форми, якщо вони є).
6. **Обчисліть густину** суміші газів **Г** та **Д** за нормальних умов.
7. Суміш газів **Г** та **Д** пропустили крізь розчин КОН при 80 °С. **Наведіть** рівняння реакцій, що при цьому відбулися.

Задача 3. Прості питання

1. **Які** з перелічених нижче явищ є хімічними?

Явище	Тип
а) нагрівання двох тіл при їх взаємному терті	
б) ферментація чайного листа	
в) утворення іскор в запальничках з кременем	
г) утворення туману	
д) скисання молока	
е) розрядження акумулятора	
є) осадження накипу в чайнику	
ж) виробництво спиртових настоянок	

2. **Запишіть** формули натрій ортофосфату, магній фосфіду, калій пірофосфату та **вказіть** ступені окиснення Фосфору в цих сполуках.
3. **Скільки атомів Оксигену** міститься в 120 г водного розчину з масовою часткою KNO_3 5,0%?
4. **Розрахуйте масову частку** Стронцію в сполуці $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_8$, де $x = 0,022$.

Задача 4. Корисні речовини

Речовина **А** може бути отримана шляхом спікання еквімолярної кількості 2-х простих речовин **Б** та **В**. Взаємодія 4 г **А** з еквівалентною кількістю хлору в автоклаві об'ємом 1 л при 1000 °С призводить до утворення суміші 2-х газуватих речовин **Г** та **Д**, які є рідинами за н.у. Перемішування цієї суміші з теплою водою дає осад речовини **Є** та дві рідкі фази: речовину **Д** та розчин кислоти **Ж**. Якщо взаємодію **А** з хлором проводити при 100 °С, то утворюється проста речовина **В** чорного кольору та рідина **Г** (н.у.). Осад **Є** після прожарювання утворює оксид **З**, який при прожарюванні з надлишком **В** також утворює **А** та газоподібну за н.у. сполуку **І**. Окиснення **І** киснем призводить до утворення газу **К** (н.у.), який також виділяється при стопленні **А** з розрахованою кількістю луку на повітрі.

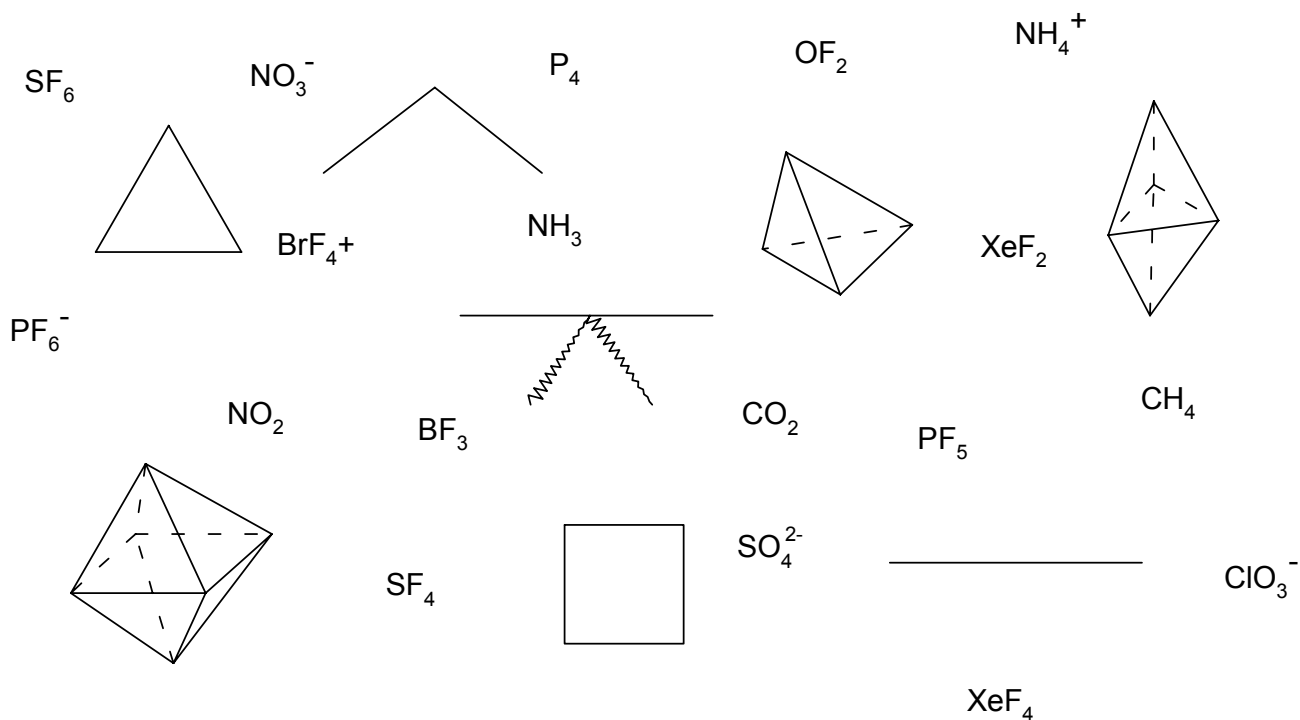
1. Розшифруйте речовини, які було зашифровано в умові завдання, якщо маси продуктів взаємодії однакової кількості **А** з хлором при 100 і 1000 °С співвідносяться як 1:1,78, а **Б** та **В** в сполуках **Г** та **Д** мають однаковий ступінь окиснення.
2. Запишіть рівняння реакцій про які йдеться в умові.
3. Де знаходять використання в промисловості всі ці сполуки.

А	
Б	
В	
Г	
Д	
Є	
Ж	
З	
І	
К	

4. Розрахуйте тиск у автоклаві після взаємодії **А** з хлором при 1000 °С.

Задача 5. Пограємо!

На малюнку зображено декілька геометричних фігур, а також ряд молекул та йонів.



1. **З'єднайте попарно** кожну фігуру з частинкою, форми яких найбільш близькі між собою.
2. **Позначте зірочкою** некінцеві атоми цих частинок.
3. **Вкажіть гібридизацію** некінцевих атомів часток, зображених на рисунку, а також **порядок зв'язку** (на частинку) в них.

Сполука	Гібридизація	Порядок зв'язку	Сполука	Гібридизація	Порядок зв'язку
PF_6^-					4
NO_2					6
NH_3					3
SF_6					2
NH_4^+					2
PF_5					4
XeF_4					5

SF ₄					4
CO ₂					6

Задача 6. Загадкові солі

При розчиненні 8,4 г невідомого металу **X** у розведений хлоридній кислоті отримали 19,07 г солі **A**. Така ж сама на важка цього металу повністю прореагувала з 5.05 л газоподібного хлору з утворенням солі **Б**. Нарешті, при окисненні третьої наважки дрібнодисперсного металу **X** тієї ж маси на повітрі утворилася сполука **В**, яка при розчиненні у розведений хлоридній кислоті дала 22,64 г суміші солей **A** та **Б**.

1. **Визначить** невідомий метал **X** та сполуки **A**, **Б** і **В**. Відповідь підтвердить розрахунками (*вважайте, що $M(Cl) = 35,5$ г/моль*).
2. **Наведіть** рівняння усіх згаданих перетворень.
3. Де знаходять **використання** сполуки **Б** та **В**?

9 клас

І теоретичний тур

Задача 1. Комірка

Елемент **X** утворює прості речовини **A** та **B**. Густина **A** – 3,51 г/см³, елементарна комірка кристалічної ґратки **A** – кубічна, довжина ребра кубу $a = 3,576 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), в кожній комірни міститься 8 атомів **X**.

У випадку **B** об'єм комірки становить $35,32 \text{ \AA}^3$, а в структурі **B** одна елементарна комірка містить 4 атоми.

1. Встановіть елемент **X**.
2. Розрахуйте густину **B**.
3. При згорянні в кисні 1 моля **X** у вигляді **A** виділяється 395,34 кДж тепла, у вигляді **B** – 393,51 кДж. Визначте теплоту перетворення **A** в **B**.
4. Згідно з принципом Ле-Шательє визначте, як зсувається рівновага взаємоперетворення **A** та **B** при зміні тиску та температури.

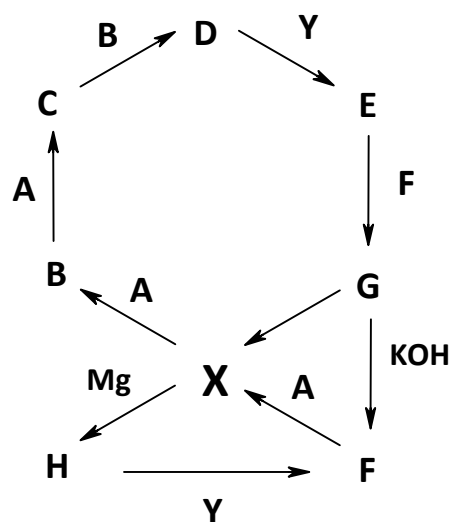
5. Які назви мають прості речовини **A** і **B**?

Задача 2.

Перетворення по колу

На схемі зашифровано хімічні перетворення неорганічних сполук. Відомо, що **X** – найпоширеніший газ у земній атмосфері, а **Y** – найпоширеніша рідина на планеті, а сполука **G** містить 50% кисню.

1. Встановіть невідомі речовини і запишіть рівняння усіх реакцій, представлених на схемі.



X =	Y =	A =	B =	C =	D =	E =	F =	G =	H =

2. Яку будову мають молекули сполук **B**, **C**, **F**, **Y**? Вкажіть гібридизацію центральних атомів (для сполук, в молекулі яких більше 2 атомів).

B – лінійна (NO)

C – кутова (NO_2 ; N – sp^2)

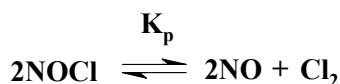
F – тетраедр (NH_3 ; N – sp^3)

Y – кутова (H_2O ; O – sp^3)

3. Які існують сполуки, що складаються з таких самих елементів, як і **B**? Запропонуйте по 1 методу, що можуть бути використані для отримання кожної з цих сполук в лабораторії.

Задача 3. Рівновага NOCl

У системі, що містить NOCl , швидко встановлюється рівновага між трьома компонентами:



Відомі термодинамічні параметри сполук:

	NOCl	NO	Cl ₂
S^{298} , Дж/(моль·К)	264	211	223
ΔH^{298} , кДж/моль	53	91	0

1. Розрахуйте ΔH^{298} , ΔS^{298} для даної реакції.
2. Як впливатиме на напрямок проходження реакції а) збільшення тиску, б) зменшення температури?
3. Запишіть вираз для розрахунку K_p даної реакції.
4. Розрахуйте значення ΔG та K_p при 298 К та 475 К.
5. Встановіть вміст кожного з компонентів при 298 К та загальному тиску 1 атм в системі, утвореній внаслідок нагрівання чистого NOCl у замкнутому контейнері.

Задача 4. Активна сполука

Проста речовина **A** енергійно взаємодіє з безбарвним газом **B** з утворенням білої кристалічної сполуки **C**, яка активно взаємодіє з водою з утворенням сполуки **D**. До утвореного розчину додали розраховану кількість луку, серед ефектів було помітно лише розігрівання розчину. Додавання аргентум нітрату до утвореного розчину призводить до випадення жовтого осаду **E**. Обережне нагрівання суміші **A** та **C** при 50 °С призводить до утворення **F** ($\omega_A=56,36\%$). При обробці **F** газом **G** (який утворюється при пропусканні електричного розряду через газ **B**) утворюється речовина **H**, яка при зберіганні поступово втрачає 31,07% своєї маси, перетворюючись на сполуку **C**.

1. Встановіть формули сполук **A – G**, якщо відомо, що $M_C = 8,875M_B$.
2. Запишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Яку структуру мають **C, F, H**? Наведіть графічні формули.
4. Як реагуватиме **C** з такими сполуками: NaOH, HNO₃, Na₃PO₄ ?

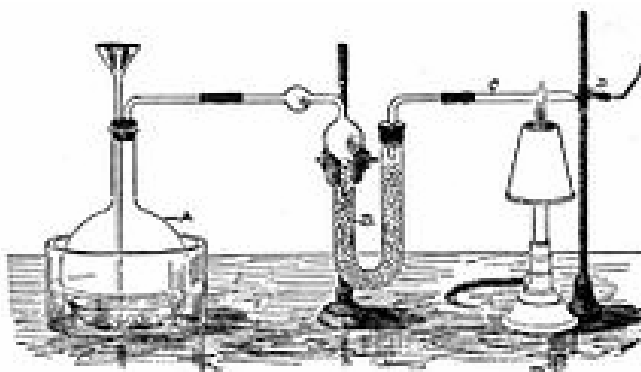
Задача 5. Агата Крісті

*Странная всё-таки вещь — интуиция,
и отмахнуться от неё нельзя, и объяснить невозможно.
Агата Кристи*

В автобіографії Агати Крісті зустрічаються її спогади про роботу в госпіталі і про те, як вона для цього вивчала хімію та фармацевтику:

«Айлин взялась обучать меня фармацевтическому делу, но, по правде говоря, она обладала избыточными для такой ученицы, как я, знаниями. Она начала не с практики, а с теории. Ни с того ни с сего с головой окунула меня в Периодическую систему элементов и витиеватые формулы производных смолы, чем привела в полное замешательство. Я, однако, выстояла, усвоила простейшие факты и, за чашкой кофе овладевая тестом на содержание, быстро двигалась вперед»

Далі описано виконання відомої проби на наявність елемента **X**. Агата помістила в пробірку з соляною кислотою оксид елемента **X**, потім до цієї суміші додала металічний цинк. Додавання невеликої кількості купрум сульфату пришвидшило процес. Візуально спостерігається виділення газу (бінарний), який при проходженні через розігріту скляну трубку, розкладаючись, утворює дзеркальну поверхню.



Метал **Y** (сусід **X** зліва по періоду) дає аналогічну реакцію з утворенням дзеркала, але його дзеркало нерозчинне в аміачному розчині пероксиду водню.

Агата визначила зважуванням трубок, що, якщо провести аналогічний дослід з оксидом **Y** однакової еквівалентної кількості, то маса дзеркала у випадку оксиду **X** буде більшою в 1,3698 разів. Вважайте, що реакція проходить кількісно.

1. Визначте, який саме аналіз проводила Агата, якщо відомо, що ця проба неодноразово допомагала герою її романів Еркюлю Пуаро викрити зловмисників.
2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.
3. Як ви вважаєте, чому купрум сульфат пришвидшує реакцію, як згадано в умові?
4. Чи можна замість соляної кислоти використовувати нітратну кислоту?

5. Наведіть просторову будову молекул газів, які утворюються в процесі проведення цієї якісної реакції, та вкажіть тип гібридизації для некінцевих атомів.

Задача 6. Суміш

Повне розчинення 2,00 г твердої суміші двох простих речовин у 65,16 мл розчину концентрованої сірчаної кислоти призводить до утворення лише суміші двох газів об'ємом 6,72 л (н.у.) (об'ємне співвідношення 1:4, розчиненням газів знехтуйте). Для повної нейтралізації надлишку кислоти потрібно 400 мл 2 М розчину гідроксиду натрію.

1. Визначте якісний та кількісний склад вихідної суміші.
2. Розрахуйте pH 2 М розчину гідроксиду натрію.
3. Визначте масову концентрацію кінцевого розчину.

II теоретичний тур

Задача 1. Добуток розчинності

Розчинність сполук типу A_nB_m звичайно характеризують значеннями добутку розчинності (ДР), який визначається як $ДР = [A]^n[B]^m$ (дужки $[A]$, $[B]$ позначають рівноважні концентрації іонів A і B , відповідно) і є константою для певного розчинника за певної температури. Іншими словами, щойно значення $[A]^n[B]^m$ перевищить ДР, починається утворення осаду A_nB_m . Але часто розчинність також характеризують ваговою концентрацією насиченого розчину (яку позначають s).

1. Яка сполука краще розчиняється у воді – Hg_2Cl_2 чи AgI , якщо $ДР(Hg_2Cl_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$, $ДР(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$? Відповідь аргументуйте відповідними значеннями s .
2. До 100 мл насиченого розчину AgI додали 1 мг твердого NaI . Якою буде концентрація AgI (в моль/л) в утвореному розчині після встановлення рівноваги? Утворенням комплексних сполук знехтуйте.
3. До 100 мл насиченого розчину AgI одночасно додали 1 мг твердого NaI і 1 мг твердого $AgNO_3$. Якою буде концентрація AgI (в моль/л) в утвореному розчині після встановлення рівноваги? Утворенням комплексних сполук знехтуйте.
4. Чому розчинність Hg_2Cl_2 в водному розчині $HgCl_2$ більша, ніж у воді?

Задача 2. Кубан

Кубан (C_8H_8) – вуглеводень з найбільшою густиною ($1,29 \text{ г/см}^3$ при 20°C). При спалюванні 1 дм^3 кубану виділяється теплоти в 1,58 разів більше, ніж при спалюванні такого ж об'єму стиролу (C_8H_8 , густина $0,909 \text{ г/см}^3$), у 1,80 рази більше, ніж при спалюванні 1 дм^3 октану (густина $0,703 \text{ г/см}^3$), та в 6,06 рази більше, ніж при спалюванні 1 дм^3 рідкого водню (густина $0,070 \text{ г/см}^3$).

Ентальпії утворення ($\Delta_f H$) CO_2 та C_8H_{18} дорівнюють $-393,9 \text{ кДж/моль}$ та $-250,0 \text{ кДж/моль}$, відповідно.

1. Розрахуйте кількість теплоти, що виділяється при згорянні 1 дм^3 рідкого водню.
2. Розрахуйте ентальпії згоряння ($\Delta_c H$) та ентальпії утворення ($\Delta_f H$) кубану та стиролу в кДж/моль .
3. Поясніть, чому відрізняються ентальпії утворення кубану та стиролу.

Задача 3. Невідомий газ

$2,97 \text{ г}$ газу **A** пропустили крізь 100 мл розчину гідрокарбонату натрію. При цьому виділилось $2,201 \text{ л}$ безбарвного газу **X** (при температурі 25°C і тиску $101,3 \text{ кПа}$; розчинністю газу **X** знехтуйте), а у розчині залишилась лише одна бінарна сіль **B**. До утвореного розчину додали невеликий надлишок розчину $AgNO_3$, в результаті чого випало $8,61 \text{ г}$ білого сирнистого осаду.

При дії надлишку розчину сульфатної кислоти на окрему порцію в 100 мл вихідного розчину гідрокарбонату натрію також утворився газ **X**, але його об'єм у 1,5 разів менший за об'єм газу **X**, виділеного при взаємодії вихідної наважки **A** з розчином $NaHCO_3$ (об'єм газів визначено за однакових умов; розчинністю газу **X** знехтуйте)

1. Встановіть формули **A**, **B**, **X** та напишіть рівняння згаданих реакцій. Відповідь підтвердить розрахунками.
2. Зобразіть графічні формули **A** та **X**.
3. Які тривіальні назви **A** та NaHCO_3 ?
4. Що зміниться, якщо в описаних дослідах замінити розчин NaHCO_3 на розчин Na_2CO_3 такої ж молярної концентрації?
5. Розрахуйте молярну та масову концентрацію розчину NaHCO_3 , який використовувався у дослідах. Густина розчину – 1,1 г/мл.

Задача 4. Азурит

Мінерал азурит містить метал **X** і має блакитний колір з металічним блиском. При розчиненні 6,89 г азуриту у невеликому надлишку розведеної HCl , розчин набув синього кольору і виділилось 896 мл (за н.у) безбарвного газу **A**, який не має запаху (речовини **A** в розчині не залишилося). В утворений розчин помістили пластинку з металу **X** та нагріли до 70 °С. Через деякий час маса пластинки зменшилась на 3,81 г, а у розчині утворився білий осад **B** масою 11,88 г, що є бінарною сполукою і містить 64,2 % **X**. Цей осад розділили на дві однакові частини.

До першої частини додали концентрованої нітратної кислоти, осад розчинився з утворенням блакитного розчину. Додавання гідроксиду натрію до цього розчину призводить до утворення блакитного осаду масою 5,85 г **B**.

Другу частину осаду **B** намагалися розчинити у киплячій воді, але осад не розчинився, лише позеленів. Його відфільтрували і виявили, що він повністю перетворився на сполуку **Г** масою 6,96 г.

1. Встановіть формулу азуриту та сполук **A** – **Г**, запишіть рівняння усіх реакцій, згаданих в умові.
2. Де використовується метал **X** і його сполуки?

Задача 5. Клатрат

Сполуку **A**, що відноситься до класу клатратів, широко застосовують як м'який окисник. Для визначення якості зразку **A** використовують йодометрію. 1,88 г білого кристалічного зразку **A** розчинили в 1 л води. До аліквоти утвореного розчину об'ємом 5,0 мл додали надлишок йодиду калію; в результаті реакції утворився йод, який відтитрували 4,0 мл 0,050 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Якщо ж змішати **A** з розчином тіосульфату, виділяється газ **B** із запахом палених сірників та утворюється розчин двох сполук **C** ($w(\text{S}) = 22,58\%$) та **D** ($w(\text{C}) = 19,99\%$), які містять лише ті самі елементи, що тіосульфат і **A**, відповідно.

Відомо, що **A** має такий склад: $w(\text{C}) = 12,76\%$, $w(\text{H}) = 6,44\%$, $w(\text{N}) = 29,78\%$, решта – Оксиген.

1. Визначте речовини **A** – **D** відповідь підтвердить розрахунками. Наведіть відповідні рівняння реакцій.
2. Яку будову має **A**?

3. Чому як окисник зручно використовувати саме **A**, а не її окрему складову, що має властивості окисника?
4. Чому у йодометрії використовують лише свіжоприготовані розчини йоду та титранту? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
5. Чи можна проводити титрування у сильно кислому чи сильно лужному середовищі? Наведіть відповідні рівняння реакцій.
6. З якою метою використовують великий надлишок йодиду? Наведіть відповідні рівняння реакцій.

Задача 6. Поглинання CO

Для того щоб видалити CO з газової суміші, 2,24 л цієї суміші пропустили крізь водний розчин бінарної солі **A** (яка містить 59,89% елементу **X**), а потім крізь розчин NaOH. При цьому в першому розчині випав чорний осад **B**, який не розчинявся ні в соляній, ні в сірчаній кислотах.

Осад **B** відфільтрували. До фільтрату додали розчин AgNO₃, в результаті чого випав білий сирнистий осад **C** масою 0,46 г. Для розчинення осаду **B** його обробили сумішшю концентрованих азотної і соляної кислот. При цьому утворилась кислота **D**, яка існує тільки у водному розчині. При розведенні її розчину при нагріванні виділяється забарвлений газ **E**, а додавання KOH до утвореного розведеного розчину призводить до утворення солі **Z**, аніон якої містить 42,74% елементу **X**.

Вважайте, що всі реакції проходять кількісно, реагенти взято у стехіометричних співвідношеннях.

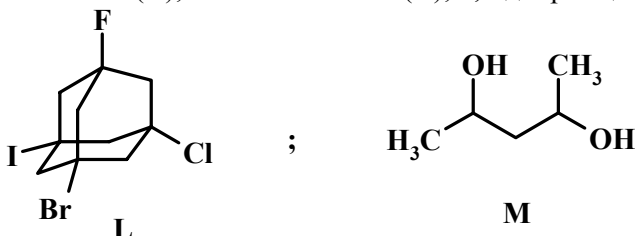
1. Розшифруйте речовини.
2. Напишіть рівняння реакції.
3. Який вміст CO в газовій суміші в об'ємних відсотках?
4. Яким чином утворюється більшість CO у містах та як такому утворенню намагаються запобігати?

10 клас

І теоретичний тур

Задача 1. Хіральність

Оптично активними сполуками вважають речовини, молекули яких несумісні у просторі зі своїм дзеркальним відображенням. Найпростішими видами хіральності є: центральна, осьова, планарна та гвинтова (спіральна). Нижче подані назви або формули речовин, декотрим з яких притаманний один з вказаних видів хіральності: *транс*-циклодецен (А); пентадієн-2,3 (В); гексатриєн-2,3,4 (С); *цис*-циклоундецен (D); $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3^{2+}$ (E); $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_6^{2+}$ (F); 3-метилпентін-1 (G); 4-метилпентін-1 (H); 3,6-дибромциклогексен-1 (I); 1,1-дибромциклопропан (K);



1-1 **Які** з наведених молекул можуть бути хіральними? **Вкажіть**, до якого типу належить хіральність кожної з наведених Вами молекул?

1-2 **Наведіть** просторові формули енантіомерів для усіх вказаних хіральних молекул.

1-3 **Які** ще види хіральності Ви знаєте? **Наведіть** щонайменше одну структурну формулу речовини, що має вказаний Вами вид хіральності.

1-4 **Напишіть**, чи можна використати хроматографічні методи для розділення енантіомерів. **Зазначте**, які умови при цьому мають обов'язково виконуватися.

Задача 2. Дивна сполука

Сполука А була вперше отримана у 1982 році групою американських вчених (Wiberg *et al*) дією BuLi на сполуку Б. Трохи пізніше, у 1985 році німецькі вчені (Szeimies *et al*) здійснили альтернативний синтез сполуки А дією двохкратного надлишку MeLi на 1,1-дибром-2,2-біс(хлорметил)-циклопропан. Слід зазначити, що до 1982 року наукова хімічна спільнота досить скептично ставилася щодо факту існування сполуки А. Виявилося, однак, що в інертній атмосфері сполука А є досить стійкою навіть за кімнатної температури. За нормальних умов, сполука А є легкокиплячою безбарвною рідиною.

2-1 **Запропонуйте** метод синтезу 1,1-дибромо-2,2-біс(хлорметил)-циклопропану, виходячи з неорганічних реагентів.

2-2 **Встановіть** будову сполуки А, якщо відомо, що молекула А має вісь симетрії 3-го порядку, **запишіть** реакцію синтезу А з Б, якщо відомо, що Б є продуктом реакції сполуки А з Br_2 . **Наведіть** назву речовини А.

2-3 **Поясніть**, чому довгий час існування сполуки А було під сумнівом. **Поясніть**, в чому, на Вашу думку, причина стабільності сполуки А?

2-4 **Наведіть** реакції сполуки А з а) CF_3I ; б) полімеризації, якщо відомо, що в цих реакціях розривається лише найбільш напружений зв'язок.

Задача 3. Ефективність дихання

Доки ми дихаємо – ми живемо.

Головний тренер молодіжної збірної України попросив Терапевта, Фізіолога та Хіміка надати інформацію про різноманітні аспекти ефективності дихання.

Терапевт повідомив тренеру, що концентрація кисню у повітрі, що вдихається – 21 % (об.), а видихається – 16 % (об.) – при звичайній частоті дихання. Вміст гемоглобіну в крові складає 140 г/л. Загальний об'єм крові – близько 4,5 л.

Фізіолог повідомив, що в середньому 1 молекула гемоглобіну переносить 2,8 молекули кисню; залежність частоти дихання (ν) та дихального об'єму (V) від віку (T , рік) можна описати рівняннями:

$$\nu = 500 / (10 + T), \text{ циклів за хвилину}; V = 55 + 18 \cdot T, \text{ мл.}$$

Хімік повідомив, що швидкість надходження кисню до крові описується кінетичним рівнянням першого порядку, а також те, що молекулярна маса гемоглобіну людини складає 64500 г/моль.

Цих даних тренеру вистачило для рішення важливого питання: «Що корисніше – дихати частіше або глибше?».

3-1 Розрахуйте, у скільки разів зміниться швидкість надходження кисню для 16-річного атлету, якщо він почне дихати у 2 рази глибше у порівнянні з диханням у 2 рази частіше. Використовуйте цілочисельні значення частоти (хв^{-1}) та об'єму (мл). Вважайте об'єми повітря, що вдихаються та видихаються, рівними.

3-2 Розрахуйте, за який час (в секундах) весь гемоглобін 16-річного атлета встигне відновитися у спокійному стані (температуру тіла вважайте рівною 37°C) за атмосферного тиску.

3-3 Розрахуйте об'єм кисню, який буде поглинатися щохвилини атлетом у 6- та 11-річному віці.

Задача 4. Аргентит

Мінерал аргентит масою 2,48 г спалили у струмі нагрітого до 600°C повітря. Окрім газоподібних продуктів реакції, отримали залишок металу **А**, який розчинили у розведеній нітратній кислоті (в результаті виділилось 149,5 мл безбарвного газу **Б** за н.у.). Після додавання NaCl спостерігали утворення білого осаду **В**, маса якого після фільтрування та обережного висушування склала 2,87 г. Даний осад повністю розчиняється у гарячому розчині карбонату **Г** ($w(\text{H}) = 8,39\%$). Додавання йодиду калію до утвореного розчину призводить до випадання осаду жовтого кольору **Д** масою 4,7 г, який розчиняється у надлишку KI.



4-1 Встановіть всі зашифровані речовини. **Запишіть** рівняння відповідних реакцій.

4-2 Запишіть мінімум по одній реакції одностадійного перевodu аргентиту та Д у розчин.

4-3 Запишіть рівняння реакції термічного розкладу Г.

4-4 Які галузі практичного застосування А вам відомі?

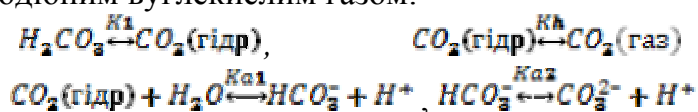
Задача 5. H_2CO_3

У шкільних підручниках навчають, що вугільна кислота H_2CO_3 не існує у чистому вигляді через властиву їй нестабільність. Проте починаючи з 1989 року почали з'являтися наукові роботи, в яких було описано методи її отримання у чистому вигляді. Так, тверду суміш вуглекислого газу та води при низькій температурі опромінювали у короткохвильовому діапазоні. Наступне обережне нагрівання суміші призводило до видалення залишків води, залишаючи лише білі кристали H_2CO_3 . Шляхом сублімації вугільну кислоту можна перевести у газовий стан, де вона переважно існує у вигляді мономеру та димеру. Період напіврозпаду у газовій фазі складає 180000 років.

5-1 Зобразіть можливу структуру димеру H_2CO_3 у газовій фазі.

5-2 Розрахуйте константу розкладу H_2CO_3 у газовій фазі, вважаючи, що розклад відбувається за реакцією першого порядку.

У водному розчині при 25°C вугільна кислота знаходиться у рівновазі з гідратованим та газоподібним вуглекислим газом:



$$K_1 = 588, K_h = 29,76 \text{ атм}\cdot\text{л/моль}, K_{a1} = 4,5\cdot 10^{-7}, K_{a2} = 4,7\cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

5-3 Розрахуйте, яка частина всього розчиненого вуглекислого газу знаходиться у формі вугільної кислоти.

5-4 Запишіть вираз балансу електронейтральності та матеріального балансу для розчину вуглекислого газу.

5-5 Покажіть, як $[\text{H}^+]$ залежить від тиску $p(\text{CO}_2)$ над розчином (використайте рівняння з п.4). Припускаючи, що $p(\text{CO}_2) > 10^{-4}$ атм, виведіть вираз залежності рН від $\lg(p(\text{CO}_2))$. Розрахуйте, в якому діапазоні може змінитися рН при зміні тиску вуглекислого газу від 10^{-4} до 10 атм.

Задача 6. Титрування

«...Жоден з Ваших учнів вже не вірить у те, що Земля має форму диска, але дехто з них все ще вважає за догму позитивність ступенів окиснення металічних елементів у складі їхніх сполук із неметалами»

120,7 мг безбарвної рідини **A** повністю розклали при нагріванні з метою одержання речовин **B** та **B** високої чистоти. Утворилося 41,5 мг твердого залишку простої речовини **B** та виділився газ **B**, який обережно зібрали і пропустили над I_2O_5 , нагрітим до $150^\circ C$. Утворений йод відігнали при цій температурі та повністю поглинули розчином йодиду калію. На титрування утвореного розчину витрачено 2,00 мл розчину $Na_2S_2O_3$. Відомо, що у процесі встановлення концентрації тіосульфату 14,00 мл реагенту знадобилося для титрування йоду, який виділився при розчиненні 0,3883 г $K_2Cr_2O_7$ у розведений HCl після наступного додавання до цієї суміші надлишку KI .

6-1 Запропонуйте можливі варіанти складу речовин **A–B**, підкріплюючи припущення розрахунками. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

6-2 Як називається тип титриметричного аналізу, застосований для стандартизації тіосульфату?

6-3 Наведіть та охарактеризуйте геометричну будову сполуки **A** та зв'язки, утворені елементами у її складі. Завдяки чому можливе їх утворення?

Відомо, що зразки карбонілу **Г** та його аналогів виштовхуються накладеним магнітним полем.

6-4 Визначте склад карбонілу **Г** ($w(\text{металу}) = 28,18\%$) та наведіть його структуру.

6-5 Визначте ступені окиснення металів, що згадуються в задачі, у всіх речовинах, про які йде мова.

Задача 7. Інтергалогеніди

Галогени утворюють між собою серію сполук XY_n (більш відомі як інтергалогеніди). Одна з таких речовин містить 30,73% **Y**.

7-1 Встановіть формулу даного інтергалогеніду XY_n . Запишіть рівняння його реакції з водою.

7-2 Які значення може приймати **n** в сполуках даного типу?

7-3 Визначте просторову будову молекул інтергалогенідів в залежності від обраного значення **n**, вкажіть тип гібридизації некінцевого атому.

Сполука XY_n , згадана у п. 1, розкладається на прості речовини при 500°C . У деякий момент часу (стан 1) рівноважні концентрації всіх речовин в реакції однакові, і становлять 0,25 моль/л.

7-4 За допомогою розрахунків **покажіть**, що стан 1 не є рівноважним (відомо, що $K_c = 32$ при даних умовах).

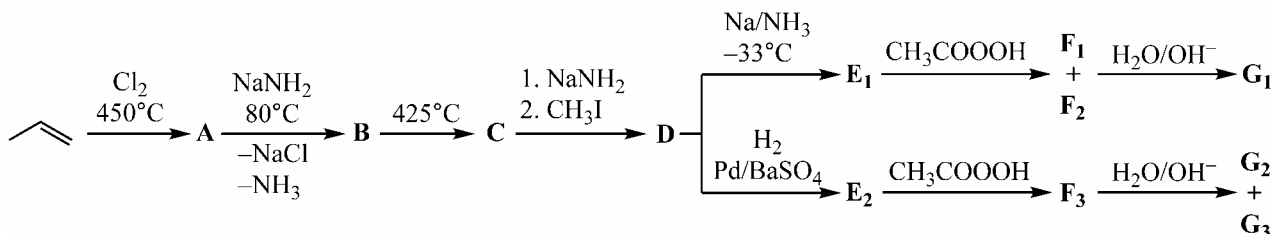
7-5 Яка кількість енергії звільниться, коли система досягне рівноваги?

7-6 Розрахуйте K_p , K_x а також рівноважні концентрації речовин для даної реакції.

II теоретичний тур

Задача 1. Цикл

Виходячи навіть з такої простої молекули як пропен, можна здійснити цілий ланцюжок перетворень:



Серед отриманих речовин 4 мають циклічну будову. Спектри ПМР сполук **B** і **C** містять по 2 сигнали із співвідношенням інтегральних інтенсивностей 1:1 для **B** і 3:1 для **C**. Майте на увазі що сполуки, позначені однією літерою з різними індексами, є просторовими ізомерами.

1-1 Наведіть структурні формули усіх зашифрованих речовин, наведіть їхні назви (для речовин **F** та **G** – за R,S-номенклатурою). **1-2 Наведіть** механізм реакції утворення **A**. Чи доцільно отримання аналогічних похідних з гомологів пропену?

Сполука **B** утворюється з невисоким виходом близько 10%.

1-3 Поясніть цей факт.

1-4 За яким механізмом перебігає реакція **F**→**G**?

Задача 2. Гратка

Хімія поверхні твердих тіл є галуззю, в якій вивчаються хімічні та фізичні властивості на межі твердої та газової (або рідкої) фази. Основна перспектива цієї галузі – гетерогенний каталіз, процеси корозії матеріалів та дифузії.

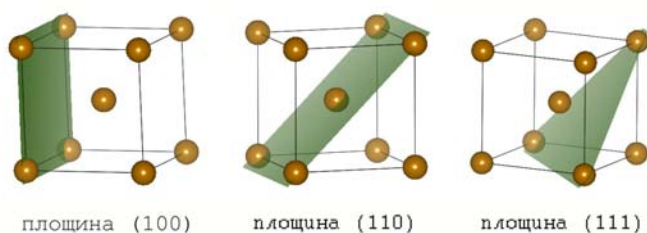


Рис. 1. Різні площини.

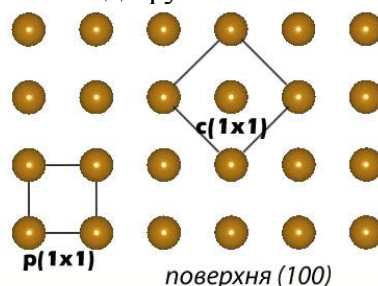


Рис.2. Структура поверхні (100).

З даної кристалічної структури можливо утворити різні поверхні в залежності від площини, яка ділить кристалічне тіло. Для об'ємцетрованої комірки (рис. 1), наведено три площини (100), (110) та (111).

Відомо, що для деякого металу **X** густина площини (110) на $0,0838 \text{ атом}/\text{\AA}^2$ ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$), більша, ніж для площини (111), а густина площини (100) складає $3,06 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{м}^2$. Врахуйте, що атом у

даному випадку можна вважати матеріальною точкою, що повністю належить площині, якою він перетинається.

2-1 Визначте параметр (найменшу відстань між атомами) комірки металу **X** (в Å).

2-2 Визначте невідомий метал **X**.

2-3 Розрахуйте густини площин (110) та (111) (в г/м²).

2-4 Використовуючи густини площин, **вказіть**, для якої з них відстань між двома сусідніми паралельними площинами максимальна.

Атоми сульфуру, фосфору та нітрогену є дуже небезпечними для поверхні багатьох каталізаторів, оскільки вони їх отруюють (деактивують). Візьмемо поверхню, утворену площиною (100). На цій поверхні можна виділити 2 елементарні фрагменти р(1х1) та с(1х1) (рис.2). Сульфур на поверхні може займати 3 нееквівалентні позиції: монокоординовану, бікоординовану та тетракоординовану, яка є найстабільнішою.

2-5 Вкажіть, скільки припадає моно-, бі- та 4-координованих позицій на один елементарний фрагмент р(1х1) та с(1х1).

2-6 Припускаючи, що сульфур займає лише 4-координовані позиції, **визначте**, яку частину таких позицій займає сульфур на поверхні, якщо 40 % атомів **X** не мають зв'язків з сульфуром, а також є порівну атомів **X**, що мають 1, 2, 3 та 4 зв'язки з сульфуром.

2-7 Враховуючи, що сульфур займає 15% тетракоординованих та 5% бікоординованих місць на поверхні (100), **розрахуйте** мінімальну частку атомів поверхні без зв'язків **X-S**. Вважайте поверхню нескінченною.

Задача 3. Планета Альфа

В недалекому майбутньому люди відкрили планету Альфа. Експедиція космонавтів після першого відвідування знайшла величезні поклади деякого мінералу **X**, дуже схожого за фізичними ознаками на мінерал **X₁**, що зустрічається на Землі. Космонавти зраділи, що зможуть налагодити виробництво мінералу **X₂** (деякі з них трохи цікавилися хімією), піддаючи **X** дії високих тисків та температур. Але... вихідна речовина майже не змінилась. Мінерал **X** відправили на аналіз. Його наважку масою 1,24 г спалили у струмені кисню. Отримали 1,74 г твердого залишку, до якого додали 3 г порошкового магнію та підпалили утворену суміш. Після охолодження сплаву на суміш подіяли розведеним розчином HCl. При цьому виділилось 1,09 л (н. у.) індивідуального двоатомного газу та залишилось нерозчинних 0,54 г деякої речовини. Після проведених експериментів однозначно встановили склад **X**. Зауважте, що **X** та **X₁** є ізоелектронними, а при нагріванні **X₁** з HNO₃ твердого залишку не залишається. Зауважте, що серед речовин, що присутні у вказаних перетвореннях, є лише дві сполуки магнію з неметалами.

3-1 Розшифруйте, всі невідомі речовини. **Напишіть** рівняння реакцій, що відбувались при аналізі.

3-2 Де застосовуються X , X_1 , X_2 ?

3-3 Які речовини мають бути присутні у помітних кількостях на планеті Альфа в атмосфері та у твердій породі (наведіть мінімум 2 речовини)?

Задача 4. Термодинаміка

Хлорид амонію розкладається при нагріванні на два газуватих продукти. В закритому реакторі, що містить цю сіль, тиск газів над твердою фазою після встановлення рівноваги складає 608 кПа при 427°C. При нагріванні до 459°C тиск у системі вже складає 1115 кПа.

4-1 Запишіть рівняння рівноваги для даної реакції.

4-2 Розрахуйте парціальні тиски газів при зазначених температурах.

4-3 Розрахуйте значення K_p при цих температурах.

4-4 Розрахуйте значення ΔG реакції при 427°C.

4-5 Приймаючи незмінність параметрів ΔH та ΔS у інтервалі температур 400–500°C, визначте дані параметри для реакції розкладу.

Задача 5. Пероксид

В одній дуже поширеній учбовій роботі студенти готують розчин, який містить KI, H_2SO_4 (концентрації становлять по 0,1 моль/л) та краплю розчину крохмалю. В колбу з цим розчином додають 1 мл концентрованого розчину $Na_2S_2O_3$ (відповідає його концентрації в реакційній суміші 0,001 моль/л). У колбу швидко вливають концентрований розчин H_2O_2 (відповідає концентрації в реакційній суміші 0,005 моль/л) і вмикають секундомір. В момент часу $t = 40$ с розчин в колбі набуває інтенсивно-синього кольору! До цього розчину швидко додають ще 1 мл розчину $Na_2S_2O_3$ (створює таку ж концентрацію, як і в попередньому випадку), і реакційна суміш миттєво знебарвлюється. При $t = 86$ с реакційна суміш знову стає синьою! В колбу знову додають 1 мл такого ж розчину $Na_2S_2O_3$ (створює таку ж концентрацію, як і в попередніх випадках), розчин знебарвлюється і набуває синього кольору при $t = 137$ с. В четвертий раз додають 1 мл такого ж розчину $Na_2S_2O_3$ (ті ж умови), розчин знову знебарвлюється і набуває синього кольору при $t = 197$ с.

Примітки: зміною об'єму реакційної суміші при додаванні розчинів H_2O_2 та $Na_2S_2O_3$ знехтуйте. Пам'ятайте, що $Na_2S_2O_3$ і йод реагують у молярному співвідношенні 2:1.

5-1 Напишіть рівняння усіх реакцій, що перебігають в ході виконання роботи.

5-2 Поясніть, чому розчин стає синім через певний час після додавання H_2O_2 , а не при $t = 0$.

5-3 Визначте порядок реакції за H_2O_2 . **Визначте** константу швидкості реакції.

5-4 Розрахуйте, в який момент часу t (с) з'явиться синє забарвлення, якщо в п'ятий раз додати 0,75 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за тих же умов?

5-5 Розрахуйте, який мінімальний об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ треба додати у вихідну реакційну суміш, що, синє забарвлення не з'явилося ніколи?

Задача 6. Ох-Red середовище

Однією з найважливіших характеристик окисно-відновної пари в електрохімії є електродний (відновлювальний) потенціал, який дорівнює електрорушійній силі (ЕРС) гальванічного елементу, що складається з досліджуваного електроду та стандартного водневого електроду. Потенціал останнього умовно прийнято рівним нулю у будь-яких розчинниках та при будь-яких температурах.

Нижче подано стандартні електродні потенціали для найсильніших неорганічних окисників та відновників у кислому та лужному середовищі при температурі 298,15 К.

Середовище	Напівреакція ($\text{Ox} + z e^- \rightarrow \text{Red}$)	E° , В
Кисле	$3 \text{N}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}^+_{(\text{p})} + 2 e^- = 2 \text{HN}_{3(\text{p})}$	-3,09
	$\text{F}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}^+_{(\text{p})} + 2 e^- = 2 \text{HF}_{(\text{p})}$	3,06
Лужне	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв})} + 2 e^- = \text{Ca}_{(\text{тв})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{p})}$	-3,02
	$\text{O}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- = \text{O}_{2(\text{r})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{p})}$	1,24

6-1 Наведіть напівреакцію відновлення та рівняння Нернста для водневого електроду.

6-2 Розрахуйте значення стандартних ЕРС та наведіть відповідні рівняння для хімічних реакцій-між найсильнішими неорганічними окисниками та відновниками у кислому та лужному середовищі, які б відповідали електрохімічним елементам з найбільшими ЕРС.

6-3 Оцініть максимальні значення констант рівноваги окисно-відновних реакцій (одноелектронних), що відповідають електрохімічним елементам з найбільшими ЕРС у кислому та лужному середовищі при температурі 298,15 К.

6-4 Отримайте аналітичні вирази та побудуйте графіки залежності електродних потенціалів від рН. **Обґрунтуйте** можливість досягнення стану хімічної рівноваги в досліджуваних окислювально-відновних реакціях шляхом зміни рН.

Задача 7. Форми

Елемент фосфор існує у вигляді низки алотропних модифікацій, найбільш реакційноздатною з яких є білий фосфор, молекула якого описується формулою P_4 . Білий фосфор було відкрито у XVII сторіччі відновленням фосфатів, що містилися у сечовині.

7-1 Наведіть структуру молекули білого фосфору, якщо вона має форму правильної геометричної фігури.

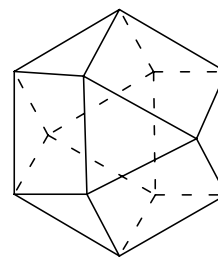
Білий фосфор спалахує на повітрі, формуючи суміш оксидів фосфору (III) та (V).

7-2 Зобразіть структури молекул вказаних оксидів, якщо атоми фосфору в них утворюють таку саму фігуру, що і в молекулі P_4 .

Реагуючи з водою, оксиди фосфору (III) та (V) утворюють орто-фосфітну та орто-фосфатну кислоти.

7-3. Зобразіть структурні формули орто-фосфітної та орто-фосфатної кислот, якщо фосфор в обох випадках має валентність 5.

Для аналізу солей орто-фосфатної кислоти до розчину додають молібдат амонію $(NH_4)_2MoO_4$. При цьому формується осад фосфомолібдату амонію, причому структура аніону цієї солі базується на так званому куботетраедрі (див. рис.). Атоми молібдену знаходяться у кожній вершині фігури та поєднані між собою атомами кисню. Додатково по одному атому кисню приєднується до кожної вершини. Єдиний фосфатний залишок знаходиться у центрі структури, причому кожен з його атомів кисню координований з трьома атомами молібдену.



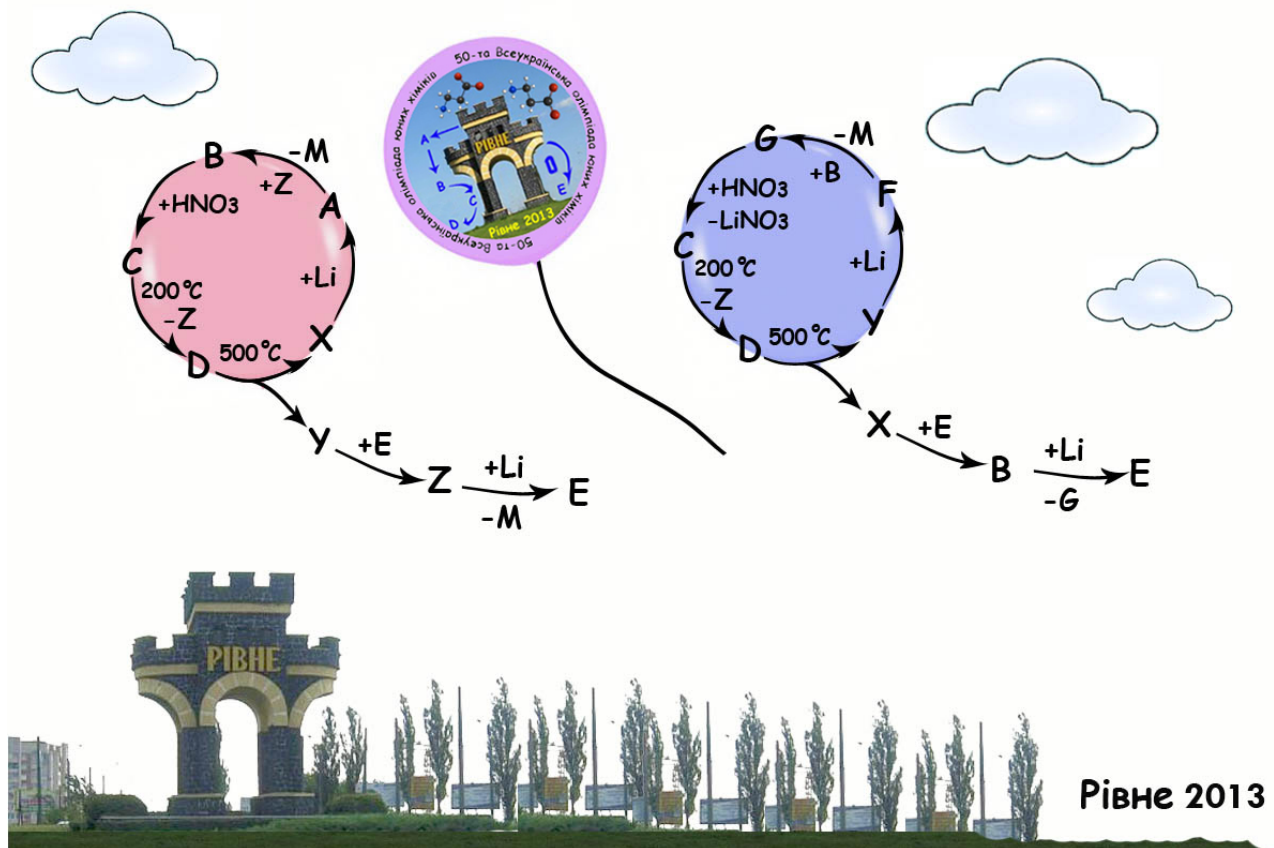
7-4 Скільки а) вершин та б) ребер має кубооктаедр? **Розрахуйте** кількість атомів в) молібдену та г) кисню в фосфомолібдат-іоні. **Розрахуйте** загальний заряд фосфомолібдат-іону та **визначте** формулу фосфомолібдату амонію.

11 клас

І теоретичний тур

Задача 1. Схожі кульки

Нижче наведена схема перетворень, де вказані всі речовини, що беруть участь в реакціях: реагенти, що додаються, ідуть з позначкою «+», а продукти реакції (які не використовуються в подальших перетвореннях) – з позначкою «-». Газ **D** при розкладі перетворюється на 2 гази **X** та **Y** (обидва – прості речовини). Газ **E** – також проста речовина, а **Z** – найпоширеніша бінарна сполука на поверхні Землі.



Примітка: в «ниточках» кульок не вказані умови взаємодії між реагентами.

1.1 Розшифруйте речовини, позначені літерами **A-G**, **M**, **X**, **Y**, **Z**.

1.2 Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

1.3 Вкажіть умови протікання реакцій взаємодії **E** з **X** та **Y**.

1.4 У скільки разів буде легшою за повітря кулька, наповнена газами **X** та **E** в еквімолярних кількостях? Відповідь **підтвердіть** розрахунками.

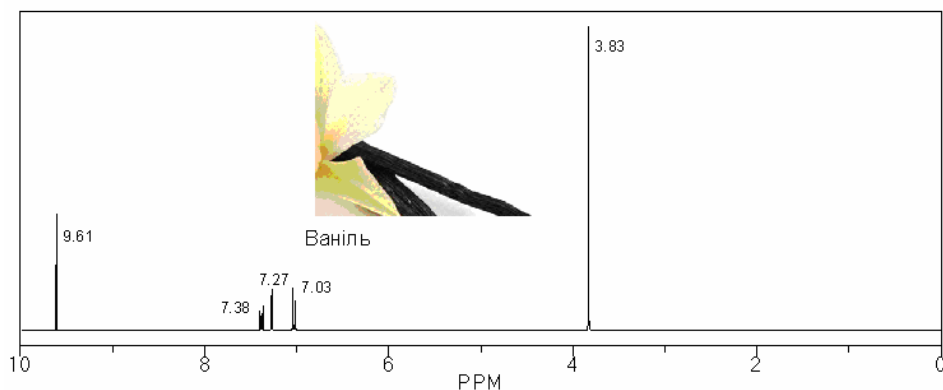
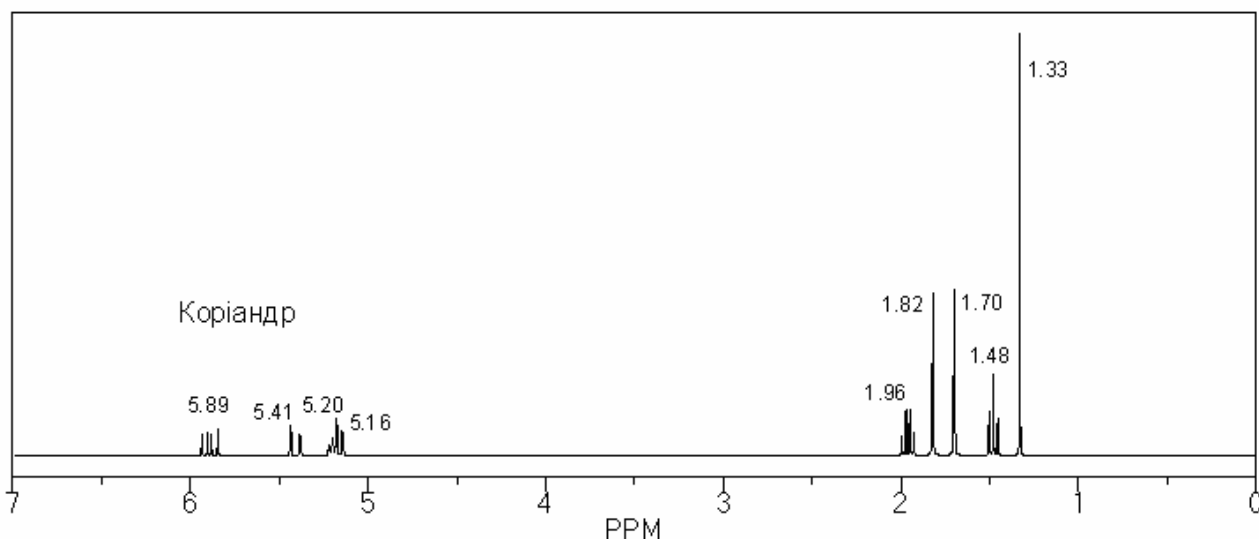
Задача 2. ЯМР-кулінарія

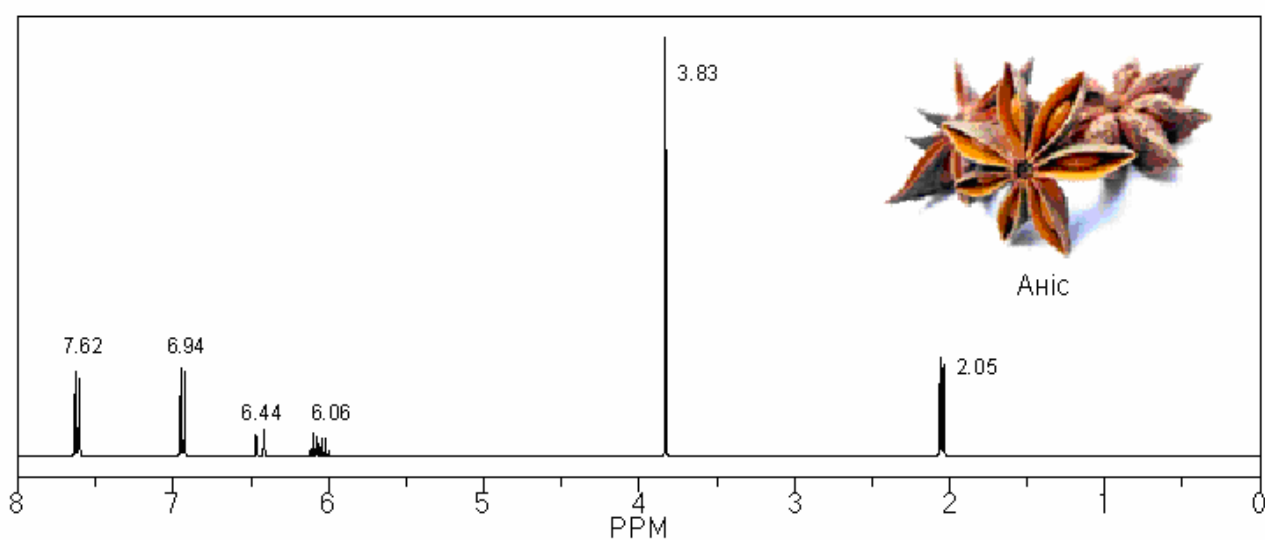
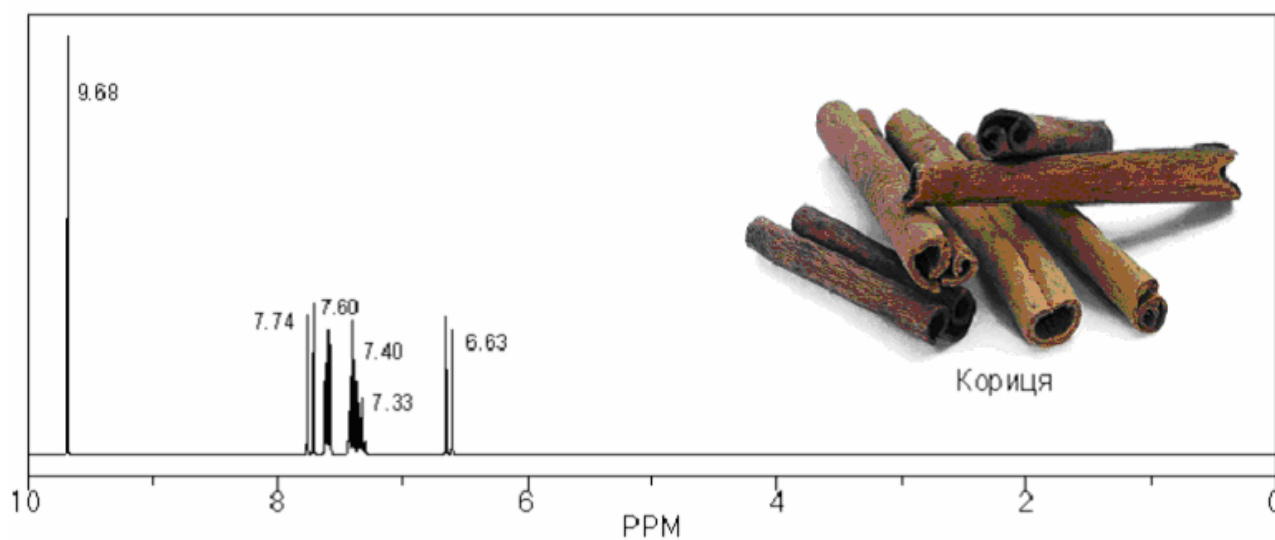
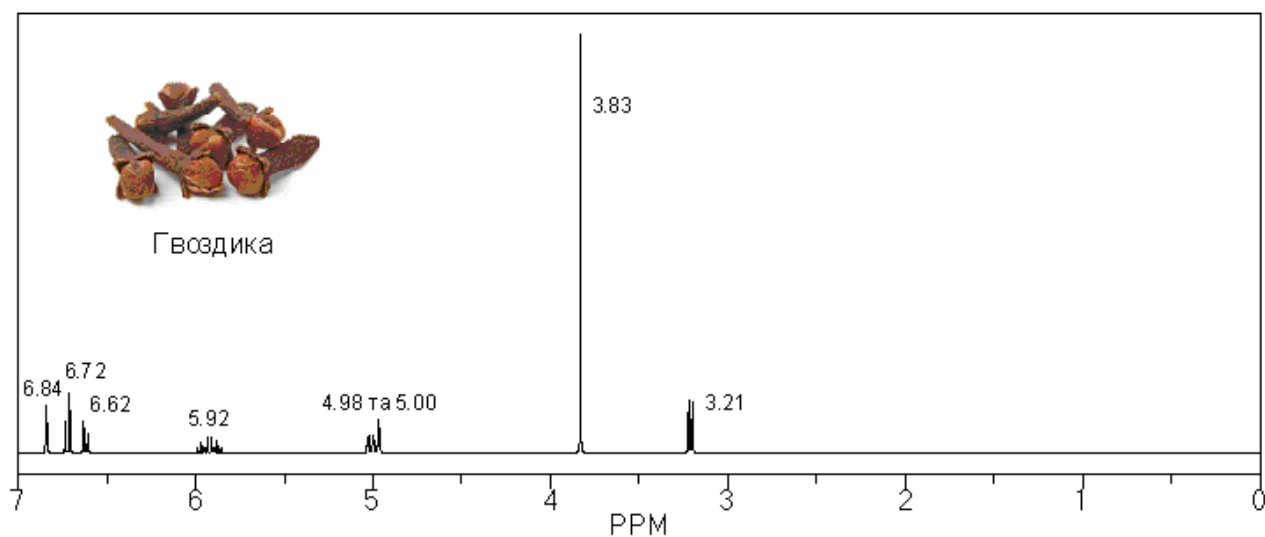
Майстерність у кулінарії, як і у експериментальній хімії, ґрунтується на чіткому дотриманні співвідношення активних інгредієнтів та знанні їх властивостей. Вам пропонуються ^1H ЯМР спектри основних компонентів широко поширених спецій –

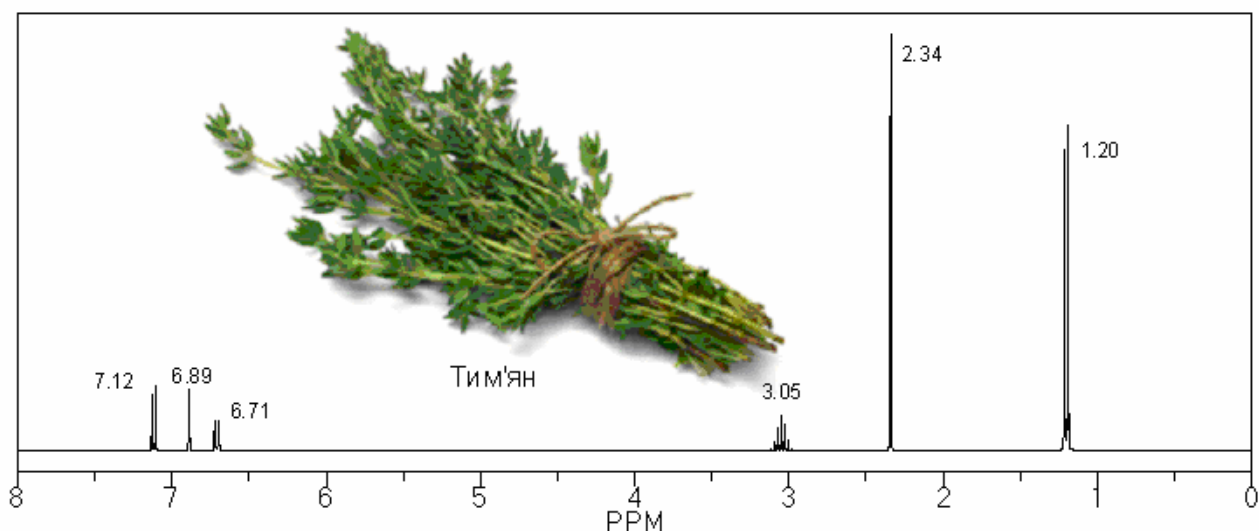
коріандру, ванілі, гвоздики, кориці, анісу та тим'яну. Спектри знято з розчинів сполук у дейтерованому метанолі (CD₃OD).

2.1 Встановіть речовини, які є основними компонентами кожної із спецій (структурні формули сполук наведено у пункті 2.2 умови задачі), для чого **заповніть** таблицю.

Спеція	Компонент (номер сполуки)
Коріандр	
Ваніль	
Гвоздика	
Кориця	
Аніс	
Тим'ян	







2.2 Співвіднесіть сигнали у ЯМР спектрах кожного із компонентів спецій. Для цього **підпишіть** біля відповідних фрагментів структурних формул значення хімічних зсувів (як у прикладі, що наведено для сполуки № 1).

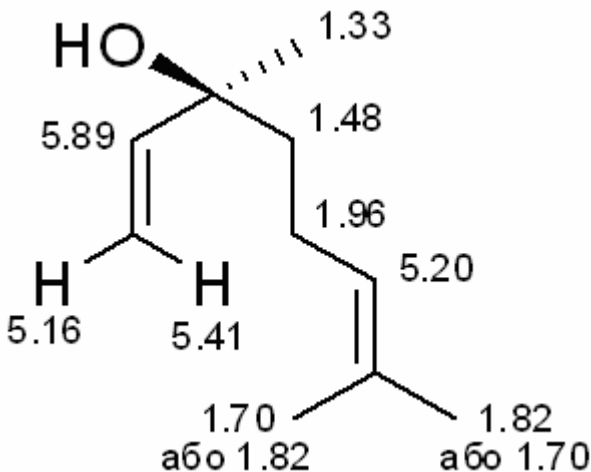
Сполука № 1 (приклад) The structure shows a cyclohexene ring with a hydroxyl group (HO) and a vinyl group. Protons are labeled with their corresponding chemical shifts: 5.89, 5.16, 5.41, 1.33, 1.48, 1.96, 5.20, 1.70, and 1.82 (noted as 'або 1.82' and 'або 1.70').	Сполука № 2 The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (HO), a methoxy group (O-CH₃), and an allyl group (-CH₂-CH=CH₂).
Сполука № 3	Сполука № 4

Сполука № 5 	Сполука № 6

2.1 Встановіть речовини, які є основними компонентами кожної із спецій (структурні формули сполук наведено у пункті 2.2 умови задачі).

Спеція	Компонент (номер сполуки)
Коріандр	
Ваніль	
Гвоздика	
Кориця	
Аніс	
Тим'ян	

2.2 Співвіднесіть сигнали у ЯМР спектрах кожної із сполук. Для цього підпишіть біля відповідних фрагментів структурних формул значення хімічних зсувів (як у прикладі, що наведено для сполуки № 1).

Сполука № 1 (приклад) 	Сполука № 2
Сполука № 3	Сполука № 4
Сполука № 5	Сполука № 6

Задача 3. Органічна неорганіка

Найбільш відома ароматична система в органічній хімії – це бензенове кільце. У неорганічній хімії теж є своєрідний ізоелектронний аналог бензену – речовина **A** (молекула містить гідроген та однакову кількість атомів елементів **X** та **Y**). Вперше її отримали взаємодією бінарних газів **B** (містить **X**) і **C**. Відносна густина газу **C** за газом **B** складає 1,625. Згодом були розроблені більш зручні методи синтезу **A**. Один з них полягає у нагріванні речовини **D** (продукт приєднання HCl до речовини **B**) з літійовою сіллю **E** ($w(Y) = 49,70\%$).

3.1 Розшифруйте невідомі речовини **A**, **B**, **C**, **D**, **E** та елементи **X** і **Y**. **Запишіть** рівняння згаданих реакцій отримання речовини **A**.

3.2 Поясніть, чому, не зважаючи на ізоелектронність, ароматична система молекули **A** менш стійка у порівнянні з бенzenом? **Зобразіть** будову продукту взаємодії речовини **A** з HCl (речовина **R**).

Речовина **R** здатна реагувати з **E**, утворюючи **C** та деяку речовину **T**.

3.3 Напишіть відповідне рівняння та зобразіть будову сполуки Т.

При нагріванні до 300 °С речовина А розкладається з утворенням речовини Г.

За певних умов при сильному нагріванні і за високого тиску речовина Г змінює свої фізичні властивості та втрачає реакційну здатність, переходячи у іншу структурну модифікацію.

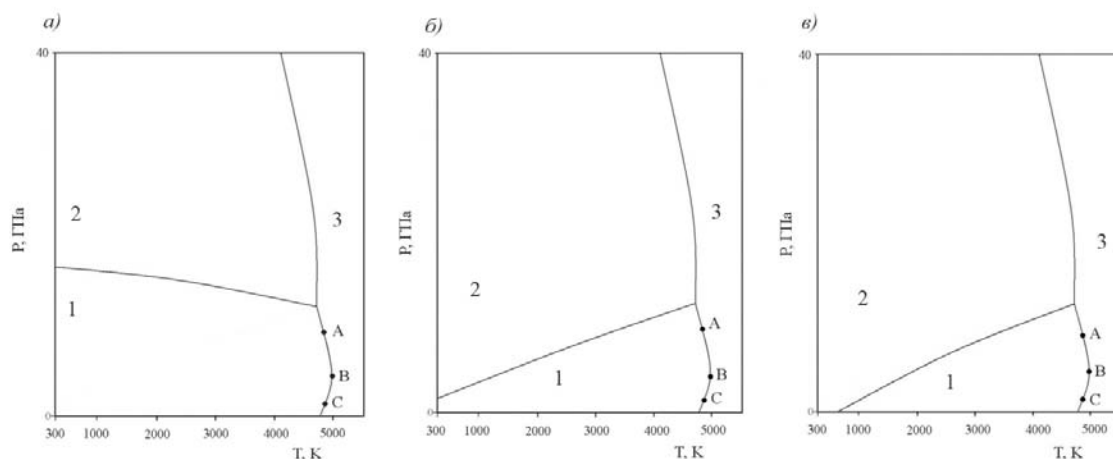
3.4 Напишіть відповідне рівняння розкладу А. Яку будову, на вашу думку, мають обидві модифікації Г?

3.5 Обчисліть ентальпію реакції розкладу речовини А. Розрахуйте масу сполуки А, що розкладалась, якщо при цьому виділились 100 кДж теплоти.

$\Delta_f H(A) = -550$ кДж/моль, $\Delta_f H(G) = -250$ кДж/моль.

Задача 4. Фазові діаграми

Алмази завжди приваблювали людей своїми властивостями – неперевершеними блиском та прозорістю у вигляді огранених діамантів, а також своєю надзвичайною твердістю, що широко використовується у техніці. Мрії про штучне створення алмазів були втілені в життя у XX сторіччі, коли вченим вдалося синтезувати їх з графіту. Для здійснення синтезу алмазу важливо було побудувати фазову діаграму карбону, яка вказує умови стабільності тієї чи іншої модифікації карбону, а також умови рівноважного співіснування різних фаз. Вам пропонується на основі відповідних розрахунків зробити обґрунтований висновок, яка з наведених трьох фазових діаграм відповідає реальній фазовій діаграмі карбону.



Ентальпія згорання графіту $\Delta_c H_{298(\text{graphite})}^\circ$ становить $-393,51$ кДж·моль $^{-1}$, а його абсолютна ентропія $S_{298(\text{gr})}^\circ = 5,74$ Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$. Відповідні величини для алмазу: $\Delta_c H_{298(\text{diamond})}^\circ = -395,4$ кДж·моль $^{-1}$, а $S_{298(\text{d})}^\circ = 2,38$ Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$.

4.1 Знайдіть величину зміни енергії Гіббса ΔG_{298}° при переході $C_{(\text{gr})} \rightarrow C_{(\text{d})}$. Визначте, яка з модифікацій є більш термодинамічно стабільною при стандартних

умовах? **Чому** при цих умовах менш стабільна модифікація не перетворюється самочинно на більш стабільну?

Густина графіту $\rho_{(gr)}$ становить $2,25 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а алмазу $\rho_{(d)} - 3,51 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Користуючись наближеними рівняннями залежності енергії Гіббса конденсованої фази від тиску $G_{p_2} - G_{p_1} = V(p_2 - p_1)$, де V – мольний об'єм конденсованої фази, та залежності ΔG фазового переходу від тиску $\Delta(\Delta G) = \Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1} = \Delta V(p_2 - p_1)$ (ΔV – різниця мольних об'ємів фаз при фазовому переході, обидва рівняння справедливі при сталій температурі),

4.2 Оцініть, при якому тиску енергія Гіббса переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ дорівнюватиме нулю при кімнатній температурі, тобто обидві фази будуть в рівновазі за цих умов. **Чи існує** такий тиск? **Поясніть** отриманий результат з погляду принципу Ле-Шательє. Враховуйте, що в системі СІ об'єм слід виражати в м^3 .

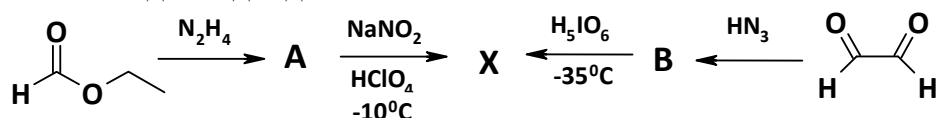
4.3 Користуючись рівнянням Клапейрона для фазових переходів $\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$, **оцініть**, зростатиме чи падатиме рівноважний тиск переходу $C_{(gr)} \rightarrow C_{(d)}$ із підвищенням температури. **Яким** буде рівноважний тиск переходу при температурі 2500 К. **Чому** алмази синтезують з графіту при підвищених температурах?

4.4 На основі висновків з розрахунків пп. 1)–3) **вказіть**, яка з наведених фазових діаграм відповідає реальній діаграмі карбону та **поясніть**, які фази позначено цифрами 1, 2, 3 (на діаграмі повинні бути представлені алмаз, графіт та рідкий вуглець). **Стисло поясніть**, що є неправильним на двох інших діаграмах.

4.5 Скільки фаз і **які** саме знаходяться в рівновазі при температурі і тиску, що відповідають потрійній точці? **Оцініть** в першому наближенні тиск в потрійній точці, якщо температура потрійної точки становить приблизно 4700 К.

Задача 5. Перегрупування Курціуса

Незважаючи на відносно просту структуру, органічна сполука **X** ($w(\text{C}) = 16,9 \%$, $w(\text{N}) = 59,15 \%$, $w(\text{O}) = 22,54 \%$, сигнали ^1H ЯМР наявні у спектрі: 8,1 (синглет), ^{13}C : 167.34 м.д.) вперше була синтезована лише у 2011 році групою німецьких вчених. Успішними виявились два підходи:



Відомо, що у спектрі ПМР сполуки **A** спостерігається три сигнали у співвідношенні 2:1:1, а сполука **B** утворюється шляхом приєднання двох молекул азидоводню до гліоксалевого альдегіду. При тривалому стоянні розчину сполуки **X** відбувається її руйнування, що призводить до вивільнення газу **Z**, а у розчині

залишається лише сполука **Y** ($w(N)=32,56\%$). Додавання розрахованої кількості NH_3 дозволяє отримати неорганічну сіль **C**, ізомерну органічній сполуці **C**₁.

5.1 Встановіть структури сполук **X**, **Y**, **Z**, **A**, **B**, **C** та **C**₁.

Перетворення **X** в **Y** є прикладом відомого у органічній хімії перегрупування Курціуса.

5.2 Наведіть механізм даного перетворення.

При дослідженні реакції розкладу **X** у дейтерохлороформі при різних температурах було отримано такі дані:

$T, ^\circ C$	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$t_{1/2} \cdot 10^3, \text{сек}$
25	59,6	1,16
20	33,6	2,06
15	27,0	2,57
10	10,4	6,66
5	5,9	11,7
0	2,77	25,0

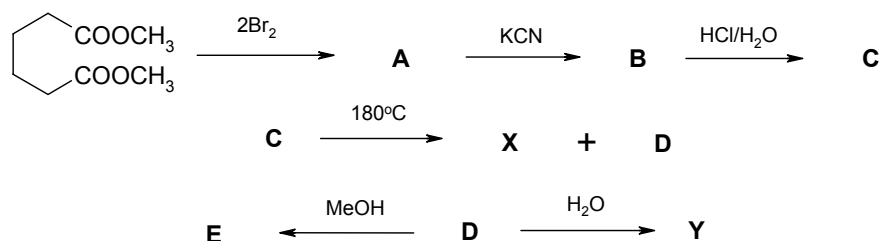
5.3 Розрахуйте періоди напіврозпаду для зазначених температур (результати обчислень занесіть у таблицю). **Який** порядок має реакція розкладу **X**?

5.4 Встановіть E_a розкладу **X**.

5.5 Визначте, при якій температурі слід зберігати розчин **X**, щоб впродовж 10 годин ступінь розкладу не перевищив 10%?

Задача 6. Кислоти бувають різні...

Нижче наведено схему синтезу двох важливих для медичної хімії вихідних речовин **X** та **Y**.



Диметилловий естер адипінової кислоти ввели в реакцію з двома еквівалентами бром утворенням речовини **A**, яка при кип'ятінні в метанолі з ціанідом калію дає сполуку **B**. Гідроліз сполуки **B** у кислому середовищі приводить до органічної кислоти **C** з молярною масою еквівалента 62,7 г/моль. При нагріванні до високої температури речовина **C** виділяє еквімолярну кількість газу з густиною за повітрям

1,52. З розплаву, що утворився, сублімується кристалічна сполука **D**, а єдиним компонентом залишку є кислота **X**, з молярною масою еквівалента 72 г/моль. Сполука **D** взаємодіє з водою з утворенням кислоти **Y**, а з метанолом дає кислоту **E**, що має молярну масу еквівалента 158 г/моль.

6.1 Розшифруйте схему перетворень, якщо відомо:

- кислота **X** має вісь симетрії другого порядку,
- кислота **Y** має площину симетрії.

A	B	C	D
E	X	Y	

6.2 Скільки оптичних ізомерів може мати сполука **A**? Відповідь **обґрунтуйте**.

Задача 7. Задача про комплекси

До водного розчину, що містив природну α -амінокислоту **A** і нітрат кобальту (II), по краплях додали розчин NaOH до початку утворення осаду, після чого реакційну суміш залишили у відкритій посудині. Через декілька тижнів, коли вода майже випарувалася, утворилася суміш кристалів двох речовин **B** і **C**, які відрізняються за кольором і можуть бути легко розділені методом Пастера. Сполука **B** містить 44,9 % C, 6,0 % H і 10,5 % N. В мас-спектрах сполук **B** і **C** спостерігаються піки молекулярного іону за значень відношення m/z , що становлять 401 і 608 а.о.м., відповідно, кожен з яких відповідає однозарядному катіону.

7.1 Визначте склад комплексних сполук **B** і **C**, якщо відомо, що сполука **C** може бути представлена як димер $(X)_2$.

7.2 Запишіть рівняння реакцій утворення **B** і **C**.

7.3 Як впливає заряд ліганду на стійкість комплексних сполук, **які** причини цього впливу?

Поясніть, навіщо в реакційну суміш додавали NaOH.

7.4 Запропонуйте графічну формулу **B**, якщо відомо, що кожен ліганд **A** координується через атоми N і O. **Які** принципово різні **типи** ізомерів можуть бути у сполуки **B**?

7.5 Запропонуйте графічну формулу **C** (для будь-якого одного ізомеру), якщо **A** координується так саме, як і у випадку **B**.

В мас-спектрах сполук (як органічних, так і координаційних) кожен сигнал, у переважній більшості випадків, складається з декількох піків, які розташовано

близько один до одного. Різниця між значеннями m/z «складових» таких піків має величини порядку 1 а.о.м.

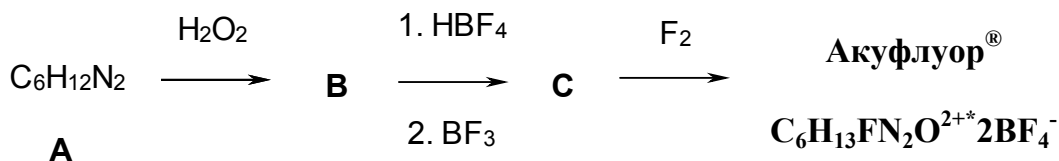
7.6 Серед наведених нижче варіантів пояснення цього феномену **відмітьте** можливі і неможливі **причини** (закресліть неправильну відповідь).

а) протонування частинки (приєднання H^+), якщо частинка містить атоми з неподіленою електронною парою	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>
б) депротонування частинки (відщеплення H^+), якщо частинка містить рухливі іони H^+	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>
в) наявність у складі частинок різних ізотопів атомів	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>
г) захоплення іонів гелію в камері мас-спектрометру	<i>може бути причиною</i>	<i>не може бути причиною</i>

II теоретичний тур

Задача 1. Фторування

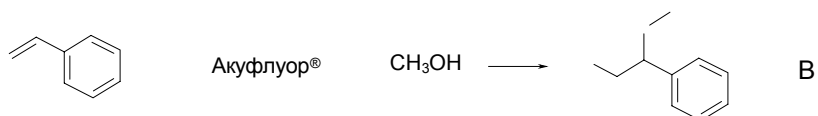
Одним з нових перспективних напрямків сучасної органічної хімії є розробка зручних реагентів для лабораторного використання. Прикладом такого типу реагентів є речовини для електрофільного фторування, оскільки використання молекулярного фтору досить складне у звичайних лабораторних умовах. Нижче зашифрована схема отримання такого реагенту - Акуфлуору® (Y), розроблена фірмою Хонейвіл.



1.1 Зобразіть структурні формули речовин A, B, C та Акуфлуору®, якщо відомо, що речовина A має тільки один сигнал у ПМР спектрі.

A	B $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	C $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OBF}_3^{+*}\text{BF}_4^-$	Акуфлуор® $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}^{2+*} 2\text{BF}_4^-$

До розчину 1,2 ммоль стиролу (X) у суміші 35 мл ацетонітрилу (інертний розчинник) та 5 мл метанолу при 38,8 °C додали розчин 0,6 ммоль Акуфлуору® (Y) у 20 мл ацетонітрилу. При цьому відбувалася реакція:



За перебігом реакції слідували, відбираючи аліквоти реакційної суміші по 10 мл, змішуючи їх з 20 мл 0,02 М розчину KI та титруючи утворену суміш 0,05 М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Одержали наступні результати титрування:

Час, год	1	2	3	4,5	6	10
Об'єм титранту, мл	3,7	3,4	3,2	2,9	2,6	2,0

Залежність концентрацій реагентів X та Y від часу має вигляд:

$$\ln ([X][Y]_0 / [Y][X]_0) / ([X]_0 - [Y]_0) = kt,$$

де $[X]$, $[Y]$ – концентрації реагентів у момент часу t ;
 $[X]_0$, $[Y]_0$ – концентрації реагентів у початковий момент часу.

1.2 Розрахуйте константу швидкості реакції.

1.3 Встановіть порядок реакції та **запишіть** її кінетичне рівняння.

Задача 2. Аналізуючи воду

Концентрація хлоридів та зміна її з часом можуть служити одним з критеріїв забрудненості водойм стічними водами. Для кількісного аналізу хлоридів одним із вживаних методів є меркуриметричне визначення.

Стандартний розчин гідраргірум(II) нітрату неможливо приготувати розчиненням наважки. Тому спочатку готують приблизно 0,01 М розчин розчиненням 1,67 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ у воді та переносять у мірну колбу на 1 літр, додають 5 мл 6 М розчину HNO_3 , доводять до мітки дистильованою водою і титрують ним 25 мл аліквоти стандартного розчину 0,0100 М NaCl , розведеного до титрування в два рази. Як індикатор використовують натрій нітропрурид, що утворює помутніння розчину при певному надлишку іонів Hg^{2+} . Додатково роблять поправку на індикатор, зменшуючи на 0,17 мл об'єм титранту для даної концентрації розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

2.1 Яка роль нітратної кислоти в стандартному розчині гідраргірум(II) нітрату?

2.2 Запишіть рівняння реакції взаємодії розчину гідраргірум(II) нітрату з хлоридом натрію.

2.3 Розрахуйте точну молярну концентрацію розчину гідраргірум(II) нітрату, якщо на титрування трьох аліквот натрій хлориду було використано 13,08; 13,05 та 13,05 мл титранту.

Знаючи точний титр розчину, був проведений аналіз на хлориди в річці Устя м. Рівне в двох різних зонах: при вході в місто (А) та при виході з міста (В), щоб порівняти з результатами минулих років.

Були проаналізовані аліквоти річної води. В залежності від типу річної води, кількісному визначенню хлорид іонів меркуриметричним методом можуть заважати 4 фактори: наявність карбонат аніонів, аміаку, сірководню та наявність каламутності. Для позбавлення від цих факторів використовують наступні методи:

а) підкисляють розчин та підігрівують його; б) додають 0,5 г активованого вугілля, струшують розчин, фільтрують активоване вугілля (перед використанням активованого вугілля його титрують в дистильованій воді розчином гідраргірум(II)



Річка Устя, м. Рівне

нітрату); в) додають по краплинах розчин калій перманганату до рожевого забарвлення, нагрівають розчин, додають етиловий спирт, утворений осад відфільтровують; г) підлучують розчин до рН=12 і повільно нагрівають.

2.4 Чому аміак та сірководень можуть заважати визначенню хлорид іонів?

2.5 Зіставте заважаючі фактори з методами очистки та напишіть рівняння реакцій, які відбуваються в методах очистки а), в), г).

2.6 Чому активоване вугілля титрують перед його використанням?

Визначенню хлоридів також заважають броміди та йодиди. Припустимо, що їх загальна кількість у річній воді 0,02 ммоль/л. Для кожного з двох аналізів (проба **A** і **B**), 2 л води були випарувані, залишок розчинений у дистильованій воді та розчин доведений до мітки 100 мл. На титрування 20 мл аліквоти річної води, було використано 11,73, 11,71, 11,75, 11,73 мл (проба **A**), 17,61, 17,60, 17,94, 17,59 мл (проба **B**) титранта.

2.7 Розрахуйте концентрації хлоридів в точках відбору проб **A** та **B**. Якщо Ви не знайшли у пункті 2.3 точну молярну концентрацію розчину гідраргірум(II) нітрату, прийміть її за 0,01 М.

2.8 Зробіть висновки про зміни в часі концентрації хлоридів використовуючи дані, занесені у таблицю:

	C(Cl ⁻), мг/л (A)	C(Cl ⁻), мг/л (B)
2008	9,18	13,02
2010	9,15	13,83
2013		

Задача 3. Електрохімія

Як відомо, за допомогою електролізу отримують багато цінних хімічних речовин, а електричний струм є одним з найсильніших відновників або окисників. Зокрема, методом електролізу можна отримати металічний марганець високої чистоти з водних розчинів його солей. Марганець є найактивнішим з металів, які можна отримати таким чином. Він осаджується, якщо подати на електрод потенціал, більш від'ємний, ніж рівноважний потенціал марганцевого електрода за даних умов.

3.1 Запишіть схему гальванічного елемента, який можна використати для вимірювання стандартного потенціалу електрода $\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}$ та розрахуйте його

стандартний електродний потенціал при температурі 298 К користуючись такою інформацією:

Речовина	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/К·моль
Mn^{2+} ($a = 1$, водн. розчин)	-220,6	-70,3
Mn (тв.)	0	32,4
H^+ ($a = 1$, водн. розчин)	0	0
H_2 ($p = 1$ бар)	0	130,5

3.2 Розрахуйте електродний потенціал водневого електрода в нейтральному водному розчині при 298 К.

3.3 Запишіть рівняння реакцій, які відбуваються на електродах при електролізі водного розчину $MnSO_4$ з інертним анодом.

3.4 Поясніть, чому при електролізі водного розчину $MnSO_4$ ($a_{Mn^{2+}} = 1$) при поданні на марганцевий електрод потенціалу більш негативного, ніж рівноважний стандартний потенціал $\varphi_{Mn^{2+}/Mn}^\circ$, на ньому виділяється в основному марганець і лише незначна кількість водню. (В першому наближенні можна вважати, що рівноважний потенціал $\varphi_{Me|H_2|H^+}$ водневого електрода несуттєво залежить від природи металу, на якому виділяється водень).

Крім чистого марганцю шляхом електролізу можна також отримати перманганат калію. Один з методів його електрохімічного отримання полягає в окисненні манганвмісного аноду (з феромарганцю або силікомарганцю, тобто сплавів із ~ 80 % вмістом Mn, високий вміст силіцію дозволяє уникнути пасивації аноду).

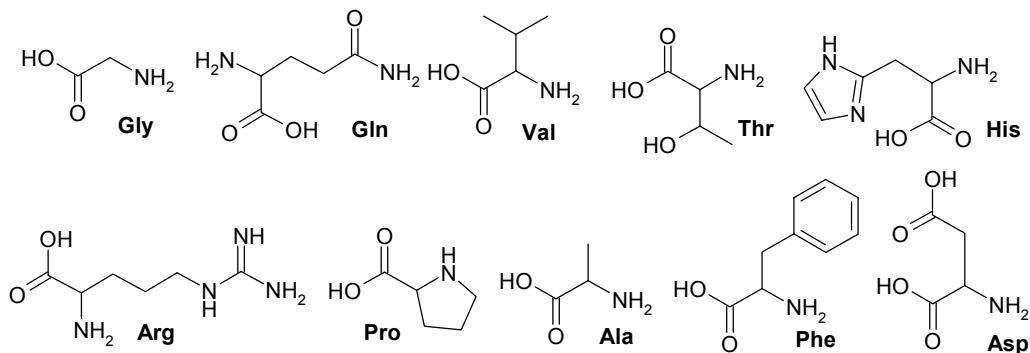
3.5 Запишіть відповідну анодну напівреакцію утворення пермагнанат-іону. **Знайдіть** стандартний потенціал, який відповідає цій реакції, використовуючи отримане вами значення $\varphi_{Mn^{2+}/Mn}^\circ$ та значення $\varphi_{Pt|MnO_4^-, H^+, Mn^{2+}}^\circ = 1,52$ В.

3.6 Знайдіть стандартний потенціал, який відповідає анодній реакції утворення пермагнанат-іону, якщо вона відбувається при pH = 12. **Поясніть**, чому анодне окиснення мангану проводять в лужному середовищі.

3.7 При промисловому отриманні перманганату лужне середовище створюють за допомогою суміші КОН із K_2CO_3 , хоча робити це сумішшю NaOH з Na_2CO_3 було б дешевше. Як ви думаєте, **чому**?

Задача 4. Збудувати та перебудувати

Пептиди — родина природних чи синтетичних сполук, молекули яких побудовані із залишків α -амінокислот, з'єднаних у ланцюг ковалентними пептидними (азот-карбонільними) зв'язками $-C(O)NH-$, внаслідок реакції конденсації. Зв'язок утворюється між α -карбоксильною групою однієї амінокислоти, та α -аміногрупою іншої амінокислоти.



З набору наведених вище амінокислот Gly, Gln, Val, Thr, His, Arg, Pro, Ala, Phe, Asp побудуйте пентапептид (пептид, що містить 5 різних амінокислотних залишків), який мав би наступні властивості:

4.1 Водний розчин має найбільш кисле середовище.

4.2 Водний розчин має найбільш лужне середовище.

4.3 Водний розчин має середовище близьке до нейтрального.

4.4 Пептид має максимальну кількість донорів водневого зв'язку.

4.5 Пептид має максимальну кількість акцепторів водневого зв'язку.

У наведеному вище декапептиді замініть одну з амінокислот на неприродну кислоту А таким чином, щоб:

4.7 Максимально збільшити основність водного розчину.

4.8 Максимально зменшити кількість донорів водневих зв'язків.

4.9 Максимально збільшити кількість донорів водневих зв'язків.

4.10 Максимально зменшити кількість акцепторів водневих зв'язків.

4.11 Максимально збільшити кількість акцепторів водневих зв'язків.

Задача 5. Метод К'ельдаля

Нітроген присутній в природних водах в різних формах, в основному у вигляді нітратів, нітритів, солей амонію та нітрогенвмісних органічних сполук. Всі ці форми нітрогену разом з атмосферним азотом взаємно перетворюються в результаті біохімічних реакцій, всі вони є компонентами азотного циклу.

Макрометод К'ельдаля разом з титруванням часто використовується для визначення вмісту органічного нітрогену в стічних водах. До зразка розчину додають концентровану H_2SO_4 , K_2SO_4 та HgSO_4 у якості каталізатору. Після кип'ятіння розчин нейтралізують додаванням концентрованого NaOH . Газ, що виділяється внаслідок такої обробки, поглинають розчином, що містить надлишок борної кислоти, після чого титрують 0,02 н. розчином H_2SO_4 .

5.1 Ідентифікуйте продукт, що утворюється на стадії кип'ятіння.

5.2 Ідентифікуйте газ, що вивільняється при додаванні NaOH .

5.3 Запишіть іонне рівняння взаємодії між виділеним газом та борною кислотою.

5.4 Запишіть іонне рівняння взаємодії, що відбувається під час фінального титрування.

5.5 Який з перелічених індикаторів найбільше підходить для фінального титрування:

метилоранж (інтервал переходу pH 3,1 – 3,4)

чи фенолфталеїн (інтервал переходу pH 8,0 – 9,6).

Поясніть ваш вибір.

Відомо, що нітрит викликає захворювання на метгемоглобінемію у дітей. В лабораторії нітрит може бути визначений колориметричним методом. Цей метод вимагає приготування серії стандартних нітритних розчинів. Однак, нітрити легко окиснюються в присутності вологи і тому, щоб подальший аналіз був точним, необхідно спочатку провести стандартизацію заздалегідь заготовлених розчинів. Стандартизацію виконують, додаючи відомий надлишок стандартного розчину KMnO_4 та розчину H_2SO_4 до заготовленого нітритного розчину. Фіолетове забарвлення розчину, що виникає внаслідок надлишку перманганату, знебарвлюють за допомогою відомої кількості $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, і потім суміш знову титрують стандартним розчином перманганату.

5.6 Запишіть іонне рівняння взаємодії нітритного розчину із KMnO_4 .

5.7 Запишіть рівняння іонного балансу для останнього титрування.

5.8 Запишіть математичний вираз для обчислення концентрації нітрогену, використовуючи змінні **A**, **B**, **C** та інші, пояснення яких подано нижче:

A: кількість мг/мл N у заготовленому розчині NaNO_2

B: загальне число мл використаного стандартного розчину KMnO_4

C: молярність стандартного розчину KMnO_4

D: загальна кількість мл стандартного розчину $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

E: молярність стандартного розчину $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

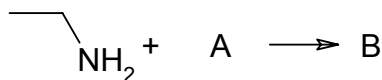
F: кількість мл заздалегідь заготовленого розчину NaNO_2 , взятого для титрування.

Задача 6. Рідкі солі

The applications will be limited only by our imagination
John S. Wilkes, "Ionic Liquids in Synthesis"

Іонними рідинами називають солі з температурами плавлення нижче 100°C . Вони мають низку переваг порівняно з традиційними органічними розчинниками, зокрема є нелеткими, негорючими, піддаються термічному розкладу лише за високих температур ($350\text{--}450^\circ\text{C}$), легко очищуються та регенеруються.

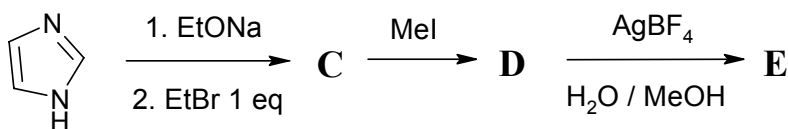
Одним з перших синтезував таку сполуку Поль Вальден у 1914 році, змішавши етиламін з концентрованою кислотою **A**, котра є багатотоннажним продуктом хімічної промисловості. Отримана речовина **B** з температурою плавлення 12°C має такий склад: $w(\text{C}) = 22,2\%$, $w(\text{H}) = 7,47\%$, $w(\text{N}) = 25,9\%$.



6.1 Розшифруйте речовини **A** і **B** та **наведіть** їх структурні формули.

A	B

Іншу іонну рідину **E** з температурою топлення 15°C можна отримати за схемою:



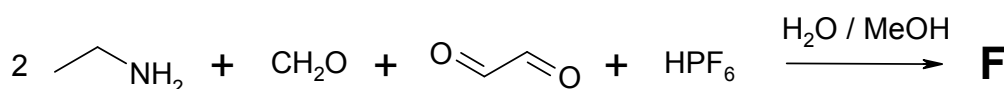
6.2 Розшифруйте схему перетворень та **наведіть** структурні формули речовин **C**, **D** та **E**.

C	D	E

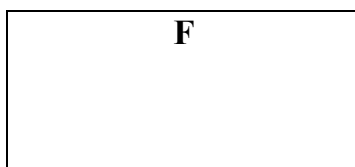
6.3 Який з перелічених реагентів не можна використати для метилювання **C** замість етил йодиду: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$, CH_3F ? Вибір **обґрунтуйте**.

6.4 Чому в синтезі речовини **E** використано саме AgBF_4 , а не більш доступну натрієву чи калієву сіль?

Іонна рідина **F** є аналогом речовини **E** з температурою плавлення 71°C , катіон якої має площину симетрії та вісь симетрії другого порядку. **F** можна отримати в одну стадію за наступною схемою:



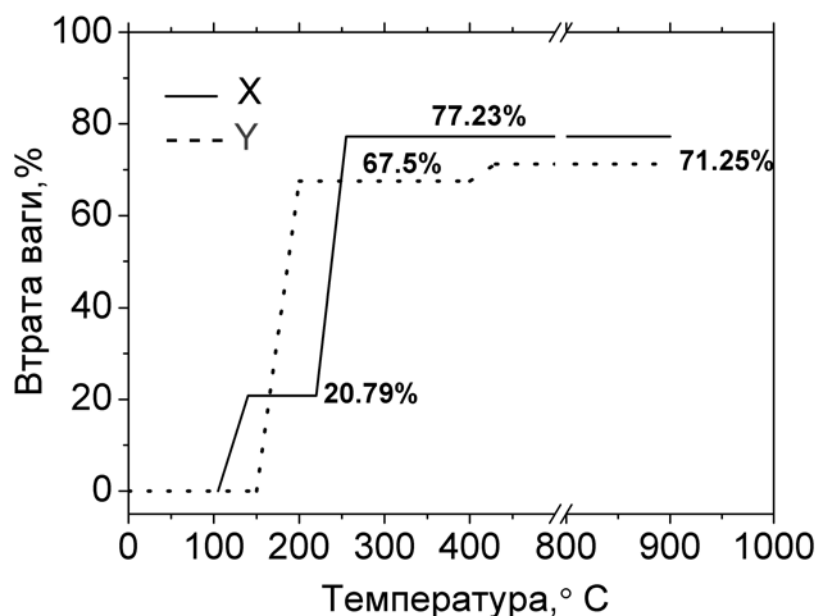
6.5 Наведіть структурну формулу речовини **F**.



6.6 Скільки сигналів у ^1H ЯМР та ^{13}C ЯМР спектрах мають речовини **E** та **F**.

Задача 7. Термічний аналіз

Кристалічні сполуки **X** (кристалогідрат нітрату тривалентного металу) та **Y** однакового якісного складу піддали термічному аналізу. Отримані дані термогравіметрії виглядають наступним чином:



Відомо, що сіль **Y** можна отримати наступним чином: наважку солі **X** масою 3,03 г розчиняють у воді та доводять об'єм розчину до 10 мл (при цьому утворюється 1М розчин солі з $\text{pH}=1$). До утвореного розчину додають 260 мг цинкових ошукрок (еквівалентна кількість), отриманий розчин витримують 12 годин (до повного розчинення цинку) при 15°C. Поступове охолодження даного розчину призводить до випадання чудових кристалів **Y**, які після фільтрування та висушування важать 1,2 г (вихід 50%). При цьому у фільтраті залишаються три солі: **Y**, **A** та **B** (не дає твердого залишку при нагріванні до 220 °C). Альтернативним методом отримання **Y** є повільне додавання при охолодженні розчину NaOH до солі **X** у еквімолярній кількості, з наступним випаровуванням розчину на 2/3 за об'ємом, охолодженням до 10 °C та фільтрування осаду **Y**.

7.1 Встановіть сполуки **A**, **B**, **X**, **Y** та **Z**, якщо відомо, що бінарна речовина **Z** є кінцевим продуктом термічного розкладу **X**.

7.2 Запишіть рівняння хімічних реакцій, які відбуваються при термічному розкладі сполук **X** та **Y**, вказавши також проміжні продукти.

7.3 Поясніть низьке значення pH розчину солі **X**. Якою є концентрація H^+ у даному розчині?

7.4 Запишіть рівняння реакцій, що відбуваються при синтезі сполуки **Y**.