

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/277774329>

Всеукраїнські олімпіади з хімії. Завдання та розв'язки. Навчальний посібник. Частина 2.

Book · January 2012

DOI: 10.13140/RG.2.1.1751.4649

CITATIONS

0

READS

345

9 authors, including:



[Yuriy V Kholin](#)

V. N. Karazin Kharkiv National University

61 PUBLICATIONS 413 CITATIONS

SEE PROFILE

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

ВСЕУКРАЇНСЬКІ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ. ЗАВДАННЯ ТА РОЗВ'ЯЗКИ

В 2 частинах

Частина 2

Схвалено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України

Харків – 2012

УДК 54:373.5.091.27(076.1)

ББК 74.262.4я721.6

В 84

Рецензенти:

проректор з наукової роботи Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського, завідувач кафедри загальної хімії, доктор хімічних наук, професор **В.Ф. Шульгін**;
учитель-методист гімназії № 1 Люботинської міської ради Харківської області, заслужений учитель України **З. В. Котляр**.

*Схвалено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
для використання у загальноосвітніх навчальних закладах
(лист № 1-4/18-Г-291 від 29.04.2011 р.)*

В 84 **Всеукраїнські** олімпіади з хімії. Завдання та розв'язки : навч. посіб. : В 2 ч. Ч. 2 / Ю. В. Холін, О. Ю. Усенко, Д. М. Волочнюк, К. С. Гавриленко, О. А. Жикол, М. О. Колосов, І. В. Комаров, Г. І. Мальченко, С. А. Неділько ; за ред. проф. Ю. В. Холіна. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 288 с.

ISBN 978-966-623-884-2 (I ч.)

ISBN 978-966-623-887-3 (II ч.)

У навчальному посібнику представлено повні комплекти завдань (понад 400 задач) теоретичних турів IV етапу Всеукраїнських олімпіад з хімії, що проходили у 2003–2011 роках. До всіх задач наведено розв'язки та відповіді. У книзі також наведені докладна програма підготовки учнів до IV етапу Всеукраїнських олімпіад з хімії та список рекомендованої літератури. Навчальний посібник буде корисний учителям, методистам, учням загальноосвітніх навчальних закладів.

УДК 54:373.5.091.27(076.1)

ББК 74.262.4я721.6

ISBN 978-966-623-884-2 (I ч.)

ISBN 978-966-623-887-3 (II ч.)

© Холін Ю. В., Усенко О. Ю., Волочнюк Д. М.,
Гавриленко К. С., Жикол О. А., Колосов М. О.,
Комаров І. В., Мальченко Г. І., Неділько С. А., 2012
© Літвінова О. О., макет обкладинки, 2012

ЗМІСТ

45 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЧЕРНІГІВ, 2008 РІК)	4
8 клас	4
9 клас	11
10 клас	21
11 клас	35
46 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ОДЕСА, 2009 РІК)	60
8 клас	60
9 клас	66
10 клас	79
11 клас	93
47 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ІВАНО-ФРАНКІВСЬК, 2010 РІК)	119
8 клас	119
9 клас	135
10 клас	148
11 клас	166
48 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЛУГАНСЬК, 2011 РІК)	192
8 клас	192
9 клас	209
10 клас	226
11 клас	243
РЕКОМЕНДАЦІЇ З ПІДГОТОВКИ ДО ІV ЕТАПУ ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ	272
ВИБРАНА ЛІТЕРАТУРА ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО ІV ЕТАПУ ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ	279
ДОВІДКОВІ МАТЕРІАЛИ	283
ДОДАТОК. СКЛАД ТА РЕЗУЛЬТАТИ УЧАСТІ КОМАНД УКРАЇНИ В МІЖНАРОДНИХ ХІМІЧНИХ ОЛІМПІАДАХ	286

45 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЧЕРНІГІВ, 2008 рік)

8 КЛАС

📖 Задача 1. Історична хімія

Протягом XVII–XIX ст. хіміки активно вели пошук нових елементів. Юний хімік зібрав деякі дані щодо цих вчених та відкритих ними елементів у таблицю, але з часом загубив цей папірець та спробував відновити усі дані по пам'яті. Ось що він зміг згадати:

Автор відкриття	Елемент	Походження назви елемента з латини	Рік відкриття
Даніель Резерфорд	N	той, що утворює воду	1772
Бранд	O	той, що утворює кислоти	1774
Арфведсон	P	камінь	1669
Прістлі і Шеєле	H	той, що утворює селітру	1766
Муассан	F	той, що несе світло	1886
Кавендиш	He	тікти	1895
Рамзай	Li	сонце	1817

При цьому Юний хімік запам'ятав точно лише рік відкриття кожного з елементів.

1. Виправте всі невідповідності в таблиці Юного хіміка, створивши свою таблицю.

2. Які прості речовини (і скільки) відповідають наведеним елементам? Назвіть їх. Вкажіть агрегатний стан та колір кожної за стандартних умов.

3. Які з простих речовин, утворених даними елементами, реагують з водою? За яких умов? Наведіть рівняння відповідних хімічних реакцій.

4. Які бінарні сполуки з наведеними елементами може утворювати фосфор? В якій з них масова частка фосфору найбільша? Розрахуйте її.

Розв'язок

1.

Автор відкриття	Елемент	Походження назви елемента	Рік відкриття
Даніель Резерфорд	N	<i>Nitron genes</i> – той, що утворює селітру	1772
Прістлі і Шеєле	O	<i>Oxy genes</i> – той, що утворює кислоти	1774
Бранд	P	<i>Phosphoros</i> – той, що несе світло	1669
Кавендиш	H	<i>Hydro genes</i> – той, що утворює воду	1766
Муассан	F	<i>Fluere</i> – тікти	1886
Рамзай	He	<i>Helios</i> – сонце	1895
Арфведсон	Li	<i>Lithos</i> – камінь	1817

До речі, прийнята російськими хіміками назва флуору, як і українська назва простої речовини – *фтор*, походить не від слова *fluere* – тікти, а від грецького *phóros* – руйнування.

2. Нітрогену відповідає єдина проста речовина – азот N_2 (безбарвний газ). Оксигену відповідають дві прості речовини – кисень O_2 (безбарвний газ) та озон O_3 (блідо-синій газ). Фосфору відповідають принаймні дві метастабільні форми – білий фосфор P_4 (біла тверда речовина), червоний фосфор $P_{4-\infty}$ (тверда речовина від оранжевого до фіолетового кольору) та стабільна модифікація – чорний фосфор P_{∞} . Гідроген утворює єдину просту речовину – водень H_2 (безбарвний газ). Флуор утворює єдину просту речовину – фтор F_2 (жовто-зелений газ). Гелій існує у вигляді одноатомних молекул і є безбарвним газом. Літій є металом – твердою, сріблястою речовиною.

3. $O_3 + H_2O = H_2O_2 + O_2$ (пропускання озону при охолодженні),

$2P_4 + 12H_2O = 3H_3PO_4 + 5PH_3$ (нагрівання $> 500^\circ C$),

$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$ (кімнатна температура),

$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2$ (кімнатна температура).

4. P_3N_5 , PN , P_4O_{10} , P_4O_6 , PH_3 , PF_3 , PF_5 , Li_3P . Максимальна масова частка фосфору в PH_3 – 91,1%.

📖 Задача 2. Перестав та визнач!

За даними хімічного аналізу було встановлено кількісний склад сполук: 1) $CaCl_2O$; 2) $HClMgO$; 3) $BaC_2H_2O_6$; 4) $H_4N_2O_3$; 5) $H_{14}ZnSO_{11}$.

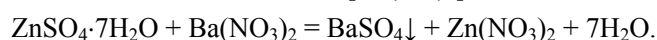
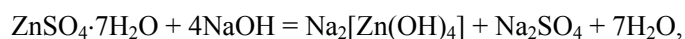
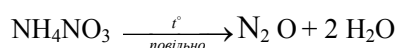
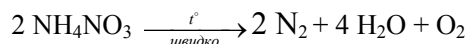
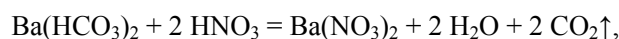
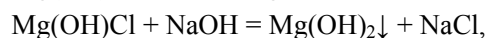
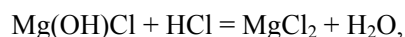
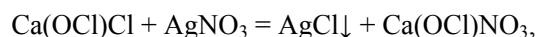
1. Встановіть сполуки, назвіть їх, наведіть їхні формули. До яких класів вони відносяться?

2. Наведіть для кожної з цих сполук по дві принципово різні реакції.

Розв'язок

1. $Ca(OCl)Cl$ – сіль, хлорид-хлорат(I) кальцію (хлорне вапно); 2) $Mg(OH)Cl$ – сіль, гідроксохлорид магнію (основний хлорид магнію); 3) $Ba(HCO_3)_2$ – сіль, гідрокарбонат барію; 4) NH_4NO_3 – сіль, нітрат амонію; 5) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – кристалогідрат солі, гептагідрат сульфату цинку.

2. Можливі реакції:



Задача 3. Вуглекислий газ у біосфері

Первинним джерелом діоксиду карбону в біосфері є вулканічна діяльність, пов'язана з дегазацією мантії та нижніх горизонтів земної кори. Кругообіг та утилізація CO_2 у природі здійснюється двома основними шляхами: а) за рахунок живих організмів (поглинання рослинами під час фотосинтезу та виділення CO_2 під час дихання); б) так званим карбонатним шляхом, коли надлишок вуглекислого газу відкладається у вигляді мармуру та крейди. Останнім часом вміст CO_2 в атмосфері стрімко зростає, зумовлюючи глобальне підвищення температури на Землі.

1. Де більша масова частка вуглекислого газу – у воді чи в повітрі й у скільки разів (20°C , 1 атм)? Розчинність вуглекислого газу у воді за цих умов складає $88 \text{ см}^3/100 \text{ мл}$ води, а у повітрі його об'ємна частка дорівнює 0,030%. Середню молярну масу повітря прийміть за 29 г/моль, а густину води за 1 г/мл. Різницею об'ємів води та розчину CO_2 знехтуйте.

2. Як би змінилася температура води, якби весь вуглекислий газ, який в ній міститься, миттєво перетворився би на глюкозу? Для розрахунків використайте термодімічне рівняння утворення глюкози:



Питома теплоємність води складає $4,18 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$. Зміною об'єму розчину знехтуйте.

3. Куди переноситься вуглекислий газ світовим океаном (від екватора до полюсів чи навпаки)? Які негативні наслідки можливі при відсутності такого переносу?

4. Як називається глобальне підвищення температури біосфери Землі, зумовлене зростанням концентрації CO_2 ? Який механізм дії вуглекислого газу?

Розв'язок

1. Розрахуємо масову частку вуглекислого газу у повітрі. Прийmemo, що кількість речовини $n(\text{повітря}) = 1$ моль, тоді

$$m(\text{CO}_2) = (0,0003 \text{ моль}) \cdot 44 \text{ г/моль} = 0,0132 \text{ г},$$

масова частка CO_2

$$w_{\text{пов}}(\text{CO}_2) = (0,0132 / 29) \cdot 100\% = 0,0455 \%$$

Розрахунок масової частки вуглекислого газу у воді.

Прийmemo $V(\text{вода}) = 100$ мл, тоді її маса дорівнює 100 г. Маса

$$m(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2) \cdot n(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2) \cdot \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{44 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ атм} \cdot 0,088 \text{ л}}{293 \text{ К} \cdot 1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л/моль} / 273 \text{ К}} = 0,161 \text{ г},$$

$$w_{\text{вода}}(\text{CO}_2) = 0,161 / (100 + 0,161) = 0,161\%,$$

$$w_{\text{вода}}(\text{CO}_2) / w_{\text{пов}}(\text{CO}_2) = 0,161 / 0,0455 = 3,54.$$

2. Кількість речовини CO_2 в 1 л водного розчину:

$$n(\text{CO}_2) = (0,088 \cdot 10 \cdot 273) / (22,4 \cdot 293) \text{ моль} = 3,66 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Кількість теплоти, що поглинеться при його перетворенні на глюкозу:

$$Q = -2692 \cdot 0,0366 / 6 = -16,4 \text{ кДж}.$$

Зміна температури $\Delta t^\circ = -16,4 / 4,18 \text{ }^\circ\text{C} = -3,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Відбувається перенос CO_2 від північних та південних широт до екватора, де вуглекислий газ зв'язується внаслідок інтенсивного фотосинтезу. За відсутності такого переносу виникне порушення чинної екологічної рівноваги, що може призвести до катастрофічних змін на Землі внаслідок зміщення кліматичних зон.

4. Так званий парниковий ефект зумовлений тим, що CO_2 пропускає сонячні промені, але частково поглинає теплове випромінювання земної поверхні. Внаслідок цього надлишок CO_2 не дозволяє Землі ефективно охолоджуватися.

Задача 4. Майже незамінний оксид

Розповсюджений у природі оксид неметалу **Е** має величезне практичне значення та широко використовується у народному господарстві. Юний хімік проаналізував оксид **Е** і знайшов, що масова частка **Е** у цьому оксиді складає $46 \pm 2\%$. Відомо, що зазначений оксид не реагує з водою, а **Е** знаходиться у 14-й групі Періодичної системи елементів.

1. Визначте формулу оксиду.

2. Напишіть по одному рівнянню реакцій цього оксиду з металом, неметалом, кислотою та сіллю, вкажіть умови проведення реакцій та де вони використовуються.

Розв'язок

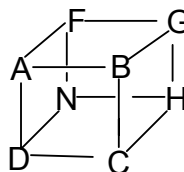
1. SiO_2 .
2. Можливі реакції:
 $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} + \text{Si}$ (добування кремнію),
 $2\text{C} + \text{SiO}_2 = 2\text{CO} + \text{Si}$ або $3\text{C} + \text{SiO}_2 = 2\text{CO} + \text{SiC}$ (добування технічного кремнію та карборунду),
 $4\text{HF} + \text{SiO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4 \uparrow$ (травлення скла),
 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ (виробництво скла)

Задача 5. Хімічний «кубик-рубик»

Правильний розв'язок має бути не лише витонченим, але й простим.

Уотсон Дьюї

Мільйони людей полюбують чудову іграшку – кубик Рубіка. На перший погляд, досить важко одразу знайти правильну комбінацію перестановок, яка б привела іграшку у початковий вигляд. Але згодом було доведено, що класичний кубик Рубіка можна зібрати, використавши не більше, ніж 26 поворотів. Останній рекорд часу зборки цієї логічної іграшки був встановлений 14 жовтня 2007 року. Він складає лише 9,77 секунди! Ми пропонуємо вам нову гру – хімічний «кубик-рубик». Правила цієї гри трохи простіші. У вершинах куба розташовані деякі хімічні речовини, зашифровані літерами:



1. Запропонуйте такі речовини, які б відповідали даним перетворенням зі спонтанним перебігом реакції. Напрямок перетворень є довільним.
2. Поверніть одну з граней кубика на 90° або на 180° . Зобразьте новий кубик, що утвориться, та вкажіть напрям та умови перетворень, що відповідають його ребрам.

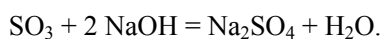
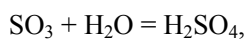
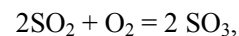
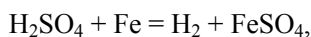
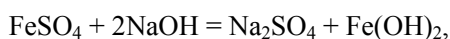
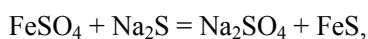
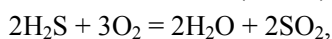
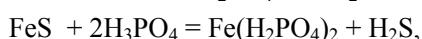
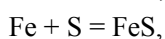
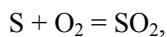
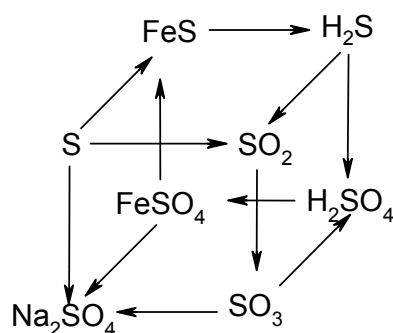
Обов'язкові правила гри у хімічний «кубик-рубик»:

- А. Зображаючи «кубик-рубик», на схемі стрілочкою необхідно вказувати напрями перетворень (наприклад, перехід $A \rightarrow B$ відповідає переходу від речовини А до речовини В).
- Б. Для кожного хімічного перетворення потрібно записати рівняння реакції.
- В. Речовини в іграшці не повинні повторюватись.
- Г. Гравець може використовувати необхідні йому реагенти (неорганічні кислоти, луги, гази тощо).

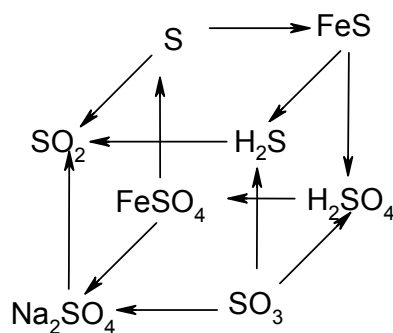
Порада: найпростіше почати гру, прийнявши речовину А простою.

Розв'язок

1. Наприклад,



2.



📖 Задача 6. «Зернятка в кишені»

В романі Агати Крісті «Зернятка в кишені» містер Рекс Фортеск'ю помер після сніданку вдома, у так званій «тисовій хижині». Інспектор Ніл з'ясував, що причиною смерті містера Фортеск'ю було отруєння алкалоїдом таксином, який міститься в ягодах та листях саме тисового дерева. Цей алкалоїд діє через декілька годин після надходження до організму, вражаючи нервову систему та органи

травлення. За припущенням інспектора, настоянку з тисових ягід злочинець підлив у каву, яка також є гіркою, і це завадило помітити отруту на смак.

До молекули таксину входять карбон (масова частка в сполуці 66,37%), гідроген (7,62%), кисень (23,92%) та один атом невідомого елемента. Молярна маса таксину менша за 1000 г/моль.

Масова частка таксину в ягодах 0,15 %; діаметр ягоди 5 см; густина ягоди 0,4 г/см³; смертельна доза таксину 0,0001 моль. Врахуйте, що лише 85% таксину з ягід переходить в настоянку. Вважайте ягоди абсолютно сферичними.

1. Визначте молекулярну формулу таксину та розрахуйте його молярну масу.

2. При спалюванні таксину в надлишку кисню утворюється три продукти (20°C): газ, рідина та проста речовина. Які це продукти?

3. Розрахуйте густину утвореної газової суміші за нормальних умов (1 атм, 0 °C).

4. Використовуючи наведені вище дані, розрахуйте мінімальну кількість ягід, необхідну для приготування отруйної настоянки (вважайте, що отруйним в цій настоянці є лише таксин).

Розв'язок

1. Визначимо формулу таксину. Масова частка невідомого елемента X

$$w(X) = (100 - 66,37 - 7,62 - 23,92)\% = 2,09\%$$

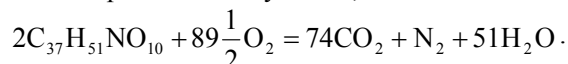
$$\begin{aligned} n(C):n(H):n(O):n(X) &= \frac{w(C)}{M(C)} : \frac{w(H)}{M(H)} : \frac{w(O)}{M(O)} : \frac{w(X)}{M(X)} = \frac{66,37}{12} : \frac{7,62}{1} : \frac{23,92}{16} : \frac{2,09}{M(X)} = \\ &= 5,531 : 7,62 : 1,495 : \frac{2,09}{M(X)} = 3,7 : 5,1 : 1 : \frac{1,398}{M(X)} = 37 : 51 : 10 : \frac{13,98}{M(X)}. \end{aligned}$$

Підходить єдиний варіант: $\frac{13,98}{M(X)} = 1$, звідки $M(X) = 13,98$ (г/моль), тобто

$X \equiv N$ (при припущенні, що $\frac{13,98}{M(X)} = 0,5$, $M(X) = 28$ г/моль ($X = Si$), але сполука

$C_{74}H_{102}SiO_{20}$ має молярну масу більшу за 1000 г/моль). Отже, формула таксину $C_{37}H_{51}NO_{10}$, молярна маса 669 г/моль.

2, 3. Продуктами згорання таксину є CO_2 , H_2O та N_2 .



Середня молярна маса газової суміші $M(\text{суміш}) = 43,79$ г/моль, її густина за нормальних умов 1,95 г/см³.

Летальна доза таксину: $m = n \cdot M = 0,0001 \cdot 669 = 0,0669$ (г).

Визначимо вміст таксину в одній ягоді.

$$\text{Об'єм ягоди } V_{\text{ягода}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{5}{2}\right)^3 = 65,4 \text{ (см}^3\text{)},$$

$$\text{маса ягоди } m_{\text{ягода}} = \rho \cdot V_{\text{ягода}} = 0,4 \cdot 65,4 = 26,2 \text{ (г)}.$$

Маса таксину в одній ягоді становить 0,0393 г, а до настоянки з однієї ягоди переходить 0,0334 г. Отже, для отруєння потрібні дві ягоди.

📖 Задача 7. Ядерна хімія

Відомі основні види радіоактивного розпаду: α та β . α -Розпад, характерний для елементів з атомними масами понад 140 а.о.м, полягає у випромінненні α -частинки (ядро гелію, ${}^4_2\text{He}$). β -Розпад являє собою викидання ядром β -частинки (електрона, ${}_{-1}e$) та часто конкурує з α -розпадом. До явищ β -розпаду також відносять електронне захоплення (К-захоплення) та позитронний розпад, який полягає у викиданні ядром позитрона (β^+ -частинка або позитрон, ${}_{+1}e$). γ -Промені (жорстке випромінювання) спостерігаються при вказаних видах розпаду, а також при перетворенні нестабільних ядерних ізомерів на стабільні.

При розпаді нукліда ${}^{212}\text{Bi}$ конкурують два основні процеси – α -розпад (34 %) та β -розпад (64 %).

1. Запишіть схеми перетворень, якщо відомо, що обидва продукти ядерних реакцій перетворюються на стабільний нуклід Pb.

2. Запишіть схеми α -розпаду таких ядер: ${}^{233}\text{U}$, ${}^{228}\text{Th}$, ${}^{231}\text{Pa}$.

3. Запишіть рівняння β^+ -розпаду та К-захоплення для нукліда ${}^{26}\text{Al}$.

Відомі 4 радіоактивні ряди, родоначальниками яких є такі елементи:

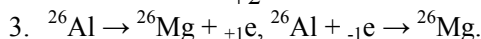
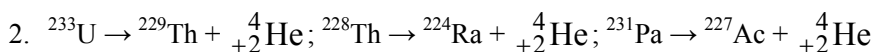
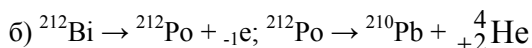
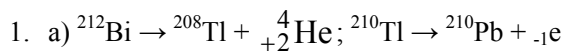
${}^{232}\text{Th}$ (період напіврозпаду $\tau_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ років), ${}^{238}\text{U}$ ($\tau_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ років),

${}^{235}\text{U}$ ($\tau_{1/2} = 7,0 \cdot 10^8$ років), ${}^{237}\text{Np}$ ($\tau_{1/2} = 2,1 \cdot 10^6$ років).

4. Поясніть той факт, що, незважаючи на порівняно малий період напіврозпаду, на Землі завжди присутні природні ізотопи ${}^{226}\text{Ra}$ ($\tau_{1/2} = 1600$ років) та ${}^{218}\text{Po}$ ($\tau_{1/2} = 3$ хв.), але відсутній ізоотп ${}^{233}\text{U}$ ($\tau_{1/2} = 1,6 \cdot 10^5$ років).

Для віднесення того чи іншого нукліда до певного ряду необхідно, щоб різниця в атомних масах цього нукліда та родоначальника ряду ділилася без залишку на 4. Час існування Землі оцінюється приблизно у 4,51 млрд років.

Розв'язок



4. Нукліди ${}^{226}\text{Ra}$ та ${}^{218}\text{Po}$ відносяться до радіоактивного ряду ${}^{238}\text{U}$, а ${}^{233}\text{U}$ – до ряду ${}^{237}\text{Np}$. Оскільки для ${}^{238}\text{U}$ час напіврозпаду порівняний з часом існування Землі, то будь-який з його членів можна знайти у природі. ${}^{233}\text{U}$, як і всі інші члени цього ряду, у природі не зустрічається, оскільки навіть для найбільш стабільного з них – ${}^{237}\text{Np}$ – пройшло приблизно $10^9 / 10^6 = 1000$ періодів напіврозпаду.

9 КЛАС

📖 Задача 1. Зелень Шеєле

«Зелень Шеєле» є нерозчинною у воді основною сіллю, яка раніше використовувалася як компонент зеленої фарби для шпалер. Фарби на її основі

мали красивий колір і були поширеними в Парижі у XVIII–XIX ст. За високої вологості повітря один з елементів, що входить до складу цієї солі, утворює летючі отруйні речовини. Цей процес був причиною повільного отруєння тих, хто вирішив прикрасити свій будинок такими шпалерами. Існує думка, що Наполеон в 1821 році отримав таке хронічне отруєння на о. Св. Олени, що і стало причиною його смерті.

При розчиненні «зелені Шееле» масою 5,90 г в розчині хлоридної кислоти випадає білий осад масою 1,98 г. Цей осад відфільтрували та відновили цинком в хлоридній кислоті. При цьому виділилося 0,448 л газу (н.у.). Якщо до фільтрату додати луг, то утворюється синій осад, при прожарюванні якого утворюється чорний залишок масою 3,20 г, який можна відновити воднем до червоного металу. При прожарюванні на повітрі «зелень Шееле» втрачає 12,2 % маси.

1. Визначте формулу «зелені Шееле».
2. Наведіть рівняння всіх згаданих реакцій.
3. Який з елементів, що входить до складу «зелені Шееле», був причиною повільного отруєння?

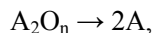
Розв'язок

1. Оскільки «зелень Шееле» складається з чотирьох елементів, то її можна представити у вигляді трьох оксидів, одним з яких обов'язково є вода: $x\text{AO} \cdot y\text{BO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При прожарюванні цієї сполуки маса втрачається за рахунок видалення води та, можливо, ще якогось леткого оксиду.

За якісною оцінкою можна припустити, що синій осад – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який розкладається на CuO (маса $m = 3,20$ г), тоді при прожарюванні сполука втрачає лише воду ($m = 5,90 \cdot 0,122 = 0,72$ г), а маса третього оксиду $5,90 - 3,20 - 0,72 = 1,98$ (г). Отже, цей осад – оксид, який далі відновлюється, утворюючи газ (кількість речовини $n = 0,02$ моль).

Якщо відбувається процес



кількості речовини становлять: $n(\text{A}) = 0,02$ моль, $n(\text{A}_2\text{O}_n) = 0,01$ моль, звідки молярна маса $M(\text{A}_2\text{O}_n) = \frac{1,98}{0,01} = 198$ (г/моль), молярна маса атомів А $M(\text{A}) = \frac{198 - 16n}{2}$.

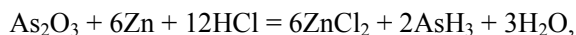
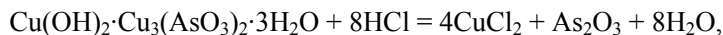
При $n = 3$ $M(\text{A}) = 75$ г/моль, що відповідає арсену.

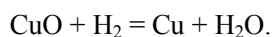
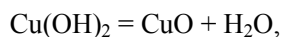
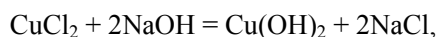
Співвідношення кількостей речовини

$$n_{\text{CuO}} : n_{\text{As}_2\text{O}_3} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3,2}{80} : \frac{1,98}{198} : \frac{0,72}{18} = 4 : 1 : 4.$$

Отже, формула «зелені Шееле» – $4\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
або $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Рівняння реакцій:





3. Арсен.

📖 Задача 2. Активний хлор

Вміст так званого «активного хлору» визначається в дезинфікованій ним питній воді та стічних водах, які доводиться хлорувати. Основною формою активного хлору є гіпохлоритна кислота HClO та її солі.

Для визначення концентрації «активного хлору» в шкільному басейні працівник санітарно-епідеміологічної станції приготував наважку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою 0,125 г, розчинив її у воді, підкислив сульфатною кислотою та додав надлишок KI . На титрування добутого розчину з крохмалем в якості індикатора пішло 21,30 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Аналітик відібрав 1000 мл води з басейну, підкислив HCl , додав надлишок KI і відтитрував розчином натрій тіосульфату з крохмальним індикатором. На титрування пішло 16,50 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. Визначте концентрацію «активного хлору» (в мг/л) у шкільному басейні, прийнявши, що весь хлор знаходиться у вигляді NaClO , а масова частка «активного хлору» (в %) у речовині чисельно дорівнює масі молекулярного хлору, що виділяє з розчину KI таку ж кількість I_2 , що і 100 г речовини, яку аналізують.

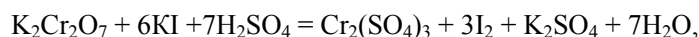
2. Як змінюється молярна концентрація еквівалентів розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при тривалому зберіганні? Відповідь аргументуйте.

3. Наведіть приклади трьох речовин, в яких масова частка «активного хлору» перевищує 100%, та розрахуйте вміст «активного хлору» в них.

4. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

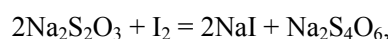
Розв'язок

1. Знайдемо кількість речовини I_2 , яка утворилась при взаємодії з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



кількість речовини $n(\text{I}_2) = 3 \cdot n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3 \cdot 0,125 / 294 = 1,28 \cdot 10^{-3}$ (моль).

Знайдемо концентрацію розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



кількість речовини $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = 2 \cdot 1,28 \cdot 10^{-3} = 2,56 \cdot 10^{-3}$ (моль),

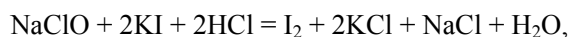
$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / V(\text{p-n}) = 2,56 \cdot 10^{-3} / 21,3 \cdot 10^{-3} = 0,12$ (моль/л).

Знайдемо кількість речовини I_2 , яка утворилась при взаємодії KI з NaClO :

$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 16,50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,12 = 1,98 \cdot 10^{-3}$ (моль),

$n(\text{I}_2) = 0,5 \cdot n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,99 \cdot 10^{-3}$ (моль).

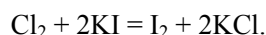
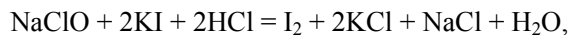
Знайдемо масу NaClO в 1 л води.



$$n(\text{NaClO}) = n(\text{I}_2) = 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

$$m(\text{NaClO}) = 0,99 \cdot 10^{-3} \cdot 74,5 = 73,8 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Знайдемо масову частку «активного хлору» (*Cl) в NaClO.



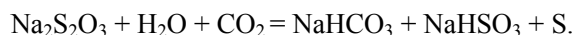
Масова частка $w(*\text{Cl}) = 71,0 / 74,5 = 0,953$.

Знайдемо масу «активного хлору», що міститься в $73,8 \cdot 10^{-3}$ г NaClO, та його концентрацію:

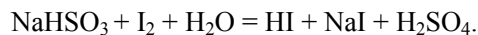
$$m(*\text{Cl}) = 0,953 \cdot 73,8 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 70,3 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

$$c(*\text{Cl}) = 70,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/л (70,3 мг/л)}.$$

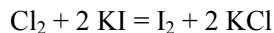
2. Молярна концентрація еквівалентів розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при тривалому зберіганні дещо збільшується за рахунок реакції з вуглекислим газом повітря:



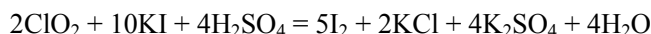
Утворений NaHSO_3 , на відміну від $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, реагує з йодом в мольному співвідношенні 1:1:



3. За реакцією



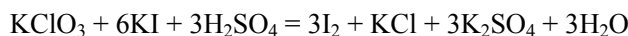
1 моль I_2 виділяється за рахунок реакції 71 г Cl_2 (100%), тобто хлор є двоелектронним окисником. Для того щоб сполука мала більший вміст «активного хлору», кожен атом хлору в ній повинен приймати при відновленні кількість електронів, більшу ніж 1. Наприклад, за реакцією



1 моль I_2 виділяється за рахунок реакції 27 г ClO_2 , тобто масова частка

$$w(*\text{Cl}) = (71 / 27) \cdot 100\% = 263 \%$$

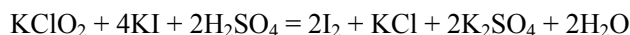
За реакцією



1 моль I_2 виділяється за рахунок реакції 40,8 г KClO_3 , тобто

$$w(*\text{Cl}) = (71 / 40,8) \cdot 100 = 174 \%$$

За реакцією



1 моль I_2 виділяється за рахунок реакції 53,25 г KClO_2 , тобто

$$w(\text{Cl}) = (71 / 53,25) \cdot 100 = 133 \%$$

Задача 3. Електроліз

Електроліз 400 г водного розчину з масовою часткою CuSO_4 8% в електролізері з інертними електродами при силі струму 21,44 А продовжували до того моменту, поки маса розчину не зменшилася на 20,5 г.

1. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються на електродах при електролізі.

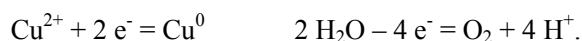
2. Розрахуйте масові частки сполук у розчині, одержаному після завершення електролізу, та маси речовин, що утворилися на електродах.

3. Запишіть рівняння, що подають залежність від часу (с) загальної маси речовин, що утворюються на електродах під час електролізу.

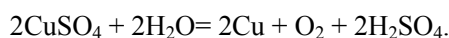
4. Побудуйте графік залежності зміни маси розчину від часу.

Розв'язок

1. (-) Катод $\leftarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ Анод (+)



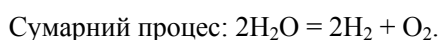
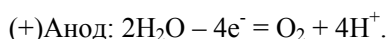
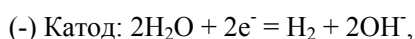
2. У розчині знаходилось $m = 0,08 \cdot 400 \text{ г} = 32 \text{ г}$ CuSO_4 , що складає 0,2 моль. При електролізі на електродах виділяються мідь та кисень:



При повному відновленні іонів Cu^{2+} до міді на електродах виділяється 0,2 моль міді та 0,1 моль кисню,

$$m_1 = 0,2 \cdot 64 + 0,1 \cdot 32 = 16 \text{ (г)}.$$

Після осадження міді починається електроліз розчину сірчаної кислоти, на катоді буде виділятися водень:



Маса води, що розкладалася, складає $20,5 \text{ г} - 16 \text{ г} = 4,5 \text{ г}$ (0,25 моль). Отже, на електродах виділилося:

Катод: 0,2 моль (12,8 г) міді та 0,25 моль (0,5 г) водню.

Анод: $0,1 + 0,25 / 2 = 0,225$ (моль) (7,2 г) кисню.

В розчині залишилося 0,2 моль або $0,2 \cdot 98 = 19,6$ (г) сірчаної кислоти.
Масова частка

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{19,6}{400 - 20,5} \cdot 100\% = 5,16\%.$$

3. За законом Фарадея визначимо час, за який пройде повне відновлення міді:

$$m = \frac{M}{n_e} \cdot \frac{I \cdot t}{F},$$

звідки

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot n_e \cdot F}{M_{\text{Cu}} \cdot I} = \frac{12,8 \cdot 2 \cdot 96485}{64 \cdot 21,44} = 1800 \text{ (с)}.$$

Визначимо час проведення електролізу:

$$t = \frac{m_{\text{O}_2} \cdot n_e \cdot F}{M_{\text{O}_2} \cdot I} = \frac{7,2 \cdot 4 \cdot 96485}{32 \cdot 21,44} = 4050 \text{ (с)}.$$

Аналитичні залежності маси речовин, що утворюються на електродах:

$$m(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{n_e} \cdot \frac{I \cdot t}{F} = \frac{64 \cdot 21,44}{2 \cdot 96485} \cdot t = 0,00711 \cdot t, \text{ де } t \leq 1800 \text{ с},$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{M(\text{H}_2)}{n_e} \cdot \frac{I \cdot t}{F} = \frac{2 \cdot 21,44}{2 \cdot 96485} \cdot t = 0,00022 \cdot t, \text{ де } 1800 \leq t \leq 4050 \text{ с},$$

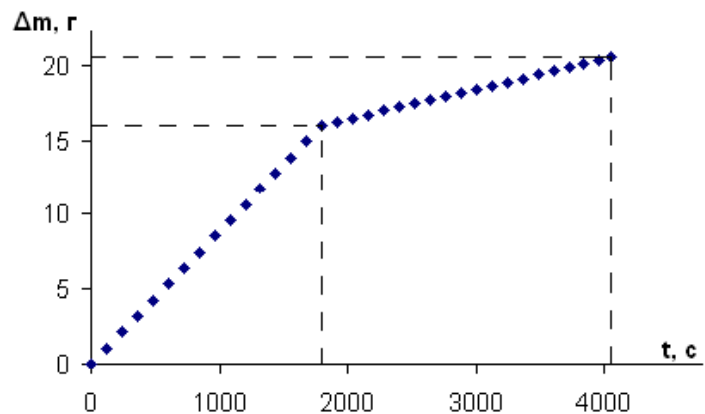
$$m(\text{O}_2) = \frac{M(\text{O}_2)}{n_e} \cdot \frac{I \cdot t}{F} = \frac{32 \cdot 21,44}{4 \cdot 96485} \cdot t = 0,00178 \cdot t, \text{ де } t \leq 4050 \text{ с}.$$

Таким чином, залежність зміни маси розчину від часу:

а) $\Delta m = (0,00711 + 0,00178) \cdot t = 0,00889 \cdot t$, де $t \leq 1800$ с,

б) $\Delta m = (0,00022 + 0,00178) \cdot t = 0,00200 \cdot t$, де $1800 \leq t \leq 4050$ с.

4.



📖 Задача 4. Розчинність

Відомо, що BaCO_3 – речовина малорозчинна.

1. Розрахуйте розчинність BaCO_3 у воді (в г/л).
2. Поясніть, чому при пропусканні CO_2 крізь розчин BaCl_2 не утворюється осад BaCO_3 , тоді як при пропусканні CO_2 крізь баритову воду осад утворюється.
3. Вкажіть просторову будову іона CO_3^{2-} , молекул H_2O та CO_2 , вкажіть типи гібридизації центральних атомів та кратність усіх зв'язків.

Для довідки: добуток розчинності $K_{\text{S0}}(\text{BaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$, ступінчасті константи дисоціації $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{a2}}(\text{HCO}_3^-) = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язок

1. $K_{\text{S0}}(\text{BaCO}_3) = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S^2 = 5 \cdot 10^{-9}$, звідки розчинність карбонату барію

$$S = 7,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 14 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

2. У випадку розчину хлориду барію при утворенні його карбонату повинна утворюватися більш сильна кислота – хлоридна.

3. CO_3^{2-} – рівнобічний трикутник, C – sp^2 , кратність зв'язків C–O дорівнює 1,333;

H_2O – кутова молекула, O – sp^3 , кратність зв'язків H–O дорівнює 1;

CO_2 – лінійна молекула, C – sp , кратність зв'язків C–O дорівнює 2.

📖 Задача 5. Прожарювання доломіту

При прожарюванні 2,30 г доломіту отримали 560 мл газу А (н.у., густина 1,964 г/л) та твердий залишок Б, що містив дві речовини. Нагрівання цього залишку з вугіллям з наступною обробкою водою привело до утворення трьох фаз: 0,42 л (н.у.) газової суміші В (густина за воднем $D_{\text{H}_2} = 15,33$); осаду Г, маса якого після прожарювання склала 0,50 г; 500 мл розчину речовини Д. На титрування 25,00 мл цього розчину було витрачено 12,50 мл 0,1 М розчину HCl .

1. Визначте зашифровані речовини, якщо відомо, що А дає осад при пропусканні крізь надлишок баритової води.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій, згаданих у тексті.
3. Визначте масові частки (%) компонентів газової суміші.

Розв'язок

1. Молярна маса газу А $M(\text{A}) = 22,4 \times 1,964 = 44$ (г/моль), це CO_2 . Тоді доломіт – це карбонатний мінерал, а твердий залишок після його прожарювання – суміш оксидів. Її маса складає $2,30 - 0,56 \cdot 1,964 = 1,200$ (г). Продуктами нагрівання цієї суміші з вуглецем будуть карбіди, які розкладаються водою з утворенням вуглеводнів та гідроксидів. При прожарюванні гідроксиду Г утворюється його оксид. Таким чином, маса другого оксиду складає $1,20 - 0,50 = 0,70$ (г), а його молярна маса еквівалентів дорівнює

$$M_{\text{e}}(\text{оксид}) = (0,7 \cdot 25) / (12,5 \cdot 0,1 \cdot 0,5) = 28 \text{ (г/моль)}.$$

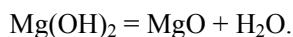
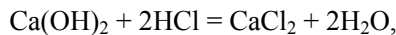
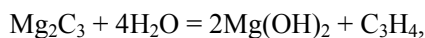
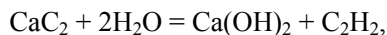
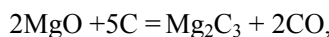
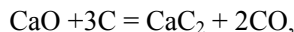
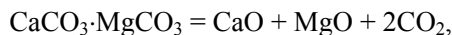
Молярна маса еквівалентів металу, що входить до складу оксиду, дорівнює $28 - 8 = 20$ (г/моль). Шляхом перебору знаходимо, що це Ca (відповідний карбід CaC_2).

Маса другого карбонату складає $2,30 - 0,7 \cdot 100 / 56 = 1,05$ (г). Виходячи з цих даних, складаємо пропорцію $1,05 / (x + 30) = 0,5 / (x + 8)$, де x – молярна маса еквівалентів другого металу. Знаходимо, що $x = 12$ г/моль, другий метал – Mg.

Одним з газів суміші **В** є ацетилен C_2H_2 . Тоді молярна маса другого газу дорівнює 40 г/моль, це пропін C_3H_6 , тобто другий карбід – Mg_2C_3 .

Таким чином, доломіт – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; **А** – CO_2 ; **Б** – суміш оксидів CaO та MgO; **В** – суміш ацетилену C_2H_2 та пропіну C_3H_4 ; **Г** – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; **Д** – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Рівняння реакцій:



3. Маса $m(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,0125 \cdot 26 = 0,325$ (г); $m(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,00625 \cdot 40 = 0,25$ (г); масові частки $w(\text{C}_2\text{H}_2) = 56,5\%$; $w(\text{C}_3\text{H}_4) = 43,5\%$.

📖 Задача 6. Незвичайна взаємодія

Юні хіміки знають, що при розчиненні вуглекислого газу у воді реакція середовища стає кислою. Менш відомо, що при низьких температурах між CO_2 і H_2O відбувається взаємодія принципово іншого типу. Її наслідком є утворення сполуки **X**, яка є дуже нестійкою і з підвищенням температури розкладається з утворенням вуглекислого газу та води (для реакції утворення **X** $\Delta_r H^0 = -20,6$ кДж/моль). При розчиненні 1,000 г **X** у розрахованій кількості розведеного розчину NaOH утворюється розчин солі **Y**. Випарювання утвореного розчину та прожарювання залишку при високій температурі дає 0,697 г цієї ж солі **Y** у зневодненому стані.

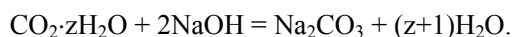
Для довідки: $\Delta_r H_{f,298}^\circ (\text{CO}_{2(\text{г})}) = -394$ кДж/моль, $\Delta_r H_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{л})}) = -286$ кДж/моль, $\Delta_r H_{f,298}^\circ (\text{NaOH}_{(\text{тв})}) = -427$ кДж/моль, $\Delta_r H_{f,298}^\circ (\text{Y}_{(\text{тв})}) = -1132$ кДж/моль; ентальпії розчинення: NaOH: -42,4 кДж/моль, солі **Y**: -22,9 кДж/моль.

1. Визначте формули **X** та **Y**.
2. Напишіть рівняння реакції розчинення **X** у розчині NaOH.
3. Розрахуйте, яка кількість теплоти виділилася при розчиненні 1,000 г сполуки **X** у розрахованій кількості розведеного розчину NaOH.
4. До якого класу сполук належить речовина **X**?

Розв'язок

1. Сполука **X** може мати лише формулу $\text{CO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, де z – будь-яке число, оскільки вона утворена з вуглекислого газу та води. Тоді **Y** може бути лише

Na_2CO_3 або NaHCO_3 . Інший варіант не підходить, оскільки NaHCO_3 розкладається при нагріванні, а за умовою задачі сіль **Y** після прожарювання залишилася тією ж. Отже, **Y** – Na_2CO_3 . Рівняння реакції **X** з розчином гідроксиду натрію:



Маємо:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,697 \text{ г},$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,697 / 106 = 0,00658 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{CO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,00658 \text{ моль},$$

$$\text{молярна маса } M(\text{CO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) = m(\text{CO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) / n(\text{CO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) = 152 \text{ (г/моль)}.$$

Тоді

$$4 + 18z = 152,$$

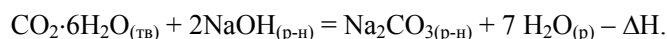
звідки

$$z = (152 - 44) / 18 = 6.$$

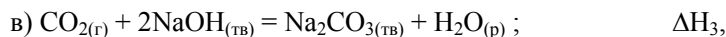
Отже, формула **X** – $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



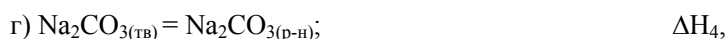
3. Термохімічне рівняння реакції:



Цю реакцію можна умовно представити як лінійну комбінацію реакцій а) – г):



$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{тв})}) + \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}) - \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}) - 2 \cdot \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{NaOH}_{(\text{тв})}) = -1132 + (-286) - (-394) - 2 \cdot (-427) = -170 \text{ (кДж/моль)}.$$



$$\Delta H_4 = \Delta H_{\text{solv}}(\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{тв})}) = -22,9 \text{ (кДж/моль)}.$$

Тоді, за законом Гесса,

$$\Delta H = \Delta H_1 + 2 \cdot \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 20,6 + 2 \cdot 42,4 - 170 - 22,9 = -87,5 \text{ (кДж/моль)},$$

$$Q = -\Delta H \cdot n(\text{CO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) = 87,5 \cdot 0,0658 \cdot 1000 = 576 \text{ (Дж)}.$$

Отже, при розчиненні 1,000 г сполуки **X** у розрахованій кількості розведеного розчину гідроксиду натрію виділиться 576 Дж теплоти.

4. $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ належить до клатратів (сполук включення).

📖 Задача 7. Загадкова рідина

При пропусканні сухого газуватого BF_3 над рідким оксидом **A** (молярна маса 240,06 г/моль) до затвердіння утвореної суміші з наступним гідролізом продукту реакції 70%-ю сульфатною кислотою та подальшим виділенням олієподібної фракції можна отримати шість сполук загального складу $\text{X}_n\text{Z}_{3n-1}\text{Y}_2$, де n приймає значення від 2 до 7. При термічному розкладі $\text{X}_n\text{Z}_{3n-1}\text{Y}_2$ утворюється газова суміш сполук **B** (утворюється при нагріванні **A**) та **F** (масова частка елемента **Y** 37,25%). Масові частки елемента **Y** у цих сполуках наведено в таблиці.

n	2	3	4	5	6	7
масова частка Y, %	20,89	14,50	11,11	9,00	7,57	6,53

1. Розшифруйте елементи **X**, **Z**, **Y**, оксид **A** та гази **B**, **F**. Відповідь підтвердьте розрахунками.

2. Зобразьте просторову будову молекул сполук, що входять до олієподібної фракції. Вкажіть тип гібридизації атома **Z** у цих сполуках.

3. Зобразьте просторову будову молекул оксиду **A** та BF_3 .

Гідролізом будь-якої сполуки $\text{X}_n\text{Z}_{3n-1}\text{Y}_2$ можна добути суміш двох кислот. При $n=4$ кислоти утворюються у мольному співвідношенні 1:1. При $n=3$ співвідношення складає 1:2. Одну з цих кислот отримують взаємодією **A** з безводною **HY**.

4. Встановіть формули невідомих кислот.

5. Розрахуйте рН розчину, що утворюється при гідролізі 22 мл (густина $\rho = 1,88$ г/мл) фракції з $n=3$ у 12 л дистильованої води.

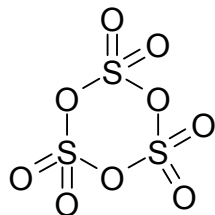
Розв'язок

1. Масові частки елемента **Y** у кожній сполуці, що входить до складу олієподібної фракції, $w(\text{Y}) = \frac{2 \cdot M(\text{Y})}{n \cdot M(\text{X}) + (3n-1) \cdot M(\text{Z}) + 2 \cdot M(\text{Y})}$.

Склавши систему рівнянь для будь-яких трьох n , можна знайти: $M(\text{Z}) = 16$ г/моль, $M(\text{X}) = 32$ г/моль, $M(\text{Y}) = 19$ г/моль. Отже, **Z** – O, **X** – S, **Y** – F, оксид **A** – S_3O_9 .

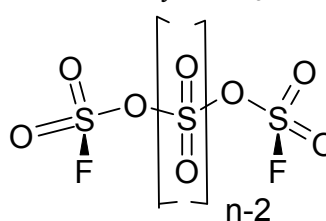
Термічним розкладом S_3O_9 отримуємо лише SO_3 (газ **B**). Якщо уважно проаналізувати склад рідин, то його можна записати як $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot (n-1)\text{SO}_3$. Тому газ **F** – сульфурил фторид (підтверджується розрахунком масової частки фтору).

2 – 3. Оксид **A**:

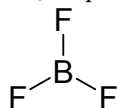


Гібридизація атома сульфуру sp^3 .

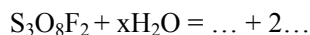
Сполуки $\text{S}_n\text{O}_{3n-1}\text{F}_2$:



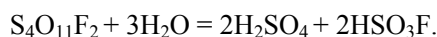
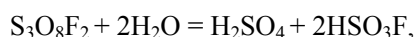
BF_3 – sp^2 гібридизація:



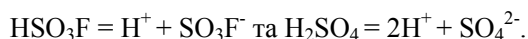
4. Розглянемо схему гідролізу сполук з $n = 3$ та 4:



Варіант з фторидною та сульфатною кислотами не підходить за відносними кількостями утворених кислот. Підказка про те, що однією з кислот є фторсульфонова (утворюється з тримеру триоксиду та флуороводню), дає правильний розв'язок:



5. Обидві кислоти є дуже сильними у водному розчині:



$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[4 \cdot \rho \cdot V_{\text{сполука}} / M_{\text{сполука}} \cdot V_{\text{розчин}}] = 1,28.$$

📖 Задача 8. Ліпотон

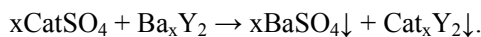
«Ліпотон» – біла тверда речовина, що використовується як пігмент. Одержати її дуже просто: при зливанні водних розчинів бінарної сполуки **A** та сульфату двовалентного металу **B** утворюється білий осад **C** (після фільтрування та висушування масова частка S 19,4%), який і є «ліпотоном». Відомо, що «ліпотон» частково розчиняється в концентрованій нітратній кислоті з утворенням білого залишку **D**, в якому після фільтрування та висушування масова частка S складає 13,7%.

1. Встановіть невідомі речовини.
2. Наведіть рівняння всіх згаданих в задачі реакцій.
3. Що станеться, якщо залишок **D** нагріти до 1000°C ?

Розв'язок

1. Логічно припустити, що **D** – сульфат якогось металу. Розрахунок дає молярну масу еквівалентів $M_e(\text{Me}) = 68,8$ г/моль, що відповідає барію ($M_e(\text{Ba}) = 68,7$ г/моль). Дійсно, BaSO_4 не розчиняється в концентрованій азотній кислоті.

Напевно, осад **C** – суміш двох речовин, однією з яких є BaSO_4 . Нехай **A** – CatSO_4 , а **B** – Ba_xY_2 , тоді



Масова частка

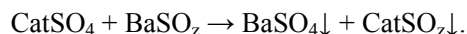
$$w(\text{S}) = 32 / (233 \cdot x + M(\text{Cat}) \cdot x + 2 \cdot Y) = 0,194,$$

звідки

$$165 = 233 \cdot x + M(\text{Cat}) \cdot x + 2 \cdot Y.$$

Останнє рівняння не має прийняттого рішення, оскільки щонайменше одна зі змінних є від'ємною величиною.

Отже, Y – це аніон, що також містить у своєму складі сульфур. В найпростішому випадку це $[\text{SO}_z]^{2-}$, тоді



Масова частка

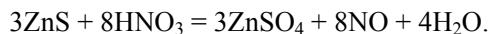
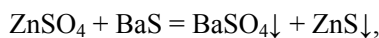
$$w(\text{S}) = 32 + 32 / (233 + M(\text{Cat}) + 32 + 16 \cdot z) = 0,194,$$

звідки молярна маса Cat

$$M(\text{Cat}) = 65 - 16 \cdot z.$$

При $z = 0$ $M(\text{Cat}) = 65$ г/моль, тобто метал Zn. При $z > 0$ рішень немає.

2. Рівняння реакцій:



Задача 9. Напрямок реакцій

Раніше одним з поширених методів добування безводної нітратної кислоти була взаємодія твердих нітратів з концентрованою сірчаною кислотою. Але, якщо визначити зміну ентальпії при реакції KNO_3 з сірчаною кислотою, то виявиться, що ця реакція йде з поглинанням теплоти.

1. Запишіть рівняння реакції KNO_3 з сірчаною кислотою та розрахуйте для неї стандартну зміну ентальпії (ΔH) та енергії Гіббса (ΔG).

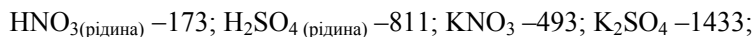
2. Поясніть, чому можливе протікання цієї реакції, незважаючи на її ендотермічний характер.

3. Чи можна добути H_2SO_4 шляхом взаємодії HNO_3 з K_2SO_4 ? Відповідь обґрунтуйте.

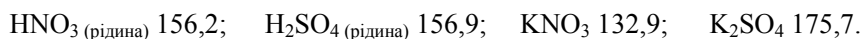
4. Наведіть приклад ще однієї кислоти, яку можна використати замість сірчаної для добування HNO_3 з нітратів. Якими критеріями ви користувалися для вибору цієї кислоти?

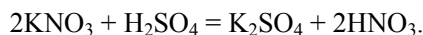
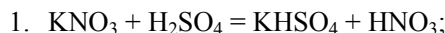
5. Чи є правильним твердження: «сильні кислоти витісняють слабкі з їх солей»?

Для довідки: ентальпії утворення ΔH_f^{298} , кДж/моль:



ентропії S^{298} , Дж/(моль·К):



Розв'язок

$$\Delta H = 18 \text{ кДж}; \Delta G = \Delta H - T\Delta S; \Delta G = -1,5 \text{ кДж}.$$

2. Реакція перебігає при підвищенні температури і проходить повністю, оскільки летка HNO_3 видалається (відганяється) з реакційної суміші. ΔG цієї реакції менше нуля.

3. При взаємодії HNO_3 з K_2SO_4 в реакційній суміші буде утворюватися H_2SO_4 , але виділити її в чистому вигляді неможливо – при спробі відігнати кислоту буде відганятися HNO_3 , а інші методи, що не передбачають додавання інших реагентів (наприклад, виморожування), не дозволяють добути чисту речовину.

4. Можна брати будь-які нелеткі кислоти, наприклад H_3PO_4 . Термічна стійкість кислоти та її солі мають бути достатньо високими, щоб можна було відігнати HNO_3 .

5. Це твердження не зовсім правильне. Якщо обидві кислоти HA і HB розчинні і стійкі, то в реакції, наприклад, $\text{KA} + \text{HB} = \text{HA} + \text{KB}$, встановиться рівновага й обидві кислоти будуть присутні в розчині. Щоб довести реакцію до кінця, потрібно видаляти продукт реакції – він може відганятися (HNO_3 , HCl), розкладатися (H_2CO_3 , H_2SO_3), випадати в осад (H_2SiO_3 , H_2TiO_3). Можливість повного проходження реакції не пов'язана з силою кислоти (тобто з константою дисоціації). У водному розчині H_2SO_4 та HNO_3 – кислоти однакової сили (практично повністю дисоційовані).

📖 Задача 10. Бінарні сполуки неметалів

Елементи **X** та **Y** утворюють ряд бінарних сполук **A – D**, причому масові частки **Y** в цих сполуках складають: в **A** – 13,02 %, в **B** – 30,99 %, в **C** – 42,81 %, в **D** – 51,17 %. Сполука **B** утворюється при взаємодії простих речовин цих елементів, взятих у відповідних співвідношеннях, при -78°C . При проведенні синтезу просту речовину, утворену елементом **Y**, розводять інертним газом. Сполуку **A** синтезують із **B** та простої речовини, утвореної елементом **X**, протягом декількох діб при -40°C . Сполуку **C** добувають при взаємодії простих речовин при нагріванні, а сполуку **D** – при взаємодії **C** з надлишком простої речовини елемента **Y** при нагріванні.

1. Визначте елементи **X** і **Y** та сполуки **A – D**.
2. Навіщо при синтезі **B** просту речовину **Y** розводять інертним газом?
3. Чи реагують речовини **A – D** з водою? Якщо так, наведіть рівняння відповідних реакцій.

Розв'язок

1. Оскільки експериментальні дані вкрай розпливчасті, слід використати їх для підтвердження результату, а спиратися при розв'язанні на склад речовин **A – D**.

Нехай x – молярна маса еквівалентів елемента **X**, y – молярна маса еквівалентів елемента **Y**, a – молярна маса еквівалентів речовини **A**. Тоді:

$$a = x + y; a = y / 0,1302. \quad (1)$$

Для речовини **B**, яка відрізняється від **A** на n еквівалентів y ,

$$\frac{n \cdot y + y}{a + n \cdot y} = 0,3099 \quad (2)$$

У рівняння (2) підставляємо вираз для a з рівняння (1) й одержуємо:

$$\frac{n \cdot y + y}{(y/0,1302) + n \cdot y} = 0,3099, \text{ звідки } n = 2.$$

Аналогічно для речовини **C**: $\frac{m \cdot y + y}{(y/0,1302) + m \cdot y} = 0,4281$, звідки $m = 4$.

Для речовини **D**: $\frac{k \cdot y + y}{(y/0,1302) + k \cdot y} = 0,5117$, звідки $k = 6$.

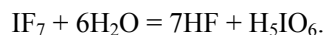
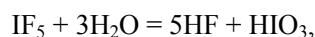
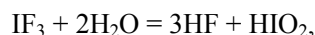
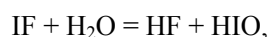
Отже, маємо такі можливі речовини: XY , XY_3 , XY_5 , XY_7 . Зважаючи на неможливість існування сполук типу X_2Y_{14} , X_3Y_{21} тощо, зупиняємося саме на XY , XY_3 , XY_5 , XY_7 . Враховуючи хімічні особливості речовин, цілком логічно припустити, що це – інтергалогеніди. З рівняння (1) знаходимо співвідношення молярних мас еквівалентів x / y :

$$\frac{y}{x + y} = 0,3099, \text{ звідки } x / y = 6,68.$$

Таким чином, **X** – I, **Y** – F, **A** – IF, **B** – IF₃, **C** – IF₅, **D** – IF₇.

2. При фторуванні фтор розводять азотом, аргоном або іншим інертним газом для меншого нагрівання суміші та контрольованого перебігу реакції.

3. Можливі реакції:



10 КЛАС

Задача 1. Сполуки купруму

Юний хімік прочитав у підручнику, що сполуки купруму(II) окиснюються у лужному середовищі хлорною водою до купрум(III) гідроксиду. Бажаючи провести цей дослід, він взяв $CuSO_4$, хлорну воду та водний розчин аміаку, за допомогою якого вирішив створити лужне середовище. Юний хімік змішав водний розчин аміаку з хлорною водою та прилив до цієї суміші розчин $CuSO_4$, але замість чорного осаду $Cu(OH)_2$ отримав червоний осад та темно-синій розчин.

1,00 г червоного осаду він розчинив у нітратній кислоті та додав до цього розчину Na_2S . При цьому він добув 1,34 г чорного осаду (кількість Na_2S достатня

для повного осадження сполук купруму, але середовище при цьому залишається сильнокислим).

1. В чому була помилка Юного хіміка, яка не дозволила йому отримати $\text{Cu}(\text{OH})_3$?

2. Напишіть рівняння усіх реакцій, згаданих у задачі.

3. Підтвердьте склад червоного осаду розрахунком.

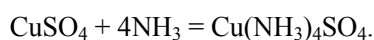
4. Чому розчин аміаку має лужну реакцію?

5. Чи можна осадити купрум(II) гідроксид шляхом взаємодії розчину CuSO_4 з надлишком розчину аміаку?

6. Зрозуміло, що хлорну воду можна отримати шляхом розчинення хлору в воді, а як можна добути хлор в лабораторії, виходячи з хлориду натрію?

Розв'язок

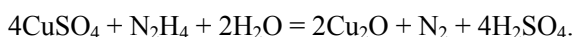
1, 2. Юний хімік зробив такі помилки. Розчин аміаку не можна використовувати для створення лужного середовища в даному випадку, оскільки, по-перше, він утворює комплексні сполуки з солями купруму(II):



По-друге, аміак реагує з хлорною водою, утворюючи гідразин:



Гідразин, навпаки, не окиснює, а відновлює солі купруму(II):



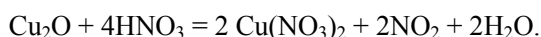
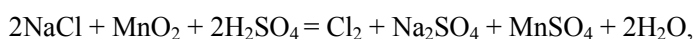
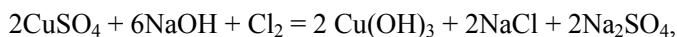
3. Червоний осад – Cu_2O , чорний – CuS . Молярна маса $M(\text{Cu}_2\text{O}) = 143$ г/моль, кількість речовини $n = 7 \cdot 10^{-3}$ моль; молярна маса $M(\text{CuS}) = 95,5$ г/моль, кількість речовини $n = 1,4 \cdot 10^{-2}$ моль, маса $m = 1,34$ г.

4. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

5. Ні, комплексний сульфат купруму (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ є розчинною у воді сполукою.

6. $10\text{NaCl} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Інші рівняння реакцій:



📖 Задача 2. Бромовання звичайне

У газовій фазі при 200°C при освітленні проводили бромовання 2-метилбутану.

1. Зобразьте структурні формули всіх монобромпохідних 2-метилбутану.

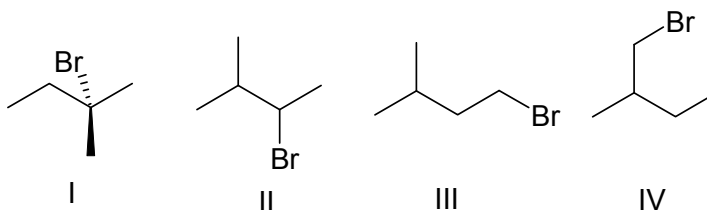
2. Зобразьте найбільш та найменш стійкі конформації основного продукту реакції монобромовання.

3. Напишіть механізм утворення основного продукту реакції монобромовання.

Швидкості заміщення на атоми бромом атомів гідрогену при первинному, вторинному, третинному атомах карбону відносяться одна до одної як 1:30:600.

Розв'язок

1.



2.

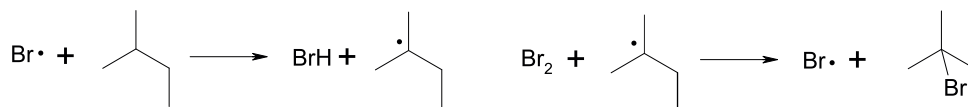


Найстійкіша конформація

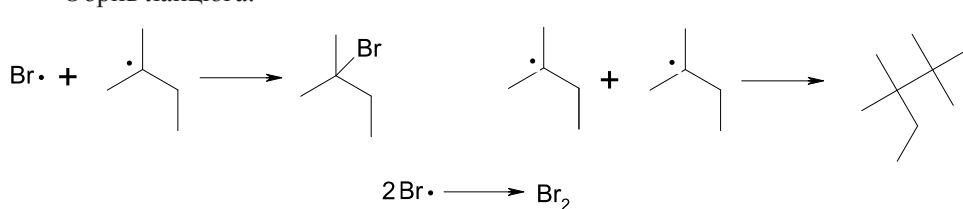
Найменш стійка конформація

3. Зародження ланцюга: $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Br}^\bullet$.

Ріст ланцюга:



Обрив ланцюга:


Задача 3. Дивні кристали

Кислота **A** являє собою легкокорозчинні безбарвні кристали, які розплавляються на повітрі. Кислоту **A** можна добути двома методами:

- дією хлору на суспензію йоду у воді;
- взаємодією йоду з концентрованою азотною кислотою.

При нагріванні **A** до 200 °С утворюється білий кристалічний порошок відповідного ангідриду кислоти **A**.

- Про яку кислоту йде мова?
- Запишіть рівняння реакцій, які згадувалися у задачі.
- Розрахуйте об'єм хлору (тиск 101325 Па, температура 305 К), необхідний для добування 5,00 г кислоти **A** за методом (а). Вихід реакції 87%, йод знаходиться у надлишку.

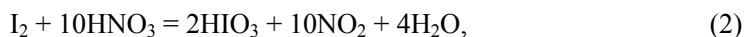
4. Яка маса йоду необхідна для добування 7,00 г ангідриду кислоти **A**, якщо кислоту добувати за методом (б)? Виходи реакцій становлять: на стадії отримання кислоти 84%, синтезу ангідриду – 80%.

Розв'язок

1. Виходячи з умови задачі, можна дійти до висновку, що мова йде про кислоту із загальною формулою HIO_x . З таких кислот відомі HIO , HIO_3 та HIO_4 .

HIO не підходить, оскільки існує лише в розчинах. HIO_4 можна виділити з розчину у вигляді безбарвних кристалів $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але відповідний ангідрид невідомий. Отже, **A** – HIO_3 , а ангідрид – I_2O_5 .

2. Рівняння реакцій:



3. За рівнянням реакції (1)

кількість речовини

$$n(\text{Cl}_2) = 5 \cdot m(\text{HIO}_3) / (2 \cdot M(\text{HIO}_3)) = 5 \cdot 5 / (2 \cdot 176) = 0,071 \text{ (моль)}.$$

Об'єм

$$V(\text{Cl}_2)_{\text{теор.}} = n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T / P = 0,071 \cdot 8,314 \cdot 305 / 101,325 = 1,78 \text{ (л)}.$$

При виході 87%

$$V(\text{Cl}_2) = 1,78 / 0,87 \approx 2,05 \text{ (л)}.$$

4. За рівняннями реакцій (2) та (3), кількості речовини

$$n(\text{I}_2) = n(\text{I}_2\text{O}_5) = 7 / 334 = 0,021 \text{ (моль)}.$$

$$\text{Маса } m(\text{I}_2)_{\text{теор.}} = 0,021 \cdot 254 = 5,33 \text{ (г)}.$$

Враховуючи виходи за стадіями (μ), знаходимо:

$$m(\text{I}_2) = m(\text{I}_2)_{\text{теор.}} / (\mu_1 \cdot \mu_2) = 5,33 / 0,84 \cdot 0,8 \approx 7,93 \text{ (г)}.$$

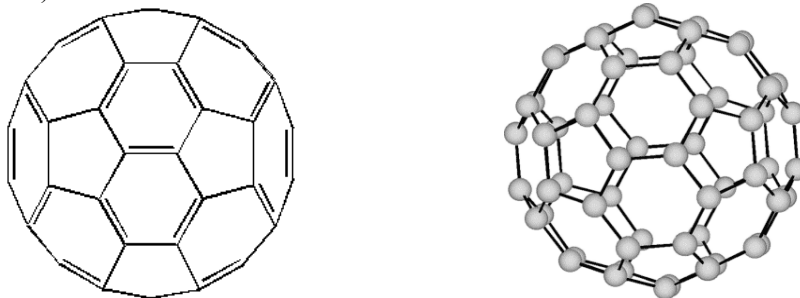
Задача 4. Найкрасивіша молекула

В 1985 році інтернаціональний науковий колектив, досліджуючи мас-спектри графіту в парі, виявив нову алотропну модифікацію карбону. На честь архітектора Бакмінстера Фуллера її назвали бакмінстерфулереном (або просто фулереном). За це відкриття Г. Крото, Р. Керл та Р. Смоллі у 1996 році були відзначені Нобелівською премією з хімії.

Фулерен C_{60} являє собою багатогранник, зібраний з 12 п'ятикутників та 20 шестикутників. Подібні геометричні фігури в XVI ст. розглядав Леонардо да Вінчі. Спочатку фулерен називали футболом, оскільки він дуже нагадує покриття футбольного м'яча.

При взаємодії фулерену C_{60} з реактивом Сойферта (у мольному відношенні 1:1) утворюється речовина **A**, з якої при нагріванні генерується нестійкий карбеновий інтермедіат, через який відбувається утворення сполук **B** (в мас-

спектрі наявний молекулярний іон, $m/z = 1452$) та **C** (молекулярний іон, $m/z = 1464$).



Проекційна формула та шарострижнева модель молекули фулерену C_{60} .

1. Назвіть ще три алотропні модифікації карбону.
2. Яка формула реактиву Соїферта, якщо він містить такі елементи: карбон (масова частка 15,87%), водень (масова частка 0,94%), ртуть (масова частка 37,9%) та бром, а в ПМР спектрі наявні лише сигнали ароматичних протонів? В молекулі реактиву немає зв'язку метал-галоген.
3. Розшифруйте невідомі речовини **A** – **C**.
4. Скільки сигналів наявні в ^{13}C ЯМР спектрі для фулерену C_{60} ?

Розв'язок

1. Графіт, алмаз, карбін.
2. Визначимо співвідношення кількостей атомів в емпіричній формулі реактиву Соїферта $\text{C}_a\text{H}_b\text{Hg}_c\text{Br}_d$

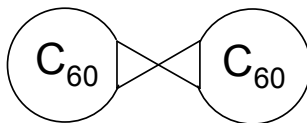
$$a : b : c : d = \frac{15,87}{12} : \frac{0,94}{1} : \frac{37,9}{201} : \frac{100 - 15,87 - 0,94 - 37,9}{80} = 7 : 5 : 1 : 3.$$

Отже, молекулярна формула реактиву $\text{C}_7\text{H}_5\text{HgBr}_3$.

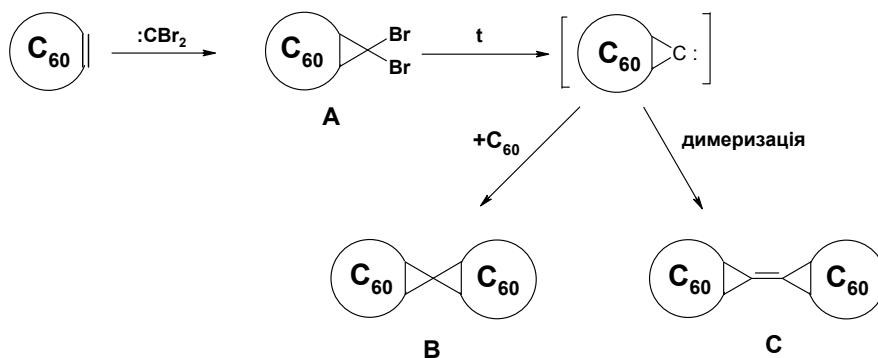
Оскільки всі атоми водню ароматичні, то реактив має монозаміщене бензольне кільце. Тому реактив може мати такі структурні формули: PhHgCBr_3 та PhC(HgBr)Br_2 , але умові задачі задовольняє лише перший варіант.

3. Молекулярні маси молекулярних іонів в мас-спектрах сполук **B** та **C** кратні 12, тобто ці сполуки містять лише атоми карбону (оскільки в інших можливих атомів – H, Br, Hg – атомні маси не є кратними 12). Таким чином, **B** – C_x , де $x = 1452 / 12 = 121$, сполука **C** – C_y , де $y = 1464 / 12 = 122$. З цього випливає, що сполуки **B** і **C** містять по дві фулеренові сфери C_{60} , з'єднані одним та двома атомами карбону, відповідно.

Єдиний можливий варіант будови **B**:



З цього випливає, що реактив Соїферта генерує дибромкарбенієвий іон:
 $\text{PhHgCBr}_3 \rightarrow \text{:CBr}_2 + \text{PhHgBr}$



4. Один сигнал.

📖 Задача 5. Чорне + біле = оранжеве

Взаємодія темно-синьої (майже чорної) речовини **X** з білою речовиною **Y** приводить до утворення сполуки **A** оранжевого кольору (масова частка одного з елементів 10,88%). Якщо змішати **A** з відповідною кількістю **Y** та потроху додавати воду при постійному нагріванні, можна відігнати білу сполуку **B** (масова частка гідрогену 2,47%) та отримати розчин кислоти **B**, в якій всі елементи знаходяться у максимальних ступенях окиснення. Реакція **B** з еквівалентною кількістю розчину гідроксиду натрію призводить до виділення газуатої речовини **Г** та утворення нейтрального розчину сполуки **Д**. Газ **Г** (густина 1,518 г/л за н.у.) можна також добути за реакцією **Y** безпосередньо з розчином гідроксиду натрію. При цьому утворюється також розчин речовини **Е**, змішування якого з розчином **B** при підвищеній температурі приводить до додаткового виділення **Г** та утворення розчину речовини **Ж**.

1. Визначте зашифровані речовини, якщо **X** та **Y** є простими речовинами, відношення густини пари яких дорівнює 2,05, формули солей **Е** та **Ж** відрізняються лише кількістю атомів одного з елементів.

2. Наведіть рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.

3. Наведіть просторову будову молекул речовин **A**, **B**, **Г** та **Y**.

Розв'язок

1. З густини газу **Г** знаходимо, що його молярна маса

$$M(\Gamma) = 1,518 \cdot 22,4 = 34 \text{ (г/моль)}.$$

Оскільки **Г** добувають за реакцією простої речовини **Y** з розчином NaOH, то це може бути лише PH₃ (фосфін). Відповідно, **Y** – білий фосфор, P₄, речовина **Е** – гіпофосфіт натрію, NaH₂PO₂. Тоді молярна маса **X**

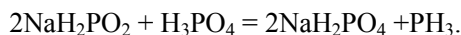
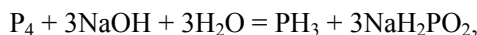
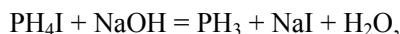
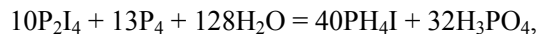
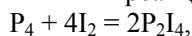
$$M(\text{X}) = 31 \cdot 4 \cdot 2,05 = 254 \text{ (г/моль)},$$

що відповідає йоду I₂.

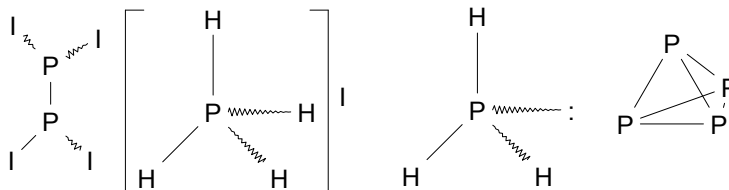
Логічно припустити, що в умові вказано вміст фосфору в сполуці **A**. Тоді найпростішим співвідношенням буде PI₂. Але ця сполука існує лише у виді димеру, тобто **A** – це P₂I₄.

З того, що **Б** при реакції з лугом дає фосфін, випливає, що **Б** – PH_4I (це підтверджується вмістом водню). Речовина **В** – це H_3PO_4 (інші кислоти фосфору(V) перетворюються саме на цю кислоту при взаємодії з водою при підвищеній температурі). Тоді **Ж** – дигідрофосфат натрію NaH_2PO_4 .

2. Рівняння реакцій:



3.



📖 Задача 6. Бінарні сполуки

Бінарні речовини **А**, **В**, **С** містять один і той же елемент **Х**. Масова частка **Х** в усіх сполуках дорівнює 12,5%. Речовина **А** є твердою, а при нагріванні розкладається. Речовина **В** є рідиною ($t_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$). Речовина **С** – безбарвний газ, який є добрим відновником, а при окисненні киснем утворює поширену тверду речовину. Густина суміші газоподібних сполук **В** і **С** не залежить від відношення їхніх парціальних тисків.

1. Визначте речовини **А** – **С**.

2. Напишіть для кожної з них по два рівняння реакцій, що характеризують їхні хімічні властивості.

3. Запропонуйте по одному способу добування речовин **А** – **С**.

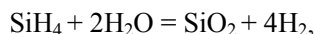
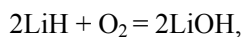
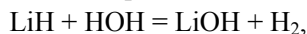
Розв'язок

1. Легко здогадатися, що спільним елементом є водень, оскільки в сполуках на нього припадає 12,5% маси, а це дуже мало. За законом еквівалентів $\frac{12,5}{100-12,5} = \frac{1}{x}$, звідки $x = 7$ (г/моль). Підходять елементи: Li(I) ,

N(II) , Si(IV) , яким відповідають сполуки LiH , NH_2 , SiH_4 . З них твердою є лише LiH (речовина **А**).

Густина суміші газів **В** і **С** не залежить від відношення їхніх парціальних тисків. Це означає, що їх молярні маси однакові. Тоді **В** – N_2H_4 , SiH_4 – **С** (при окисненні утворює SiO_2).

2. Рівняння реакцій:



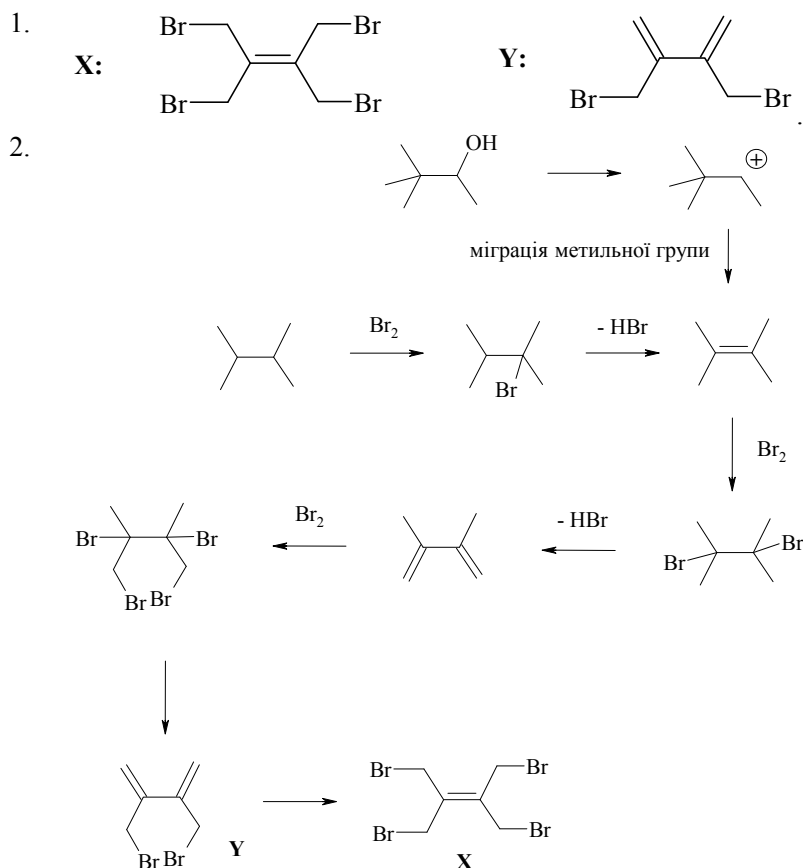
- $$\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O},$$
- $$\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2 \text{ (при нагріванні)},$$
- $$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl} = \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}.$$
3. $2\text{Li} + \text{H}_2 = 2\text{LiH},$
 $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2,$
 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2.$

📖 Задача 7. Нетривіальне бромовання

При бромованні 2,3-диметилбутану великим надлишком бромов утворюється сполука **X**, яка дає лише один сигнал у ПМР-спектрі та два сигнали у ^{13}C -ЯМР-спектрі. Елементний аналіз цієї сполуки виявив досить велику масову частку бромов – 79,96%. При дослідженні цієї реакції було встановлено, що речовина **Y**, яку було виділено, є інтермедіатом. Речовина **Y** дає три сигнали у ^{13}C -ЯМР-спектрі та містить 66,60% бромов. Крім того, було встановлено, що речовина **X** також утворюється при вичерпному бромованні 3,3-диметил-2-бутанолу.

1. Встановіть структуру речовин **X** та **Y**.
2. Наведіть вірогідні схеми вищезгаданих перетворень.

Розв'язок



📖 Задача 8. Вуглеводень X

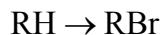
Деякий вуглеводень X не приєднує бром в розчині CCl_4 , проте його бромовання під дією світла приводить до утворення єдиної можливої монобромпохідної (масова частка броду 50,96%). Дані щодо її гідролізу в розчині $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ за кімнатної температури наведено у таблиці.

Час, хв.	0	20	40	60	80	150	180	∞
pH	12,090	12,084	12,078	12,073	12,068	12,054	12,049	12,009

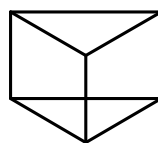
1. Запишіть структурну формулу X та його монобромпохідної. Яка історична назва вуглеводню X?
2. Визначте порядок реакції гідролізу даного броміду.
3. Розрахуйте константу швидкості гідролізу, виходячи з експериментальних даних.
4. Якому механізму відповідає отримана кінетична залежність? Відповідь поясніть.

Розв'язок

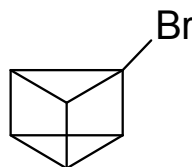
1. При бромованні утворилася єдина монобромпохідна, тому відповідно до схеми



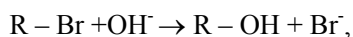
молярна маса радикалу, що входить до складу вуглеводню, $M(\text{R}) = (80 / 0,5096 - 80) = 77$ (г/моль), що відповідає залишку C_6H_5 . Але феніл як радикал не підходить за умовою задачі (бромбензол не гідролізується у таких м'яких умовах). Єдиний можливий та правильний варіант такий: вуглеводень X – бензол Ладенбурга:



Цей вуглеводень бромується з утворенням єдиного ізомеру, тому що всі позиції в ньому ідентичні:



- 2, 3. Гідроліз відбувається за схемою:



тому зміни концентрацій

$$\begin{aligned} \Delta c(\text{OH}^-) &= \Delta c(\text{R} - \text{Br}), \\ c_t(\text{R} - \text{Br}) &= c_0 - \Delta c(\text{R} - \text{Br}). \end{aligned}$$

Залежність $\ln(c_0 - \Delta c(\text{OH}^-))$ від часу t є лінійною, що вказує на перший порядок реакцій гідролізу.

$\ln(c_0 - \Delta c(\text{OH}^-))$	t , хв.
-6,27	20
-6,33	40
-6,42	60
-6,51	80
-6,80	150
-6,92	180

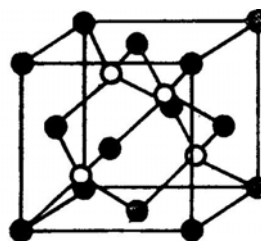
Будуючи графік $\ln c_t$ від часу t , отримуємо пряму, для якої з тангенсу кута нахилу знаходимо: константа швидкості реакції $k = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.

4. Перший порядок характерний для реакцій заміщення, що відбуваються за S_N1 механізмом. Цей висновок узгоджується структурою бромпохідної (жорстка закріплена конформація і неможливість атаки з тилу нуклеофілом).

📖 Задача 9. Алотропія

Бінарну речовину **X**, утворену елементами **A** і **B**, що знаходяться в одному періоді таблиці Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва, відкрили в 1842 р. Ця речовина має властивості, подібні до властивостей графіту. Одним з продуктів взаємодії цієї речовини з лугом при нагріванні є бінарний газ **Y** з різким запахом, який є легшим за повітря.

Аналогія в структурі та властивостях графіту і графітоподібної речовини **X** (α -**X**) давала підставу сподіватися, що при високих тисках **X** може утворювати алмазоподібну модифікацію. Цю гіпотезу на практиці підтвердив у 1957 р. вчений компанії «Дженерал електрик» Р. Уенторф, який вперше добув алмазоподібну модифікацію **X** (β -**X**, див. рисунок). Цей матеріал вже півстоліття стоїть на службі людини, його кристали залишають подряпини навіть на алмазі; у природі β -**X** не знаходили.



Кристалічна ґратка алмазоподібної модифікації **X**

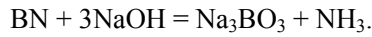
В таблиці наведено деякі властивості кристалічних модифікацій **X**.

Властивість	Кристалічна модифікація	
	?	?
Колір	Білий	Чорний
Тип кристалічної ґратки	?	?
Кількість формульних одиниць в елементарній комірці	10	?
Густина, г/см ³	2,29	3,45
Твердість за Моосом	1-2	~10

1. Визначте речовину **X** та наведіть рівняння її реакції з лугом.
2. Заповніть пропуски в таблиці.
3. Розрахуйте параметр кристалічної ґратки кубічної модифікації **X**.
4. Наведіть електронну схему утворення алмазоподібної модифікації.
5. В чому полягає практична перевага алмазоподібної модифікації **X** над алмазом?

Розв'язок

1. **X** – BN.



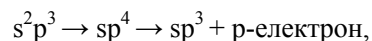
- 2.

Властивість	Кристалічна модифікація	
	α -BN	β -BN
Колір	Білий	Чорний
Тип кристалічної ґратки	Гексагональна	Кубічна
Кількість формульних одиниць в елементарній комірці	10	4
Густина, г/см ³	2,29	3,45
Твердість за Моосом	1-2	~10

У даному випадку чотири атоми елемента **B** належать повністю одній комірці. У вершинах комірки містяться вісім атомів елемента **A**, а оскільки кожен з них належить одночасно восьми сусіднім коміркам, то в одній комірці міститься $8 \cdot \frac{1}{8} = 8$ атомів **A**. На гранях містяться шість атомів **A**, а оскільки кожен з них належить одночасно двом сусіднім коміркам, то в одній комірці міститься $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ атоми **A**. Таким чином, у комірці є чотири формульні одиниці нітриду бору.

3. $a = 0,364$ нм.

4. Електронну схему утворення BN можна представити так: атоми бора, що мають в ізольованому стані s^2p -електронну конфігурацію, внаслідок $s \rightarrow p$ переходу набувають конфігурацію sp^2 , а потім у результаті приєднання одного електрона від атома нітрогену – конфігурацію sp^3 . Валентні електрони атома нітрогену, відповідно, здійснюють таку трансформацію:



і, передаючи p -електрон атому бору, набувають конфігурацію sp^3 .

5. β -BN (боразон) володіє практично однаковою з алмазом густиною і твердістю, але сильно переважає алмаз за термічною стійкістю й ударною міцністю. Цей матеріал витримує нагрівання аж до 2000 °С, тоді як алмаз на повітрі спалахує біля 870 °С. Важливою перевагою боразону є також значна стійкість обробленого ним ріжучого інструмента, що виготовляється при швидкісній обробці сталі та чавуну. Алмаз для таких цілей малоприматний, оскільки контакт із розпеченим залізом прискорює його графітизацію.

📖 Задача 10. Розчини кислоти

Якщо до 100 мл розчину з концентрацією HCl 1 моль/л додати 1,37 г натрієвої солі деякої слабкої одноосновної органічної кислоти RCO_2Na (R – вуглеводневий радикал), то рН отриманого розчину становить 0,043, а при розчиненні 46 г цієї ж кислоти у 1 л води рН складає 3,14.

1. Визначте органічну кислоту, використану в цих дослідах.
2. Обчисліть її константу дисоціації.
3. Розрахуйте рН розчину, що утворюється при додаванні 0,84 г калієвої солі цієї кислоти до 50 мл 0,020 М розчину цієї кислоти.

Розв'язок

1. $[\text{H}^+] = 0,905$ моль/л, $[\text{H}^+]_0 = 1$ моль/л, $V = 0,1$ л,
зміна кількості речовини $\Delta n(\text{H}^+) = (1 - 0,905) \cdot 0,1 = 0,0095$ (моль).
Молярна маса

$$M(\text{сіль}) = 1,37 / 0,0095 = 144 \text{ (г/моль)},$$

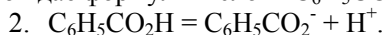
формула солі $\text{C}_y\text{H}_x\text{CO}_2\text{Na}$.

Маємо рівняння:

$$12 \cdot y + x + 44 + 23 = 144,$$

$$12 \cdot y + x = 77.$$

Розв'язуючи рівняння методом підбору, знаходимо: при $y = 6$ $x = 5$, що відповідає формулі кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$. Це бензойна кислота.



$$[\text{H}^+] = 7,24 \cdot 10^{-4},$$

загальна концентрація $C_{\text{кислота}} = 0,377$ моль/л.

$$K = (7,24 \cdot 10^{-4})^2 / (0,377 - 7,24 \cdot 10^{-4}) = 1,393 \cdot 10^{-6}, \text{p}K_a = 5,86.$$

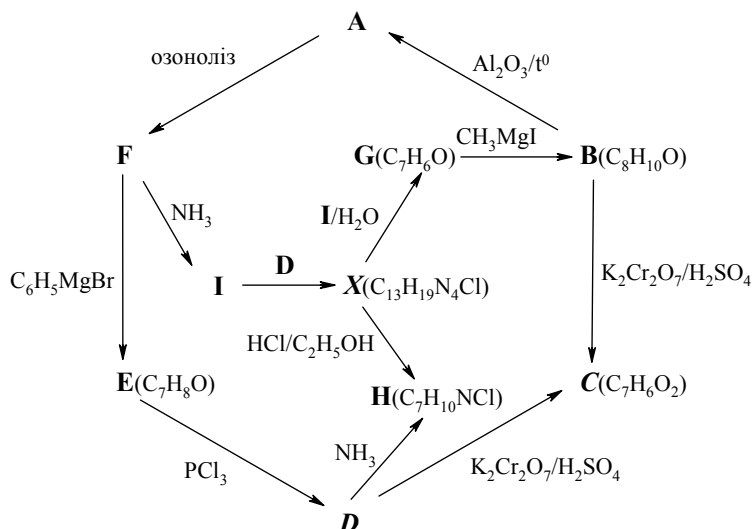
3. $C_{\text{кислота}} = 0,02$ моль/л, $C_{\text{сіль}} = 0,00525$ моль/л.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg(C_{\text{сіль}} / C_{\text{кислота}}) = 5,28.$$

11 КЛАС

📖 Задача 1. Такий собі ланцюжок

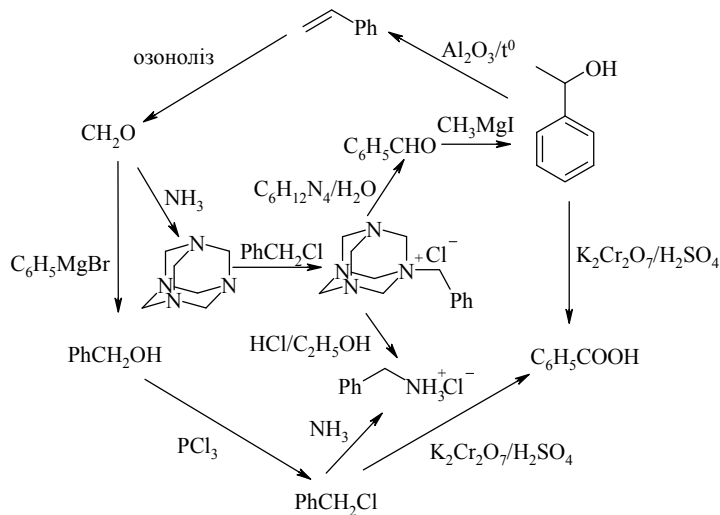
На схемі зашифровано перетворення за участю сполук $\text{A} - \text{X}$.



1. Визначте речовини **A** – **X**.
2. Чому безпосереднє перетворення **D** \rightarrow **H**, наведене на схемі, не є ефективним?
3. Які ще способи добування **H** із **D** ви знаєте (наведіть не більше двох)?
4. Які ще сполуки мають той же кістяк, що й **I**?

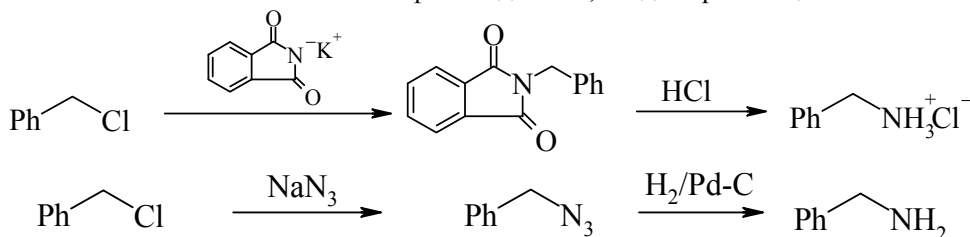
Розв'язок

1. На схемі є багато точок, з яких можна розпочати її розшифрування. Досить легко розшифровується зовнішній шестикутник. Так, перетворення **F** \rightarrow **E** приводить до сполучення залишку фенілу (C_6H_5) з фрагментом CH_2O , або CH_2OH . Отже, **F** – формальдегід, **E** – бензиловий спирт. Тоді **D** – бензилхлорид, **C** – бензойна кислота, **H** – хлорид бензиламонію. Формула **I** – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (різниця **X** та **D**); це уротропін. **X** – хлорид N-бензилуротропіну. Тоді **G** – бензальдегід, а **B** – 1-фенілетанол. Нарешті, **A** – стирен.

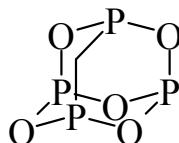
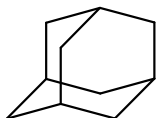
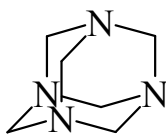


2. Реакція бензилхлориду з аміаком приводить до утворення суміші продуктів моно-, ди-, три- і навіть тетраалкілювання, яку, в принципі, можна розділити. Проте вихід бензиламіну не буде високим.

3. Можна аміак замінити на фталімід калію, азид натрію тощо:



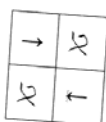
4. Уротропін має в своїй основі кістяк адамантану. Окрім похідних цього вуглеводню, подібну будову мають оксиди фосфору (P_4O_6 , P_4O_{10}). Адамантанову структуру має елементарна комірка алмазу.



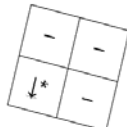
📖 Задача 2. Цікаві досліді

Юний хімік проводив дослід з якісного аналізу. Його метою було визначити, які розчини знаходяться в пробірках № 1 – № 5, та визначити невідому сіль, яка є галогенідом металу(II). В п'яти пробірках знаходилися розчини амоній хлориду, натрій гідроксиду, аргентум нітрату, калій карбонату та цинк хлориду. Хімік, зробивши необхідні досліді, склав «шахматку» та вирішив відпочити. В цей час його молодший брат (зовсім юний хімік), побачивши цікаву таблицьку, вирішив з неї повирізати квадратики 2×2 . Оскільки він був ще й юним художником, то він домалював ще декілька схожих квадратиків, а на додачу ненароком розлив воду на таблицю, внаслідок чого частина даних розмилася.

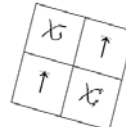
	№1	№2	№3	№4	№5	xy ₁
№1			↓			↓
№2			↓			↓
№3	↓	↓	↓	↓	↓	-
№4	-	↓	↓	↓	↑	↓
№5			↓	↓	α	-
xy ₂			-	↓	-	α



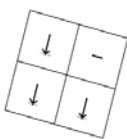
1



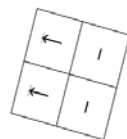
2



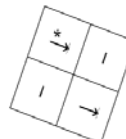
3



4



5



6

Допоможіть Юному хіміку відновити «шахматку» та розв'язати поставлену перед ним проблему. Врахуйте, що квадратики 1 – 6 можуть бути перевернутими. Знехтуйте гідролізом амоній карбонату.

Позначка \downarrow^* – осад, розчинний у надлишку реактиву.

При зливанні XU_2 з реактивами №1-5 у двох випадках утворюється два прозорі розчини, один з яких синій, і три осади, один з яких синій.

Розв'язок

Зробимо спочатку свою «шахматку» з 5 речовинами:

	NH_4Cl	$NaOH$	$AgNO_3$	K_2CO_3	$ZnCl_2$	ефекти
NH_4Cl	X	\uparrow	\downarrow	-	-	1 \downarrow + 2 - + 1 \uparrow
$NaOH$	\uparrow	X	\downarrow	-	\downarrow	2 \downarrow + 1 - + 1 \uparrow
$AgNO_3$	\downarrow	\downarrow	X	\downarrow	\downarrow	4 \downarrow
K_2CO_3	-	-	\downarrow	X	\downarrow	2 \downarrow + 2 -
$ZnCl_2$	-	\downarrow^*	\downarrow	\downarrow	X	3 \downarrow + 1 -

Загалом при зливанні розчинів відомих речовин спостерігаються 14 ефектів.

З виділенням газу відбувається лише одна реакція, тож квадратики можна перевернути таким чином, щоб всі стрілочки дивилися униз. Єдина реакція, яка відбувається з виділенням газу, – $NH_4Cl + NaOH$. Отже, розчини №4 та №5 – це розчини $NaOH$ та NH_4Cl (необов'язково відповідно).

Перейдемо до квадратиків.

α \downarrow	- -	α \downarrow	\downarrow -	- -	- \downarrow^*
\uparrow α	\downarrow^* -	\downarrow α	\downarrow \downarrow	\downarrow \downarrow	\downarrow -
1	2	3	4	5	6

Відразу помітно, що квадратик 1 – неправильний (намальований молодшим братом). Цей висновок впливає з того, що квадратик несиметричний відносно головної діагоналі, а також має знак \uparrow .

Очевидно, що квадратик 3 був вирізаний з верхнього лівого кутка «шахматки».

Тепер використаємо властивість симетричності «шахматки» відносно головної діагоналі. Вона симетрична, крім єдиного випадку, а саме: реакції $ZnCl_2 + NaOH$, в якій від порядку зливання залежить, чи буде утворюватися осад, чи буде він розчинятися (\downarrow^*).

a b	- a
\downarrow \downarrow	\downarrow b
Y	X

Робимо висновок, що знизу був вирізаний квадратик з фрагментом Y, тобто 4 або 5 (обидва мають два знаки ↓ в двох нижніх клітинках), а справа верхній квадратик має містити фрагмент X, де a та b – деякі ефекти чи їх відсутність.

Тоді це, можливо, квадратики 2, 5, 6.

Зазначеним умовам підходять пари 4-6 та 5-2.

Розглянемо перший варіант, пару 4 – 6.

	№1	№2	№3	№4	№5	XY ₂
№1	X	↓	↓	↓*	-	↓
№2	↓	X	↓	-	-	↓
№3	↓	↓	X	?	?	-
№4	-	↓	?	X	↑	↓
№5	↓	-	?	?	X	-
XY ₂	↓	↓	-	↓	-	X

Знак ↓* говорить про те, що №1 – ZnCl₂, №4 – NaOH, тоді №5 – NH₄Cl, але тоді не вдається зіставити інші два розчини. Отже, цей варіант неправильний.

Вивчимо варіант 5 – 2.

	№1	№2	№3	№4	№5	XY ₂
№1	X	↓	↓	-	-	↓
№2	↓	X	↓	↓*	-	↓
№3	↓	↓	X	?	?	-
№4	-	↓	?	X	↑	↓
№5	-	-	?	?	X	-
XY ₂	↓	↓	-	↓	-	X

Очевидно, що №2 – ZnCl₂, №4 – NaOH, №5 – NH₄Cl. Оскільки розчин №5 (NH₄Cl) не дає ефектів з реактивами №1 та №2, встановлюємо, що реактив №3 – AgNO₃. Розчин №1 дає ефекти (2 ↓ + 2 -), що відповідає K₂CO₃.

Цікаво, що з AgNO₃ XY₂ не утворює осаду, це фторид. За характерними реакціями встановлюємо, що катіоном є Cu²⁺. Отже, XY₂ – CuF₂.

Відповідь:

- №1: K₂CO₃
 №2: ZnCl₂
 №3: AgNO₃
 №4: NaOH
 №5: NH₄Cl
 XY₂: CuF₂.

📖 Задача 3. Сили електрорушійні

Потенціометрія – один з найпоширеніших та найзручніших методів визначення концентрацій речовин. За стандартних умов провели серію дослідів із визначення добутку розчинності (K_{SO}) аргентум хлориду.

Виготовили три електроди типу А (срібні пластинки, занурені в розчини AgNO₃ з концентраціями 10⁻², 10⁻³ та 10⁻⁴ моль/л).

Електроди типу Б були виготовлені з металічного срібла, на поверхню якого нанесено шар AgCl.

Електроди А і Б поєднали в гальванічне коло за допомогою сольового містка, заповненого розчином KNO_3 .

1. Запишіть схему гальванічного кола. Що є джерелом електричної енергії, яку постачає елемент?

2. Запишіть рівняння напівреакцій, які відбуваються на катоді та аноді.

3. Розрахуйте електродні потенціали трьох електродів типу А.

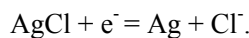
Виміряли електрорушійні сили (ΔE) трьох кіл:

$C(\text{AgNO}_3)$, моль/л	ΔE , В
10^{-2}	0,1694
10^{-3}	?
10^{-4}	?

4. Розрахуйте за даними вимірювань добуток розчинності AgCl при 298 К.

5. Заповніть пропуски (?) в таблиці.

6. Розрахуйте стандартний електродний потенціал напівреакції



7. Розрахуйте розчинність AgCl у розчині аміаку з концентрацією 1 моль/л.

Для довідки: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7991 \text{ В}$, ступінчасті константи стійкості $K_1(\text{Ag}^+, \text{NH}_3) = 2 \cdot 10^3$, $K_2(\text{AgNH}_3^+, \text{NH}_3) = 6,9 \cdot 10^3$.

Порада: Якщо ви не розраховали добуток розчинності в п. 4, у подальших розрахунках прийміть $K_{\text{SO}}(\text{AgCl}) = 10^{-10}$ моль²/л².

Розв'язок

1. (-) $\text{Ag}(\text{тв}) | \text{AgCl}(\text{нас.р-н}) || \text{Ag}^+ | \text{Ag}(\text{тв}) (+)$.

Джерелом електричної енергії є робота вирівнювання концентрацій іонів Ag^+ у розчинах А і Б.

2. (-) $\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$; (+) $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$.

3. $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+] = E^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+]$.

$[\text{Ag}^+]$, моль/л	E_A , В
10^{-2}	0,6808
10^{-3}	0,6217
10^{-4}	0,5625

4. $\Delta E = E_A - E_B$.

При використанні електроду типу А з концентрацією 10^{-2} моль/л:

$$\Delta E = 0,1694 \text{ В} = 0,6808 \text{ В} - E_B,$$

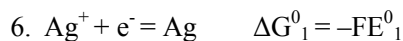
$$E_B = 0,5114 \text{ В},$$

$$E_B = 0,5114 = 0,7991 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+_{\text{насич. р-н AgCl}}],$$

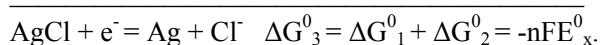
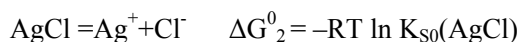
концентрація іонів Ag^+ у розчині, контактуючому з осадом, $[\text{Ag}^+] = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $K_{\text{SO}}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

5. Заповнена таблиця:

C(AgNO ₃), моль/л	ΔE, В
10 ⁻²	0,1694
10 ⁻³	0,1103
10 ⁻⁴	0,051

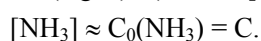
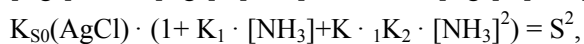
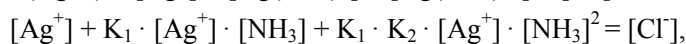
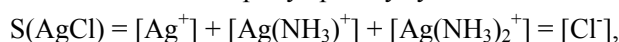


+



$$E_x = 0,223 \text{ В (0,208 В)}.$$

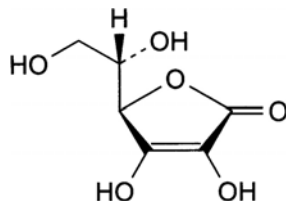
7. Розчинність хлориду аргентуму:



$$S = \sqrt{K_{\text{S0}}(\text{AgCl}) \cdot (1 + K_1 \cdot C + K_1 \cdot K_2 \cdot C^2)} = 0,0496 \text{ моль/л (0,037 моль/л)}.$$

📖 Задача 4. Мандарин

Аскорбінова кислота має формулу



Її можна окиснити до дегідроаскорбінової кислоти. Для визначення вмісту аскорбінової кислоти п'ять таблеток «Вітамін С» були подрібнені й розчинені у воді. Після відділення допоміжних речовин розчин перенесли в мірну колбу і довели його об'єм водою до 100 мл.

Для першого титрування взяли 20 мл одержаного розчину, додали 20 мл розчину 12 моль/л НСl, 5 мл хлороформу і відтитрували розчином йодату калію з молярною концентрацією 0,100 моль/л до знебарвлення хлороформного шару.

Для другого титрування взяли таку ж порцію розчину, додали 2 мл розчину 12 моль/л НСl, 3 мл розчину крохмалю, 15 мл води і відтитрували тим же розчином йодату калію до появи синього забарвлення.

На друге титрування було витрачено розчину йодату калію на 4,6 мл менше, ніж на перше.

1. Обчисліть масу аскорбінової кислоти, що припадає на одну таблетку «Вітаміну С».

2. Поясніть, чому на перше і друге титрування витрачено різні об'єми розчину йодату калію.

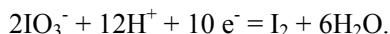
3. Середньодобова потреба в аскорбіновій кислоті становить 75 мг. Мандарини містять 22 мг аскорбінової кислоти на кожні 100 г, масова частка їх неїстівної частини складає 26%. Яку масу мандаринів треба з'їсти людині, щоб задовольнити добову потребу в вітаміні С?

4. Скільки стереоізомерів може існувати у аскорбінової кислоти?

Розв'язок

1, 2. Реакції в двох титруваннях відбуваються в присутності різної кількості хлоридної кислоти: у першому титруванні концентрація HCl 6 моль/л, у другому – близько 1 моль/л.

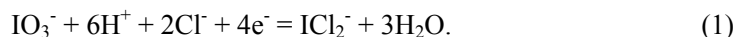
У присутності великої кількості HCl внаслідок утворення ICl або ICl₂⁻ стабілізується відновлена форма I⁺. На початку титрування йодат-іони відновлюються до йоду, який забарвлює шар хлороформу в фіолетовий колір.



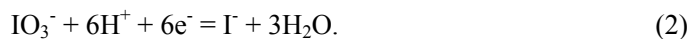
При подальшому додаванні йодату калію йод окиснюється до ICl або ICl₂⁻; шар хлороформу знебарвлюється:



Сумарне рівняння напівреакції має вигляд:

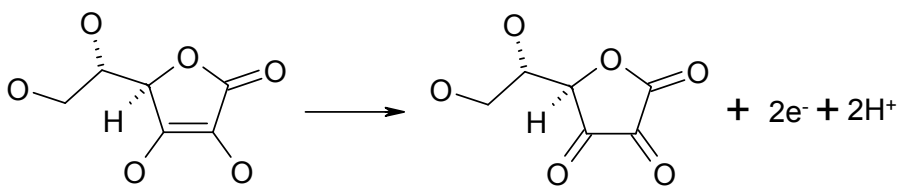


У другому титруванні відновлення йодату відбувається за рівнянням



Синій колір з'являється в розчині, що містить крохмаль, коли в кінці титрування йодид-іон надлишком йодату окиснюється до йоду.

Аскорбінова кислота окиснюється:



Згідно з кількістю електронів у цьому рівнянні та рівняннях (1) і (2) знаходимо відношення кількостей речовини йодату й аскорбінової кислоти (позначено АК) в кожному титруванні.

В першому титруванні кількість речовини витраченого йодату: $n_1(\text{IO}_3^-) = n(\text{АК}) / 2$, в другому титруванні йодату витрачено менше: $n_2(\text{IO}_3^-) = n(\text{АК}) / 3$.

Різниця кількостей речовини йодату, витраченого в двох титруваннях, дорівнює:

$$n_1(\text{IO}_3^-) - n_2(\text{IO}_3^-) = 0,100 \text{ моль/л} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ л} = \frac{n(\text{АК})}{2} - \frac{n(\text{АК})}{3}.$$

Звідси кількість речовини аскорбінової кислоти в кожному з титрувань:

$$\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}\right) \cdot n(\text{АК}) = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}, \quad n(\text{АК}) = \frac{4,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{0,167} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Молярна маса аскорбінової кислоти 176,1 г/моль. Загальна маса кислоти:

$$\frac{2,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 176,1 \text{ г/моль} \cdot 100 \text{ мл}}{20 \text{ мл}}.$$

Маса аскорбінової кислоти в перерахунку на одну таблетку:

$$\frac{1}{5} \frac{2,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 176,1 \text{ г/моль} \cdot 100 \text{ мл}}{20 \text{ мл}} = 0,485 \text{ г}, \quad \text{або} \quad 485 \text{ мг}.$$

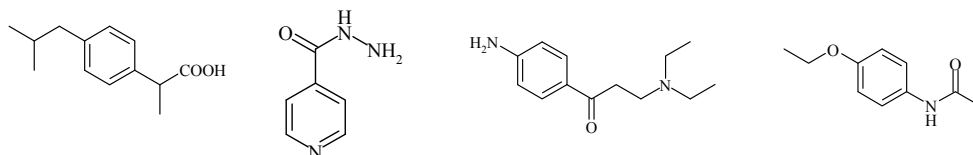
3. Маса мандаринів дорівнює $\frac{75 \text{ мг} \cdot 100 \text{ г}}{22 \text{ мг} \cdot 0,74} \approx 460 \text{ г}$.

4. У молекулі аскорбінової кислоти два асиметричні атоми карбону, отже, можливі чотири стереоізомери.

Задача 5. Нечесний студент

Студент Грицько намагався скласти практичний іспит з «Хімії лікарських засобів». Йому було запропоновано встановити будову чотирьох препаратів, що являли собою білі кристалічні сполуки.

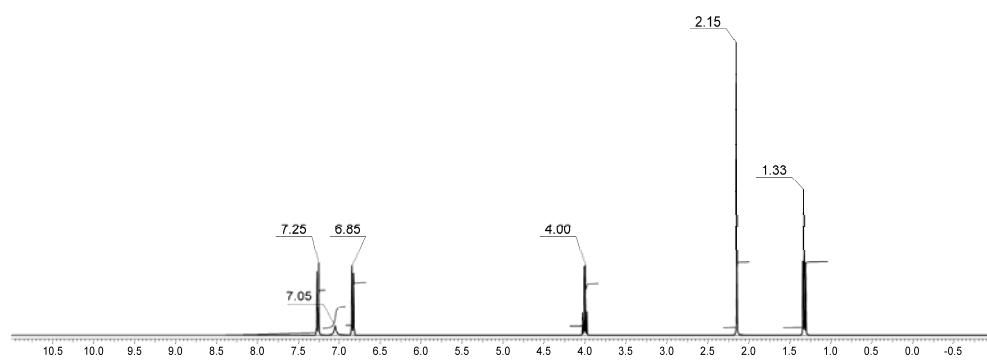
Грицьку вдалося поцупити у викладача аркуш з їх структурними формулами:



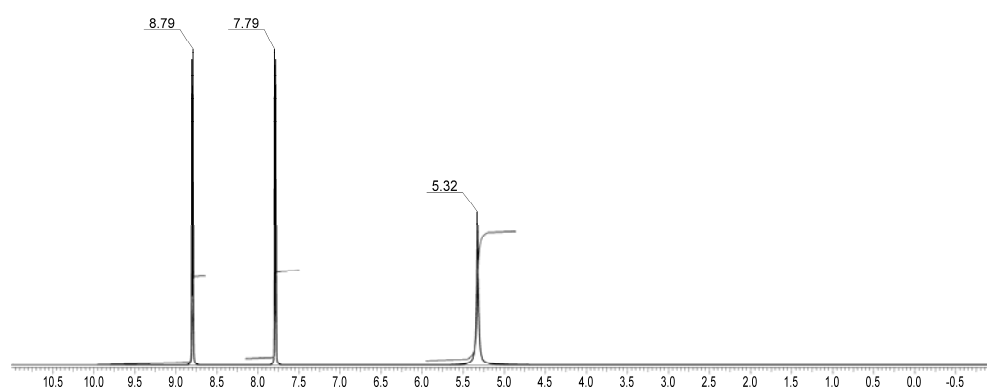
Тоді він виміряв ПМР-спектри препаратів, та це не допомогло йому, оскільки він регулярно прогулював заняття зі спектроскопії.

Допоможіть Грицьку скласти іспит – поставте у відповідність структурні формули та назви препаратів. Проведіть також якомога повніше співвіднесення сигналів у спектрах ЯМР.

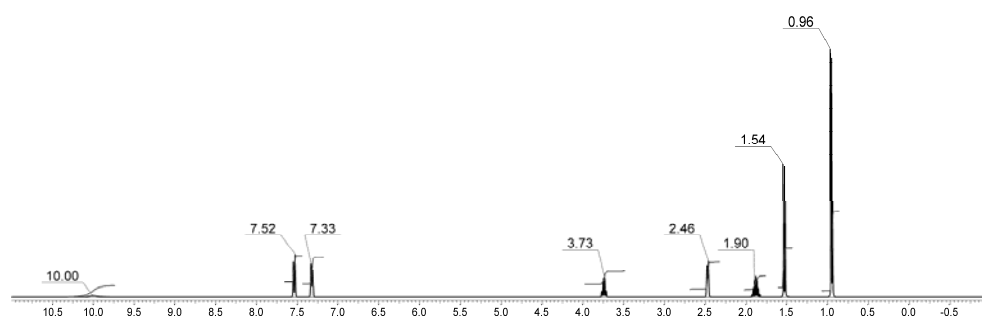
Фенацетин



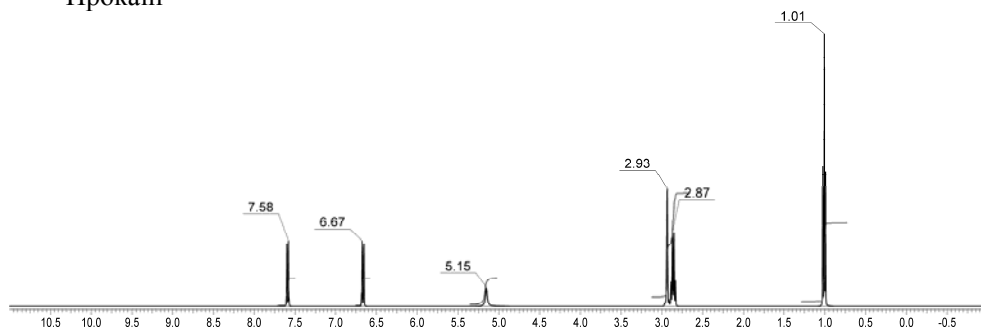
Ізоніазид



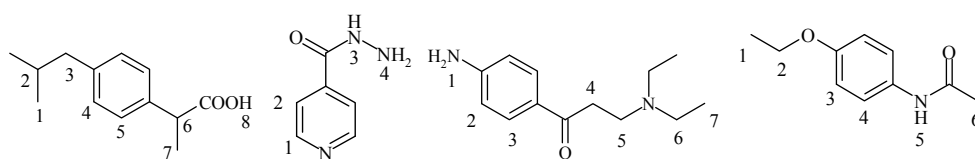
Ібупрофен



Прокаїн



Відповіді



ібупрофен

ізоніазид

прокаїн

фенацетин

Ібупрофен: 1 – 0,96; 2 – 1,90; 3 – 2,46; 4 – 7,33; 5 – 7,52; 6 – 3,73; 7 – 1,54; 8 – 10,00.

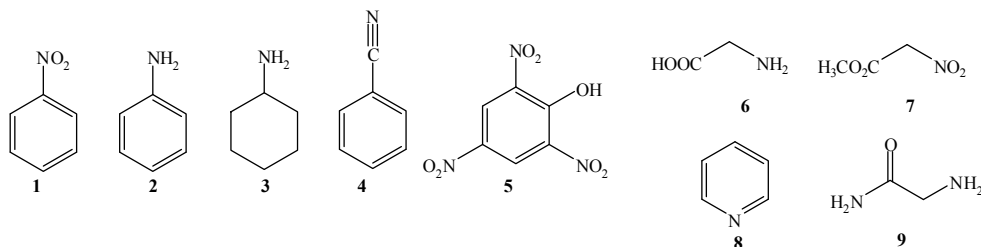
Ізоніазид: 1 – 8,79; 2 – 7,79; 3-4 – 5,32.

Прокаїн: 1 – 5,15; 2 – 6,67; 3 – 7,58; 4-5 – 2,93 та 2,87; 6 – 2,86; 7 – 1,01.

Фенацетин: 1 – 1,33; 2 – 4,00; 3 – 6,85; 4 – 7,25; 5 – 7,05; 6 – 2,15.

📖 Задача 6. Нітрогеновісні сполуки

Нітрогеновісні органічні сполуки займають дуже важливе місце в сучасній органічній хімії. Нижче наведено формули деяких з цих сполук.

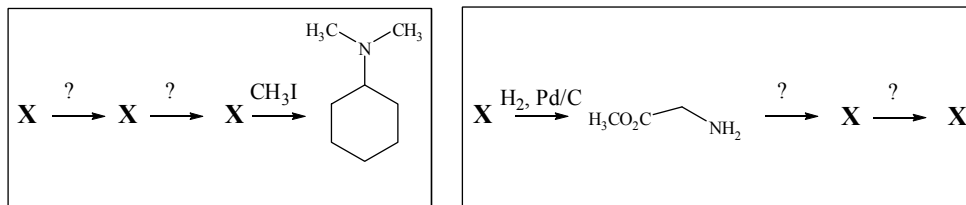


1. Які з наведених речовин належать до: а) ароматичних сполук; б) аліфатичних сполук; в) нітросполук; г) амінів; д) інших класів органічних сполук (вказати яких)?

2. Наведіть два приклади сполук, які відносяться до класів нітрогеновісних органічних сполук, що не представлені серед сполук 1-9.

3. Які з наведених сполук і чому проявляють властивості: а) слабкої або сильної основи; б) слабкої або сильної кислоти? Порівняйте і дайте пояснення відмінності кислотно-основних властивостей сполук **2** та **3**.

4. Доповніть наведені нижче схеми синтезу, вказавши замість «?» умови реакцій, а замість кожного з «X» – одну з речовин **1-9**.



5. Запропонуйте двостадійний метод добування сполуки **2** з **4**.

Відповіді

1. а) **1, 2, 4, 5, 8**; б) **3, 6, 7, 9**; в) **1, 5, 7**; г) **2, 3, 6, 9**; д) **4** (нітрили); **8** (нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки); **9** (аміди).

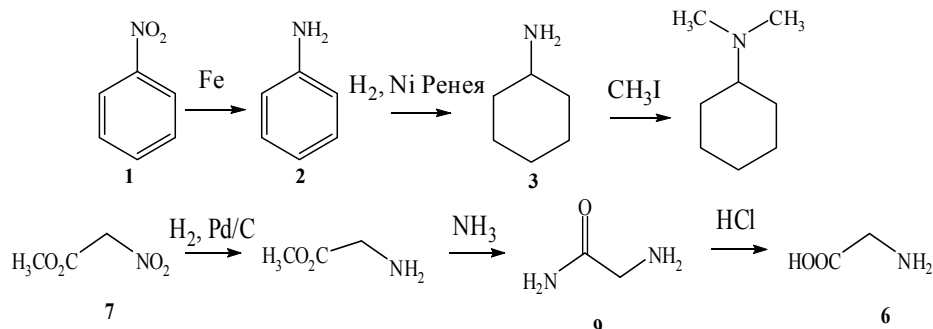
2. Приклади інших класів нітрогеновмісних сполук:

CH_3NHNH_2 (гідразини), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (нітросполуки), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ (діазонієві солі).

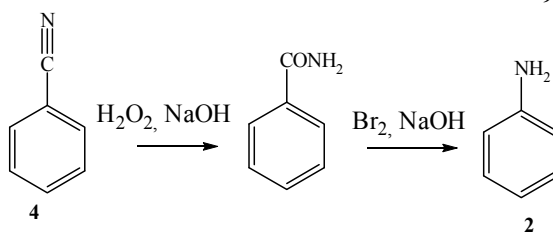
3. а) **2, 3, 6, 8, 9** (наявність електронної пари при атомі нітрогену); б) **5** (наявність електроноакцепторних нітрогруп підвищує кислотність ОН-групи), **7** (наявність електроноакцепторних замісників NO_2 та CO_2CH_3 підвищує С-Н кислотність CH_2 -групи), **6** (наявність карбоксильної групи).

Сполука **3** є набагато більш основною, ніж **2**, оскільки в сполуці **2** пара електронів при атомі нітрогену бере участь у спряженні з π -системою ароматичного кільця.

4.



5.



📖 Задача 7. Зміна кольорів

При обережному нагріванні жовтої речовини **A** (масова частка флуору 28,53%) її маса зменшується на 21,62%. При цьому утворюється темно-червона речовина **B**, що має такий же якісний склад, як і **A**. При тривалому нагріванні цих речовин при температурі 180°C в струмені азоту одержують бінарний синювато-сірий фторид **C** (масова частка флуору 45,89%).

Бінарна речовина **D** (масова частка флуору 50,44%) за певних умов реагує з KF у мольному співвідношенні 1:3 з утворенням речовини **E**, а з оксидом **F** (масова частка елемента **X** 70,00%) при нагріванні до 950°C утворює чорну нерозчинну у воді речовину **G** (масова частка флуору 20,88%).

1. Знайдіть речовини **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, якщо відомо, що всі вони містять елемент **X**, і визначте цей елемент.
2. Напишіть рівняння всіх реакцій.

Розв'язок

1. Знайдемо елемент **X** та оксид **F**.

З вмісту **X** знаходимо молярну масу еквівалентів **X** – 18,77 г/моль, що відповідає Fe(III). Отже, **X** – Fe, **F** – Fe₂O₃.

Знайдемо фторид **C**. Вміст флуору в **C** є проміжним між масовими частками цього елемента в FeF₂ та FeF₃ (40,4 та 50,4%, відповідно). З цього робимо висновок, що речовина **C** – Fe₂F₅ (масова частка флуору збігається з даними умови).

Знайдемо речовину **D**. Молярна маса еквівалентів

$$M_e(\text{другий елемент}) = 19 \cdot (100 - 50,44) / 50,44 = 18,67 \text{ (г/моль)}.$$

При ступені окиснення три $M(\text{другий елемент}) = 56$ г/моль, що відповідає феруму. Тоді **D** – FeF₃.



Знаходимо речовину **G**. Молярна маса **G**

$$M(G) = 19 / 0,2088 - 19 - 56 = 16 \text{ (г/моль)}.$$

Таким чином, речовина **G** – FeFO.

З умови задачі можна зробити висновок, що **A** – це кристалогідрат, який при обережному нагріванні виділяє частину води. Оскільки продуктом термічного розкладу **A** і **B** є Fe₂F₅, то склад **A** та **B** – FeF₃·FeF₂·mH₂O.

Знайдемо речовину **A**. Її молярна маса

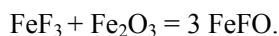
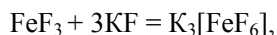
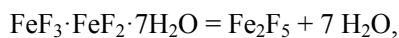
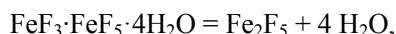
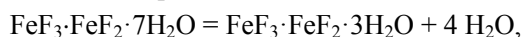
$$M(A) = 19 \cdot 5 / 0,2853 = 333 \text{ (г/моль)}.$$

На воду залишається $333 - 95 - 2 \cdot 56 = 126$ (г/моль), $126 / 18 = 7$, звідки склад **A** – FeF₃·FeF₂·7H₂O.

Молярна маса $M(B) = 333 - 333 \cdot 0,2162 = 261$ (г/моль), $(261 - 207) / 18 = 3$, звідки **B** – FeF₃·FeF₂·3H₂O.

Таким чином: **X** – Fe, **A** – $\text{FeF}_3 \cdot \text{FeF}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, **B** – $\text{FeF}_3 \cdot \text{FeF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **C** – Fe_2F_5 , **D** – FeF_3 , **E** – $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, **F** – Fe_2O_3 , **G** – FeFO .

2. Рівняння реакцій:



📖 Задача 8. Нейропептид

Серед розмаїття біологічно активних пептидів важливе місце займають нейропептиди, тобто пептиди, що можуть впливати на функції центральної нервової системи. Дуже невелика кількість таких сполук вивчена в достатній мірі, а в механізмі їх дії на людський мозок залишається ще чимало таємниць.

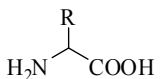
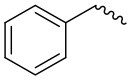

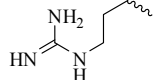
Одним з вивчених нейропептидів є β -неоендорфін, вперше виділений із гіпофіза свині. Одну порцію цього лінійного пептиду, що складається з дев'яти амінокислотних залишків, піддали частковому гідролізу за допомогою дипептидиламінопептидази (відщеплює по черзі від поліпептиду дипептиди, починаючи з N-кінця), а іншу порцію – за допомогою дипептидилкарбоксіпептидази (відщеплює по черзі від поліпептиду дипептиди, починаючи з C-кінця).

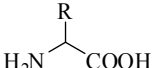
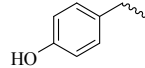
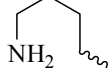
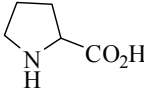
В таблиці наведено перелік продуктів, які при цьому утворюються (напис формул дипептидів починається з N-кінця):

Дипептидиламінопептидаза	дипептидилкарбоксіпептидаза
Gly-Phe; Leu-Arg; Tyr-Gly; Lys-Tyr; Pro	Phe-Leu; Gly-Gly; Arg-Lys; Tyr-Pro; Tyr

- Розшифруйте первинну структуру β -неоендорфіну.
- Скільки ізомерів β -неоендорфіну мають давати таку ж суміш продуктів при дії дипептидиламінопептидази?
- Які з утворених в обох випадках дипептидних продуктів а) є ахіральними; б) мають ізоелектричну точку при $\text{pH} > 7$; в) найважче піддаються гідролізу на вільні амінокислоти? Відповідь поясніть.
- Структура іншого нейропептиду – α -неоендорфіну відрізняється від структури β -неоендорфіну наявністю амінокислотного залишку лізину (Lys), приєднаного α -аміногрупою до C-кінця. Запропонуйте метод синтезу α -неоендорфіну, виходячи з β -неоендорфіну.
- Передбачте, яку суміш продуктів даватиме α -неоендорфін при дії дипептидиламінопептидази та дипептидилкарбоксіпептидази.

Довідка: будова та назви амінокислот

Скорочена назва	Gly	Phe	Leu	Arg
Повна назва	гліцин	фенілаланін	лейцин	аргінін
Замісник R в 	H-			

Скорочена назва	Tyr	Lys	Pro *
Повна назва	тирозин	лізин	пролін
Замісник R в 			

* Для Pro вказано структуру амінокислоти

Розв'язок

1. Очевидно, що утворені вільні амінокислоти відповідають С-кінцевому (Pro) та N-кінцевому залишкам (Tyr). Зіставляючи між собою утворені дипептиди, подібно до кістяшек доміно, одержуємо:

дипептидиламінопептидаза Tyr-Gly Gly-Phe Leu-Arg Lys-Tyr
 дипептидилкарбоксіпептидаза Gly-Gly Phe-Leu Arg-Lys Tyr-Pro

Звідси первинна структура β-неоендорфіну (амінокислотна послідовність):



2. З даних щодо гідролізу дипептидиламінопептидази можна однозначно встановити лише місце Pro як С-кінцевого амінокислотного залишку. Чотири дипептидні фрагменти можуть бути розташовані в довільній послідовності.

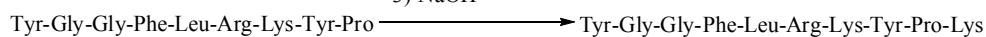
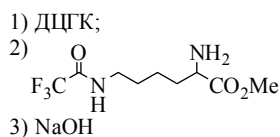
Методами комбінаторики легко встановити, що кількість таких комбінацій (а отже, і кількість ізомерів) дорівнює $4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 4! = 24$.

3. а) Gly-Gly (відсутні хіральні центри, еквівалентний своєму дзеркальному відображенню);

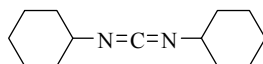
б) Leu-Arg; Lys-Tyr; Arg-Lys (наявність додаткових основних груп);

в) Tyr-Pro (амідні зв'язки, утворені вторинною аміногрупою, гідролізуються важче, ніж ті, що утворені первинною аміногрупою).

4. Можливий шлях синтезу:

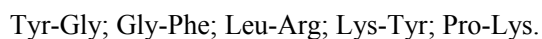


ДЦГК - дициклогексилкарбодіімід,
 конденсуючий агент



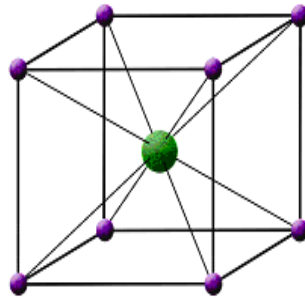
Важливим є захист ε-аміногрупи лізину.

5. Оскільки в α-неоендорфіні парна кількість амінокислотних залишків, при дії дипептидиламінопептидази та дипептидилкарбоксіпептидази одержуватимуть однакові суміші продуктів:

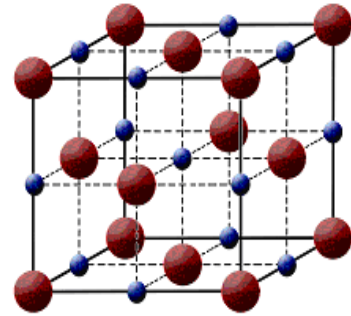


📖 Задача 9. Гратка

Одного разу учень одержав завдання за значенням добутку густини солі (ρ , г/см³) на об'єм елементарної комірки (a^3 , см³) визначити галогенід лужного металу **A**. Густина солі 2,77 г/см³, значення добутку $\rho \cdot a^3 = 2,79 \cdot 10^{-22}$ г. Учень припустив, що галогенід **A** має кубічну елементарну комірку **1**, розрахував його молярну масу і дійшов до висновку про склад **A**. Але він дуже здивувався, оскільки в довіднику для цієї солі була вказана зовсім інша густина – 3,97 г/см³. Тоді він зрозумів, що помилився у типі комірки, розв'язав задачу заново, вважаючи, що комірка є кубічною гранецентрованою (**2**), і все ж таки визначив галогенід **A**.



(1)



(2)

1. Визначте галогенід **A** та галогенід лужного металу **B** (густина $\rho = 3,97$ г/см³, $\rho \cdot a^3 = 2,79 \cdot 10^{-22}$ г, елементарна комірка кубічна (1)).
2. Які відстані від центрів катіонів до центрів найближчих аніонів у солях **A** і **B**?
3. Вкажіть координаційні числа катіонів у цих солях.
4. Розрахуйте відношення радіусів катіона та аніона r_+ / r_- в кубічній елементарній комірці **1**, вважаючи, що сусідні аніони дотикаються один до одного, а також катіонів.

Розв'язок

1. Учень визначав сіль за молярною масою M , яку знаходив за формулою

$$M = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N_A}{N}, \quad (1)$$

де N – кількість структурних одиниць солі в комірці. Виведення формули (1):

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a^3} = \frac{M \cdot \nu}{a^3} = \frac{NM}{N_A a^3}.$$

Для комірки (1) $N = 1$. В комірці (2) знаходиться катіонів $\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$ та аніонів $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$, тобто $N = 4$. Звідси випливає, що справжня молярна маса солі **A**

$$M(A) = \frac{2,79 \cdot 10^{-22} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4} = 42 \text{ г/моль,}$$

тобто **A** – NaF.

Молярна маса солі **B** $M(B) = M(A) \cdot 4 = 168$ (г/моль), що відповідає CsCl.

2. Розрахунок параметрів комірок.

$$a_{\text{NaF}} = \sqrt[3]{\frac{NM}{N_A \cdot \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 42}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,77}} = 4,65 \cdot 10^{-8} \text{ (см),}$$

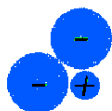
$$a_{\text{CsCl}} = \sqrt[3]{\frac{NM}{N_A \cdot \rho}} = \sqrt[3]{\frac{168,4}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3,97}} = 4,13 \cdot 10^{-8} \text{ (см).}$$

У випадку NaF на одну грань припадають два радіуси катіона та два радіуси аніона. Відстань $b = \frac{a_1}{2} = \frac{4,65 \cdot 10^{-8}}{2} = 2,33 \cdot 10^{-8}$ (см).

У випадку CsCl відстань $b = \frac{\sqrt{3}a}{2} = 3,57 \cdot 10^{-8}$ (см).

3. Координаційні числа: $KЧ(\text{Na}^+) = 6$, $KЧ(\text{Cs}^+) = 8$.

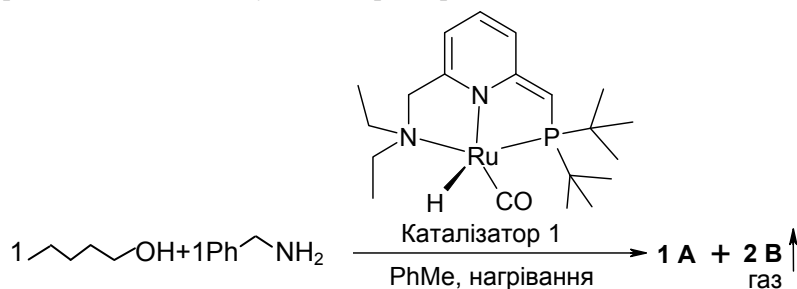
4.



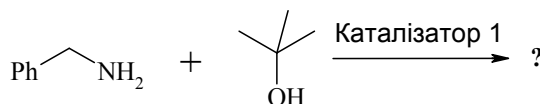
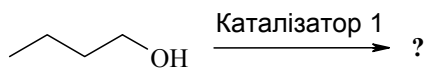
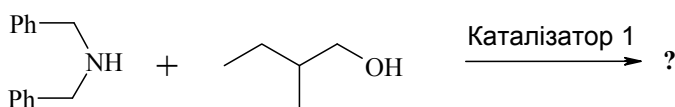
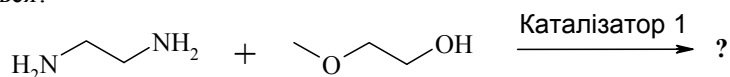
$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 \approx 0,7.$$

📖 Задача 10. Каталітичний цикл

На сучасному етапі розвитку металокомплексного каталізу все частіше відкривають каталізатори, що дають змогу проводити неможливі, на перший погляд, перетворення. Так, у 2007 р. група хіміків з Ізраїлю опублікувала у найпрестижнішому науковому журналі «Science» повідомлення про відкриття нової речовини, що каталізує таке перетворення:



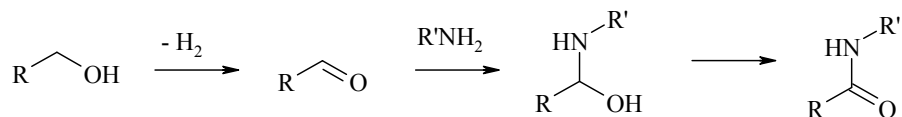
- Встановіть сполуки **A** та **B**, якщо відомо:
 - в мас-спектрі **A** реєструється пік молекулярного іона $m/z = 191$;
 - в ПМР-спектрі сполуки **A** спостерігається 17 сигналів (в тому числі поглинання в ароматичній області з сумарною інтегральною інтенсивністю 5 протонів, в аліфатичній області – з сумарною інтегральною інтенсивністю 9 протонів, поглинання одного протона, який обмінюється з дейерованою водою);
 - у спектрі ^{13}C ЯМР спостерігається 10 сигналів, один з них при 172 м.ч.;
 - в ІЧ-спектрі спостерігається інтенсивна смуга поглинання при 1650 см^{-1} .
- Співвіднесіть наведені спектральні дані для **A**.
- Наведіть можливі проміжні етапи каталітичного перетворення.
- Чи відбуваються наведені нижче реакції? Якщо так, які продукти утворюються?



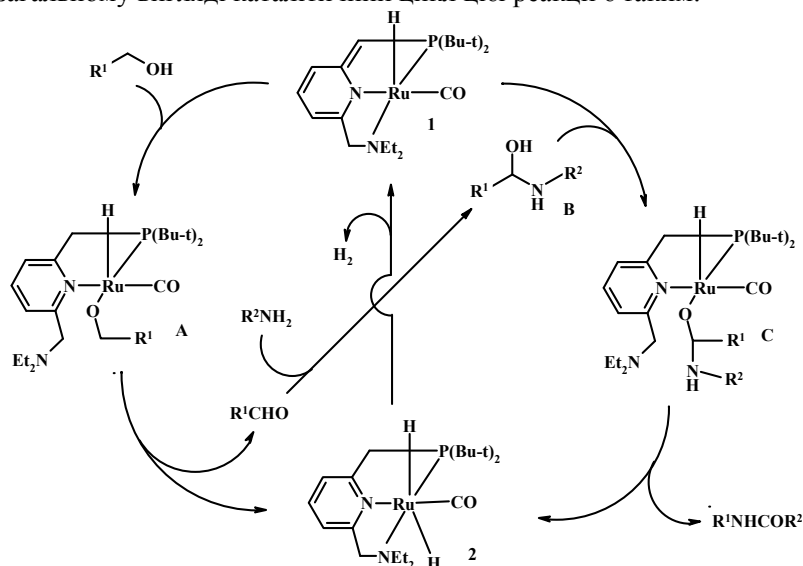
Розв'язок

1, 2. Після аналізу наведених спектральних даних можна зробити висновок, що речовина **A** має будову амиду – $\text{PhCH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, а газ **B** – H_2 . Будова речовини **A** підтверджується такими фактами: характеристиками молекулярного іона, наявністю «амідної» смуги поглинання у ІЧ-спектрі та сигналу амідного карбону при 172 м.ч. у спектрі ^{13}C ЯМР. Крім того, у ПМР-спектрі присутній сигнал амідного протона, який обмінюється з водою.

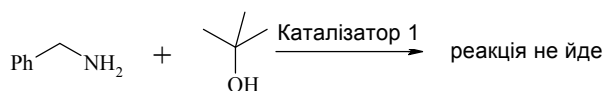
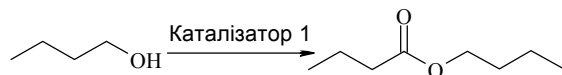
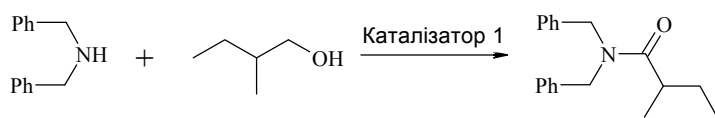
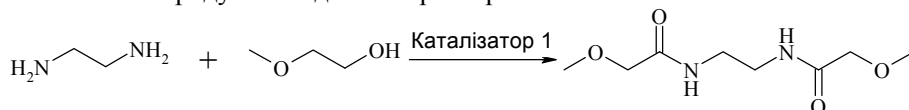
3. Виходячи з будови вихідних та кінцевих сполук, можна зробити припущення, що реакція перебігає за такою схемою: окиснення спирту до відповідного альдегіду → утворення аміналю → окиснення аміналю до кінцевого амиду:



В загальному вигляді каталітичний цикл цієї реакції є таким:



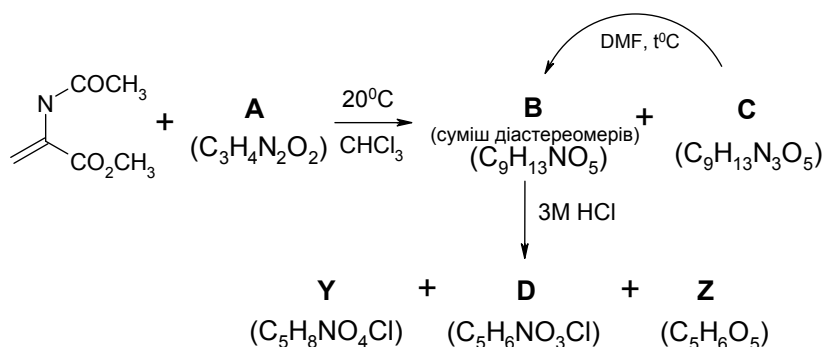
4. Ґрунтуючись на висновках, зроблених у відповіді на попереднє питання, можна навести продукти згаданих перетворень:



📖 Задача 11. Біоіостери

Похідні нехіральної сполуки **X** (масові частки елементів: 13,85% N, 31,65% O) є конформаційно жорсткими біоіостерними аналогами природних α -амінокислот, які при включенні до пептидного ланцюга закріплюють його просторову будову. Завдяки цим властивостям пептиди, що містять залишки похідних **X**, використовують як молекулярні зонди для вивчення біохімічних процесів.

Речовина **Y** (похідна сполуки **X**) у вільному стані є дуже нестійкою і в розчині швидко перетворюється на сполуку **Z**. Нижче наведено схему синтезу сполуки **Y** (у виді гідрохлориду).

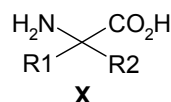


Для довідки: біоізостерні аналоги (біоізостери) – сполуки різної будови, які проявляють однотипну фізіологічну активність. Головними параметрами, приблизно однаковими для даної молекули та її біоізостеру, є «розмір молекули», відстань між функціональними групами, а також їх кислотно-основні властивості.

1. Визначте всі згадані в умові речовини.
2. Скільки оптичних ізомерів має сполука **B**? Наведіть їх будову та вкажіть конфігурацію хіральних центрів. Які з ізомерів є енантіомерами?
3. З яких ізомерів сполуки **B** утворюється речовина **D**?
4. Чому сполука **Y** нестійка у вільному стані, але стійка у вигляді гідрохлориду або ацетильної похідної? Наведіть механізм перетворення **Y** в **Z**.
5. Унікальність сполуки **Y** полягає в тому, що її можна розглядати як біоізостерний аналог одразу двох природних амінокислот. Наведіть будову цих амінокислот. Яку тривіальну назву вони мають?

Розв'язок

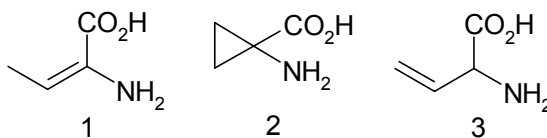
1. Нехай сполука **X** має формулу $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$, $c : d = 1 : 2$. Якщо **X** містить один атом нітрогену, то її молярна маса $M(\text{X}) = 101$ г/моль. Оскільки **X** є біоізостером α -амінокислот, то вона має будову



Сума молярних мас залишків

$$M(\text{R1}+\text{R2}) = 101 - 45 - 16 - 12 = 28 \text{ (г/моль)}.$$

Можливі структури сполуки **X**:

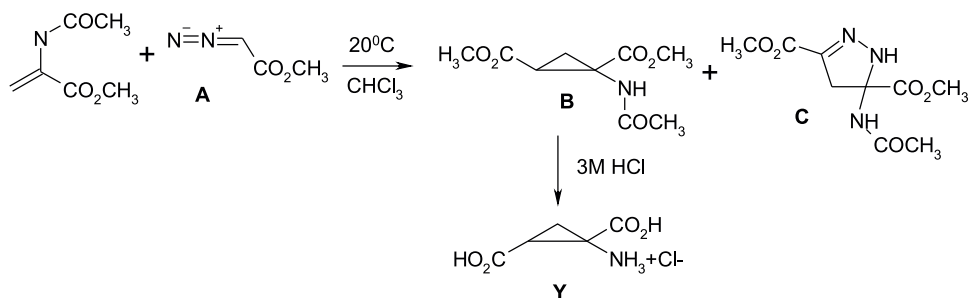


Окрім того, що сполука 1 є нестійкою, ще й аміногрупу в цій кислоті за основністю не можна порівнювати з α - NH_2 групою в амінокислотах. Сполука 3 хіральна. Тобто сполука **X** – α -аміноциклопропанкарбонова кислота. Звідси

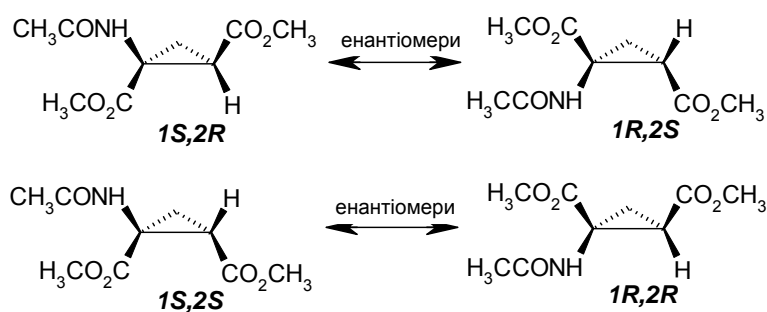
впливає, що сполука **Y** теж повинна мати циклопропанове кільце. Враховуючи, що **Y** – гідрохлорид, а також те, що він утворюється в результаті кислотного гідролізу, робимо висновок, що **Y** – α -аміноциклопропандикарбонова кислота.

Розглянувши бруто-формули сполук **B** та **C**, легко побачити, що **C** є продуктом приєднання сполуки **A** до відповідного ацетиленаміну, а **B** – подібний же продукт, але без двох атомів нітрогену.

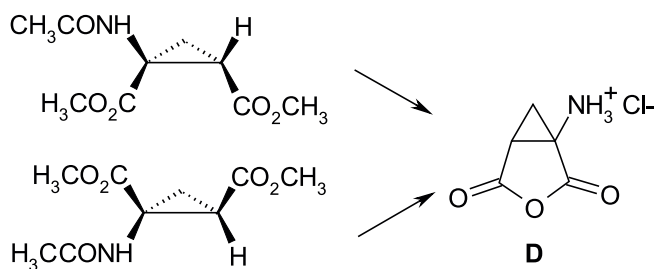
Отже, ми маємо справу з синтезом циклопропанів через карбени, які генеруються з діазосполук. Звідси робимо висновок: **A** – метилдіазаацетат, з якого легко генерується відповідний карбен. Сполука **C** – циклічний продукт 1,3-приєднання сполуки **A**.



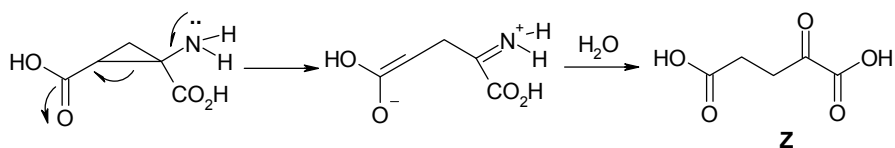
2. Молекула **B** має два асиметричні атоми карбону, тобто загальна кількість оптичних ізомерів чотири:



3. Враховуючи, що сполука **D** – гідрохлорид, а бруто-формула **D** відрізняється від **Y** на молекулу води, то єдине рішення для **D** – біциклічний ангідрид відповідної 1,4-дикарбонової кислоти, який за стеричних умов може утворюватися лише з ізомерів, в яких COOCH_3 -групи знаходяться у цис-положенні – **1S,2S** та **1R,2R**:

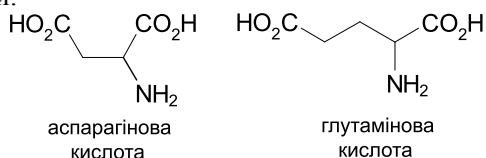


4. Сполука **Y** перетворюється на сполуку **Z** за так званим «доміно»-механізмом.



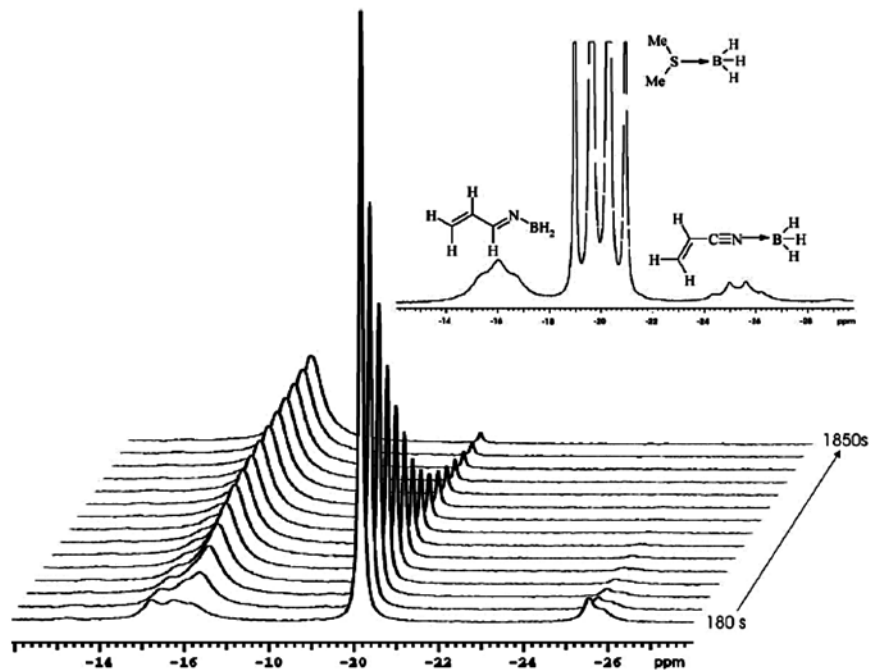
Якщо неподілена електронна пара на атомі нітрогену блокована (гідрохлорид) або знаходиться в спряженні (ацетильна похідна), то таке перетворення є неможливим.

5. Сполука **Y** є біоізостером аспарагінової кислоти та однієї з конформацій глутамінової кислоти:

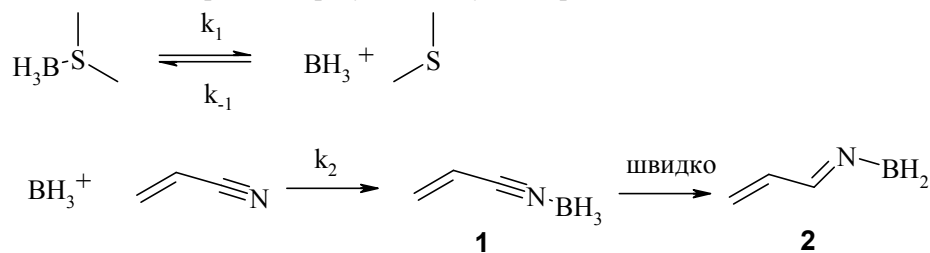


Задача 12. ЯМР у розв'язанні кінетичних задач

Зараз вже напевно можна сказати, що серед сучасних напрямків хімічних досліджень практично не залишилося таких, де б активно не застосовувався ядерний магнітний резонанс. Нижче наведено приклад використання ЯМР на ядрах ^{11}B для вивчення кінетичних особливостей перебігу реакції відновлення акрилонітрилу комплексом $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в умовах значного надлишку акрилонітрилу (Polyhedron, 2006, с. 2730-2736). Протягом експерименту через певні проміжки часу вимірювали спектри реакційної суміші (див. рис.).



На підставі отриманих результатів було запропоновано такий механізм:



За цим механізмом, проміжним продуктом є комплекс **1** (його утворення є лімітуючою стадією), який швидко перетворюється на іміноборан **2**.

1. Поясніть мультиплетність піків, що спостерігаються: квартети для $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ та **1**, триплет для **2**.

Інтегруванням сигналів, що відповідають вихідному комплексу $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, отримали наведені в таблиці дані (початкова концентрація $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 160 ммоль/л).

Час (с)	0	180	300	410	650	750	800	880	1120	1400	1580	1850
Відносна інтегральна площа сигналів $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (%)	100	79	63	53	45	37	30	25	19	15	11	9

2. Встановіть порядок реакції за $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. Розрахуйте експериментальну константу (k_{exp}) швидкості реакції.

3. Використовуючи метод стаціонарних концентрацій (концентрацію BH_3 вважати стаціонарною), покажіть, як виражається k_{exp} через константи k_1 , k_{-1} , k_2 . Покажіть, за яких умов k_{exp} є прямо пропорційною концентрації акрилонітрилу.

Розв'язок

1. Мультиплетність сигналів визначається залежністю $x = n + 1$, де n – кількість приєднаних протонів. Отже, для трьох приєднаних протонів $x = 4$ (квартет для $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ та **1**), для двох приєднаних протонів $x = 3$ (триплет для **2**).

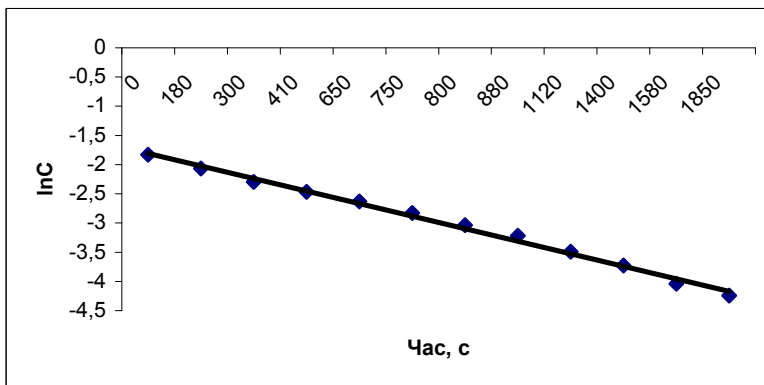
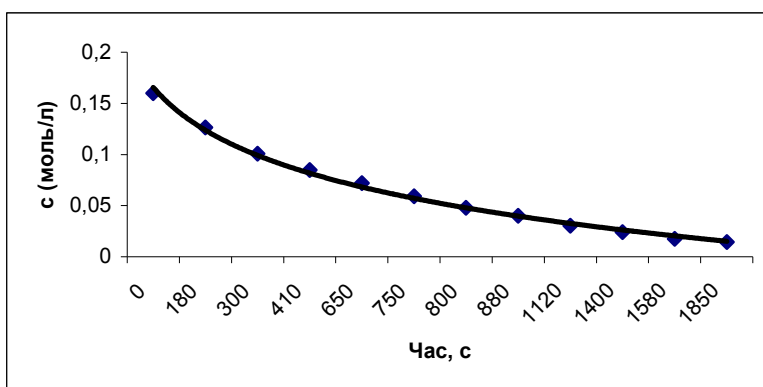
2. За характером зміни піків, яка подібна до експоненціальної залежності, можна зробити припущення, що швидкість реакції має перший порядок як за $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, так і за імінобораном **2**.

За даними таблиці розраховуємо концентрації $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ та їх логарифми, беручи до уваги те, що початкова концентрація $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ складає 0,16 моль/л.

З побудованих графіків очевидно, що реакція має перший порядок. Константа швидкості визначається за тангенсом кута нахилу прямої (другий графік):

$$k_{\text{exp}} = \Delta \ln C / \Delta t \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ (с)}.$$

Час, с	Відносна інтегральна площа сигналів $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (%)	Концентрація $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, моль/л	$\ln C$
0	100	0,16	-1,83
180	79	0,1264	-2,07
300	63	0,1008	-2,29
410	53	0,0848	-2,47
650	45	0,072	-2,63
750	37	0,0592	-2,83
800	30	0,048	-3,04
880	25	0,04	-3,22
1120	19	0,0304	-3,49
1400	15	0,024	-3,73
1580	11	0,0176	-4,04
1850	9	0,0144	-4,24



3. Швидкість безпосередньої взаємодії BH_3 з акрилонітрилом описується рівнянням:

$$v = k_2 \cdot C_{\text{BH}_3} \cdot C_{\text{акрилонітрил}} \quad (1)$$

За умови стаціонарності концентрації ВН_3

$$dC_{\text{ВН}_3} / dt = k_1 \cdot C_{\text{ВН}_3 \cdot \text{SMe}_2} - k_{-1} \cdot C_{\text{ВН}_3} \cdot C_{\text{Me}_2\text{S}} - k_2 \cdot C_{\text{ВН}_3} \cdot C_{\text{акрилонітрил}} = 0. \quad (2)$$

Звідси

$$C_{\text{ВН}_3} = k_1 \cdot C_{\text{ВН}_3 \cdot \text{SMe}_2} / (k_{-1} \cdot C_{\text{Me}_2\text{S}} + k_2 \cdot C_{\text{акрилонітрил}}) \quad (3)$$

З рівнянь (1) та (3) маємо:

$$v = k_1 \cdot k_2 \cdot C_{\text{акрилонітрил}} \cdot C_{\text{ВН}_3 \cdot \text{SMe}_2} / (k_{-1} \cdot C_{\text{Me}_2\text{S}} + k_2 \cdot C_{\text{акрилонітрил}}) = k_{\text{exp}} \cdot C_{\text{ВН}_3 \cdot \text{SMe}_2}.$$

Таким чином,

$$k_{\text{exp}} = k_1 \cdot k_2 \cdot C_{\text{акрилонітрил}} / (k_{-1} \cdot C_{\text{Me}_2\text{S}} + k_2 \cdot C_{\text{акрилонітрил}}).$$

Лінійна залежність між k_{exp} та $C_{\text{акрилонітрил}}$ спостерігатиметься за умови $k_{-1} \cdot C_{\text{Me}_2\text{S}} \gg k_2 \cdot C_{\text{акрилонітрил}}$, тобто при великому надлишку Me_2S в реакційній суміші. Тоді

$$k_{\text{exp}} = k_1 \cdot k_2 \cdot C_{\text{акрилонітрил}} / (k_{-1} \cdot C_{\text{Me}_2\text{S}}).$$

46 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ОДЕСА, 2009 рік)

8 КЛАС

📖 Задача 1. Василь, Петро та Степан

Вчитель хімії загадав неорганічну сполуку **X**, що є стійкою в індивідуальному вигляді, і окремо кожному з учнів Василю, Петру та Степану дав такі підказки щодо цієї сполуки.

Василеві: «Молекула сполуки **X** складається з атомів гідрогену, кисню та одного атома елемента третього періоду Періодичної системи елементів, який має найвищу можливу для нього валентність».

Петру: «Сполука **X** є єдиним продуктом реакції відповідного оксиду з водою, причому з 1 моль води та 1 моль оксиду утворюється 1 моль сполуки **X**. Атомна маса найважчого елемента, що входить до складу **X**, менша за 35 а.о.м.».

Степанові: «Сполука **X** не містить атомів металів, а її молярна маса менша за 100 г/моль. При реакції з баритовою водою водний розчин сполуки **X** дає осад».

Поміркувавши над своїми підказками, хлопці по черзі дали такі відповіді, причому кожен спочатку прокоментував свою підказку:

Василь: «На основі своєї підказки я можу запропонувати вісім варіантів відповіді стосовно сполуки **X**».

Петро: «За допомогою лише своєї підказки я можу запропонувати три варіанти відповіді, але на основі своєї підказки та підказки Василя я стверджую, що варіантів відповіді – два».

Степан: «На основі своєї підказки та таблиці розчинності я можу запропонувати шість варіантів відповіді. Коли я почув підказку Василя, то моя кількість варіантів відповіді зменшилась до двох. А коли стала відома підказка Петра, то в мене залишився єдиний варіант відповіді стосовно сполуки **X**».

1. Чи не помилилися хлопці у кількостях варіантів відповідей? Напишіть всі варіанти відповідей будови сполуки **X**, які мають на увазі хлопці під час кожного етапу міркувань. Відповідь поясніть.

2. Встановіть сполуку **X**.
3. Напишіть всі рівняння реакцій (для кожного з варіантів відповіді), що згадуються в умові задачі.
4. Чи не достатньо було лише двох підказок, щоб встановити сполуку **X**?
При розв'язанні задачі користуйтеся таблицею розчинності Степана.

Таблиця розчинності Степана

Катіон аніон	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	-	Р	М	М	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	Р	М	-	-	Н	М	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	-	М	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	-
SiO ₃ ²⁻	Н	-	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	-
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р – розчинна (>1 г в 100 г води);
М – малорозчинна (0,001 г – 1 г в 100 г води);
Н – нерозчинна (<0,001 г в 100 г води);
 – розкладається водою або не існує.

Розв'язок

1. Очевидно, що за умовами першої підказки сполучі **X** відповідають такі речовини:

NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3 , H_3PO_4 , HPO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 – всього 8.

За умовами другої підказки сполучі **X** відповідають такі речовини:

$\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$; H_2SO_4 – всього 3.

Умовам обох підказок відповідають сполуки:

$\text{Mg}(\text{OH})_2$; H_2SO_4 .

За умовами третьої підказки сполучі **X** відповідають такі речовини:

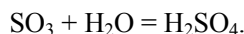
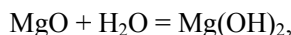
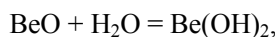
CO_2 , HPO_3 , H_3PO_4 , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 – всього 6.

Умовам першої та третьої підказок відповідають сполуки

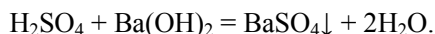
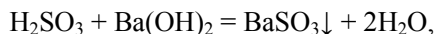
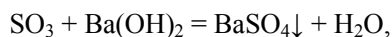
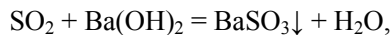
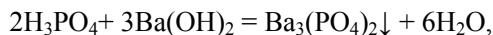
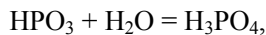
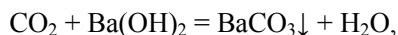
H_3PO_4 , H_2SO_4 .

2. З трьох підказок очевидно, що сполука **X** – H_2SO_4 .

3. Рівняння реакцій оксидів з водою:



Рівняння реакцій з баритовою водою:



4. Очевидно, що останніх двох підказок достатньо для з'ясування сполуки **X**.

📖 Задача 2. Кулька

Еквімолярна суміш двох газів має густину за воднем 6. Газову кульку об'ємом 100 см^3 (за н.у.) заповнили цією газовою сумішшю, принесли у приміщення об'ємом 5 м^3 (тиск 1 атм., температура 25°C) та зробили в ній отвір.

1. Встановіть якісний склад вихідної газової суміші, якщо вона не горить.
2. До якої групи газів входять компоненти суміші? Поясніть походження їх назв.
3. Розрахуйте масові частки газів у кімнаті після руйнування кульки (прийняти, що в повітрі об'ємні частки газів дорівнюють: азоту 78,00%, кисню 21,06%, вуглекислого газу 0,93%, аргону 0,01%).
4. Яким би міг бути склад суміші, якщо б вона могла горіти?

Розв'язок

1, 2. Середня молярна маса $M(\text{суміш}) = 12 \text{ г/моль}$. Зважаючи на те, що суміш еквімолярна, знаходимо суму молярних мас газів:

$$M_1 + M_2 = 12 \cdot 2 = 24 \text{ (г/моль)}$$

Єдиний можливий варіант – суміш складалась з гелію (He – від грецької *helios* – сонце) та неону (Ne від грецької *neos* – новий).

$$3. \text{ Кількість речовини } n(\text{Ne}) = n(\text{He}) = 0,1 / (22,4 \cdot 2) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Кількість речовини газів у кімнаті до введення неону та гелію (n) знаходимо з рівняння Менделєєва–Клапейрона

$$n \cdot R \cdot T = P \cdot V,$$

$$n = P \cdot V / (R \cdot T) = 101,3 \cdot 5000 / (8,314 \cdot 298) = 204,43 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{N}_2) = 204,43 \cdot 0,78 = 159,46 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{O}_2) = 204,43 \cdot 0,2106 = 43,05 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{CO}_2) = 1,90 \text{ моль}, \quad n(\text{Ar}) = 0,0204 \text{ моль}.$$

Газ	N ₂	O ₂	CO ₂	Ar	Ne	He
Маса, г	4464,9	1377,6	83,6	0,816	0,044	$8,8 \cdot 10^{-3}$
масова частка, %	75,33	23,24	1,41	0,0138	$7,44 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

4. Наприклад, $\text{CD}_4 + \text{He}$, $\text{CD}_4 + \text{D}_2$, $\text{Ne} + \text{D}_2$.

📖 Задача 3. Розчин

Вам належить приготувати 1 л води, яка імітує воду деякого природного джерела і містить іони Ca^{2+} (вміст цих іонів 80 мг/л), Mg^{2+} (24 мг/л), Na^+ (4,6 мг/л), HCO_3^- (305 мг/л) і SO_4^{2-} (57,6 мг/л).

1. Які солі вам знадобляться для цього?
2. Обчисліть масу кожної з них.
3. Чи здійснюватимете ви хімічні реакції? Якщо так, то які саме? Опишіть хід виконання завдання.

Візьміть до уваги, що гідрогенкарбонати кальцію і магнію у твердому стані не існують.

Розв'язок

В об'ємі дистильованої води, меншому за 1 л, потрібно розчинити 0,0142 г (0,1 ммоль) Na_2SO_4 , 0,06 г (0,5 ммоль) MgSO_4 , додати 0,042 г (0,5 ммоль) MgCO_3 , 0,2 г (2 ммоль) CaCO_3 і пропустити вуглекислий газ до «розчинення» карбонатів магнію і кальцію (перетворення їх на кислі солі). Потім довести дистильованою водою об'єм добутого розчину до 1 л.

📖 Задача 4. П'ять

Підберіть п'ять елементів **A**, **B**, **C**, **D** та **E** та напишіть для них рівняння реакцій відповідно до таких умов:

- П'ять** рівнянь реакцій, в кожній з яких фігурують **п'ять** елементів **A**, **B**, **C**, **D** та **E**.
- Чотири** рівняння реакцій, в кожній з яких фігурують **чотири** елементи **A**, **B**, **C** та **D**.
- Три** рівняння реакцій, в кожній з яких фігурують **три** елементи **A**, **B** та **C**.
- Два** рівняння реакцій, в кожній з яких фігурують **два** елементи **A** та **B**.
- Одне** рівняння реакції, в якій фігурує **один** елемент **A**.

Не буде враховано реакції, що є зворотними до вже написаних.

Розв'язок

Один із можливих варіантів: **A** – кисень, **B** – сульфур, **C** – водень, **D** – натрій, **E** – цинк.

Рівняння реакцій:

- $$\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Zn(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4,$$

$$\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O},$$

$$\text{NaHS} + \text{ZnSO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{ZnS}\downarrow,$$

$$\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] + \text{Na}_2\text{S} = \text{ZnS}\downarrow + 4\text{NaOH},$$

$$\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] + 2\text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{ZnSO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}.$$
- $$\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3,$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O},$$

$$\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\uparrow,$$

$$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}.$$
- $$\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4,$$

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7.$$
- $$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3,$$

$$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2.$$
- $$3\text{O}_2 = 2\text{O}_3.$$

📖 Задача 5. Атоми

1. Заповніть пропуски в таблиці

Атом	Число протонів	Число електронів	Число нейтронів	Нуклонне число
Ca				40
		52		128
	66		96	
			42	75

2. Запишіть електронні конфігурації зовнішніх оболонок атомів елементів.

3. Виходячи з електронної будови атомів, запропонуйте характерні ступені окиснення елементів у їх сполуках. Для кожного із ступенів окиснення наведіть по одному прикладу сполук.

Розв'язок

Атом	Число протонів	Число електронів	Число нейтронів	Нуклонне число
Ca	20	20	20	40
Te	52	52	76	128
Dy	66	66	96	162
As	33	33	42	75

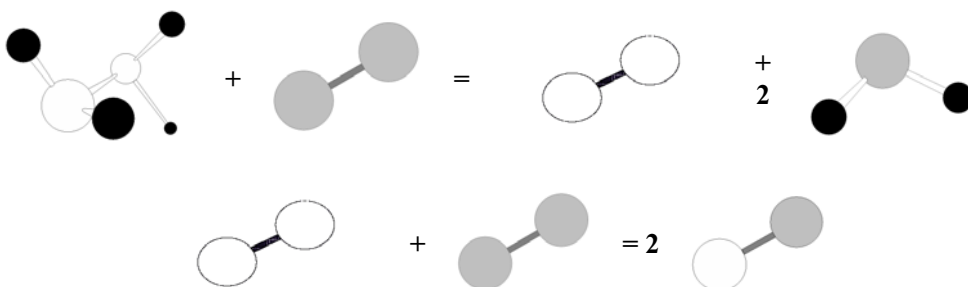
Ca: $4s^2$, Te: $4d^{10}5s^2p^4$, Dy: $6s^24f^{10}$, As: $4s^24p^3$.

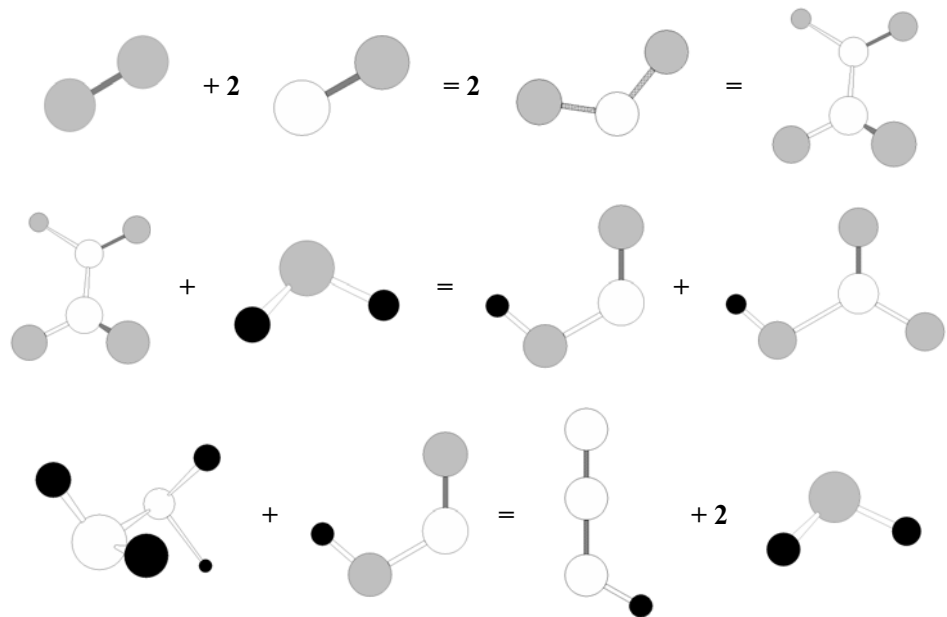
Ca: +2 (CaCl₂); Te: -2 (H₂Te), +4 (TeO₂), +6 (H₆TeO₆);

Dy: +2 (DyCl₂), +3 (DyCl₃); As: -3 (AsH₃), +3 (As₂O₃), +5 (As₂O₅).

📖 Задача 6. Молекули

Нижче наведено рівняння реакцій, в яких молекули представлені у виді стрижнево-кулькових моделей, причому білі, сірі та чорні кульки зображають атоми трьох різних елементів.

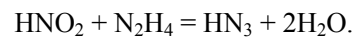
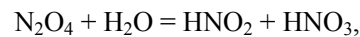
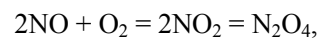
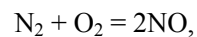
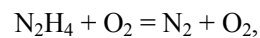




1. Які елементи-неметали зображають білі, сірі та чорні кульки?
2. Запишіть рівняння реакцій у звичному вигляді.

Розв'язок

1. Білий – N, чорний – H, сірий – O.
2. Рівняння реакцій:



9 КЛАС

📖 Задача 1. Гідриди перехідних металів... І не тільки

Перехідні метали досить часто утворюють гідриди нестехіометричного складу загальної формули MH_x . У таблиці наведено результати, одержані при спалюванні гідридів А – Г.

Гідрид	Маса гідриду, г	Витрачений об'єм кисню, мл (н.у.)	Маса води, г
А	1,000	191,3	0,1084
Б	0,252	182,0	0,1125
В	4,320	111,1	0,1785
Г	0,300	335,9	0,2702

1. Встановіть метали, які входили до складу гідридів **А – Г**, якщо відомо, що метал, який входить до складу гідриду **В**, часто використовують в електрохімії в якості одного з компонентів водневого електрода порівняння.

2. Визначте склад відповідних сполук.

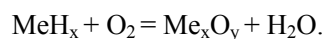
3. Запишіть рівняння реакцій згоряння та синтезу сполук **А – Г**.

4. Вкажіть фактори, від яких залежить склад синтезованих гідридів.

При розв'язанні задачі використовуйте значення атомних мас елементів з двома знаками після коми.

Розв'язок

1, 2. Запишемо рівняння згоряння гідридів у загальному виді:



За законом збереження маси, маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися:

$$m(\text{MeH}_x) + m(\text{O}_2) = m(\text{Me}_x\text{O}_y) + m(\text{H}_2\text{O}).$$

Виходячи з цього, можна розрахувати маси оксидів та маси металів, що входили до складу гідридів (у продуктах весь водень входить до складу води):

Гідрид	Маса гідриду, г	Об'єм кисню, мл (н.у.)	Маса води, г	Маса оксиду, г	Маса металу, г
А	1,000	191,3	0,1084	1,1649	0,9878
Б	0,252	182,0	0,1125	0,3995	0,2394
В	4,320	111,1	0,1784	4,3000	4,3000
Г	0,300	335,8	0,2702	0,5097	0,2697

За законом еквівалентних відношень,

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{O})} = \frac{M_e(\text{Me})}{8}.$$

Для елемента, що входить до складу сполуки **А**, отримуємо значення еквівалента, що не відповідає жодному з металів. Тому цілком можливо, що утворився оксид типу M_3O_4 чи M_3O_8 . Умові відповідає уран **U**.

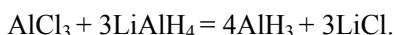
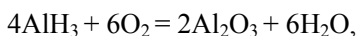
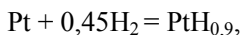
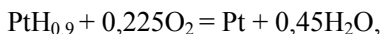
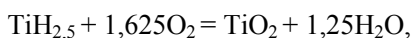
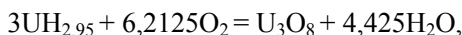
Другий метал – титан, **Ti**.

Третій метал не утворює оксиду при спалюванні. Судячи з області його застосування, це платина, **Pt**.

Четвертим металом є алюміній, **Al**.

Відповідні гідриди мають формули: **A** – $\text{UH}_{2,95}$, **B** – $\text{TiH}_{2,5}$, **B** – $\text{PtH}_{0,9}$, **Г** – AlH_3 .

3. Рівняння реакцій:



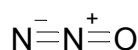
4. Склад отриманих гідридів сильно залежить від умов проведення синтезу: температури, використаного відновника, розчинника, тиску водню, розміру частинок металу, часу проведення синтезу, чистоти реактивів.

Задача 2. Будова молекул

На сайті хімічного факультету Бристольського університету вже давно діє конкурс «молекула місяця». Наступні молекули були відзначені у березні 1998 року (**1**) та в червні 1999 року (**2**):



1



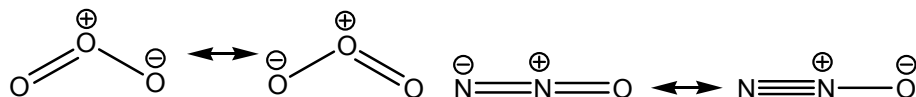
2

1. Які тривіальні назви мають сполуки **1** і **2**?
2. Будова молекули **1** вказана помилково. Наведіть правильну електронну та геометричну будову молекули **1**. В чому її відмінність від будови молекули **2**?
3. Які методи добування в лабораторії сполук **1** і **2** ви знаєте?
4. Якою є роль сполук **1** і **2** у природі та в діяльності людини?
5. Зобразьте будову іона **B**⁻ – ізоелектронного аналога молекули **1**.
Існують частинки **A**⁻ та **B**⁺, які є ізоелектронними аналогами молекули **2**. Речовину **HA** вперше отримав Курціус у 1890 році, а сполуку **B**⁺ **BF**₄⁻ – Ола у 1954 році.
6. Зобразьте структури йонів **A**⁻ та **B**⁺.
7. Як Курціус і Ола синтезували вказані речовини, якщо перший виходив з нітритної, а другий – з нітратної кислоти? Напишіть рівняння реакцій.
8. Яка ще сполука є ізоелектронною до **2**?
Для довідки: частинки N_2 , CO , CN^- та C_2^{2-} є ізоелектронними.
9. Наведіть приклад структури, ізоелектронної до структурної формули, яка помилково наведена для молекули **1**.
10. В яких агрегатних станах за н.у. знаходяться такі сполуки: N_2 , CO , HCN , KCN , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, CH_3CN , H_2C_2 , Ag_2C_2 ?

Розв'язок

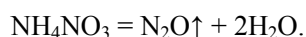
Сполука **1** – озон, **2** – закис азоту (газ-веселун).

Для обговорення електронної будови молекул слід записати найважливіші резонансні структури:



В молекулі N_2O порядки зв'язків такі: N-N – між 2 і 3, N-O – між 1 і 2; в O_3 порядки зв'язків дорівнюють 3/2. Молекула N_2O лінійна.

В лабораторії озон добувають в озонаторах при тихому електричному розряді; N_2O добувають, зокрема, термічним розкладом нітрату амонію:

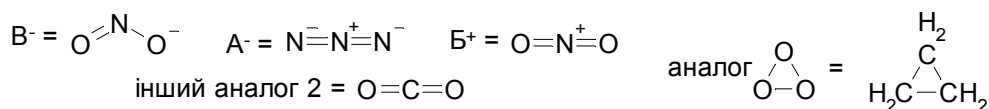


Озон – важлива складова атмосфери. Так званий озоновий шар поглинає значну частину космічного ультрафіолетового випромінювання, тим самим захищаючи від нього живі організми.

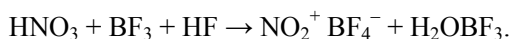
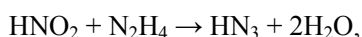
Озон застосовують для дезинфекції води, харчових продуктів, медичних приміщень, для утилізації рідких викидів промисловості тощо.

N_2O використовують у медицині як загальний анестетик, у техніці як окисник. Невелика кількість цього газу в повітрі викликає у людей сміх.

Структура вказаних ізоелектронних аналогів така:



Азидоводневу кислоту добув Курціус за реакцією нітритної кислоти з гідратином. Тетрафлуороборат нітронію Ола отримав розчиненням нітратної кислоти у суміші BF_3 -HF:



За н.у. N_2 , CO , H_2C_2 – гази; HCN , $Fe(CO)_5$, CH_3CN – рідини; KCN , $K_4[Fe(CN)_6]$, Ag_2C_2 – тверді речовини.

📖 Задача 3. Лише гази

Гази **A** та **B** забарвлюють вологий лакмусовий папірець в різні кольори. Вони здатні реагувати між собою, утворюючи тверду білу речовину **C**, яка при нагріванні ($340^\circ C$) знову перетворюється на суміш цих газів. При окисненні газів

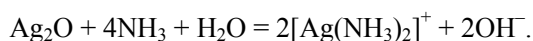
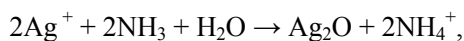
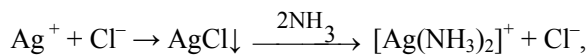
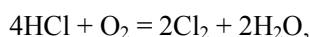
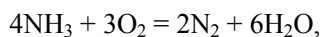
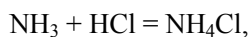
A та **B** киснем утворюються прості газуваті за н.у. речовини **D** та **E** відповідно. Взаємодія кожного з газів **D** та **E** з простою газуватою речовиною **F** (раніше називалася «горючим повітрям») приводить, відповідно, до утворення вихідних газів **A** та **B**. Якщо через водний розчин аргентум нітрату повільно пропускати газ **B**, спочатку утворюється чорний осад **G**, який зникає при подальшому пропусканні газу **B**. Якщо через водний розчин аргентум нітрату пропускати газ **A**, утворюється білий осад **H**, який теж зникає при пропусканні надлишку газу **B**.

1. Визначте речовини **A–H**.
2. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій, вкажіть умови їхнього перебігу.
3. В які кольори забарвлюється вологий лакмусовий папірець газами **A** та **B**?
4. Який з газів – **D** чи **E** – легше реагує з газом **F** і чому?

Розв'язок

1. Один з газів **A** і **B** проявляє кислотні властивості, а інший – основні; **C** – іонна сполука. Тоді **C** – сіль амонію, один з газів NH_3 , іншим газом можуть бути H_2S , HCl або HF . H_2S не підходить, оскільки при окисненні можуть утворюватися тверда речовина сірка або складна речовина SO_2 . HF також не підходить, оскільки реакцію $\text{HF} + [\text{O}] \rightarrow \text{F}_2$ здійснити неможливо внаслідок високої реакційної здатності F_2 . Отже, залишається HCl . Дослід з розчином AgNO_3 дозволяє визначити, які з газів – **A** чи **B** – позначають NH_3 та HCl . Отже, **A** – HCl , **B** – NH_3 , **C** – NH_4Cl , **D** – Cl_2 , **E** – N_2 , **F** – H_2 , **G** – Ag_2O , **H** – AgCl .

2. Рівняння реакцій:



3. NH_3 забарвлює вологий лакмусовий папірець у синій колір, HCl – у червоний колір.

4. Легше з Cl_2 реагує H_2 , оскільки в молекулі N_2 є потрійний зв'язок $\text{N}\equiv\text{N}$, який важко розірвати, а в молекулі зв'язок $\text{Cl}-\text{Cl}$ одинарний.

📖 Задача 4. Сіль

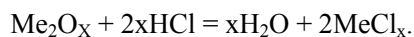
При нагріванні 4,56 г солі **X**, що не є кристалогідратом, до 1000°C виділилася газова фаза та утворився твердий залишок, маса якого склала 52,63% від початкової маси солі. Для повного розчинення твердого залишку необхідно 31,36 мл розчину з масовою часткою хлоридної кислоти 10,00% (стехіометрична кількість HCl , густина розчину $1,0475 \text{ г/см}^3$). Газова фаза, що виділилася при розкладі солі **X**, має густину за воднем 36. Її поглинули розчином гіпохлориту натрію і додали розчин гідроксиду барію. При цьому випало 6,99 г осаду, нерозчинного в концентрованій нітратній кислоті.

1. Визначте сіль **X**. Наведіть рівняння всіх реакцій, що згадуються в умові задачі.

2. Чи є стабільними водні розчини **X** за звичайних умов зберігання? Відповідь поясніть.

Розв'язок

1. Твердий залишок, що розчиняється в кислоті, найімовірніше, є оксидом металу. Встановимо його формулу.



Кількість речовини

$$n(\text{HCl}) = 31,36 \text{ мл} \cdot 1,0475 \text{ г/мл} / 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 = 0,090 \text{ моль},$$

кількість речовини $n(\text{O})_{\text{оксид}} = 0,045$ моль, отже, $m(\text{O})_{\text{оксид}} = 0,72$ г.

Молярна маса еквівалентів

$$M_e(\text{Me}) = (4,56 \cdot 0,5263 - 0,72) / 0,09 = 18,67 \text{ (г/моль)},$$

що відповідає Fe(III).

Кількість речовини $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,015$ моль.

Білий осад, що не розчиняється у концентрованій HNO_3 , – це, скоріше за все, BaSO_4 . Перевіримо, чи буде відношення його кількості речовини до кількості речовини оксиду цілим числом:

$$\text{кількість речовини } n(\text{BaSO}_4) = 6,99 / 233 = 0,03 \text{ (моль)},$$

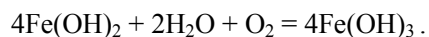
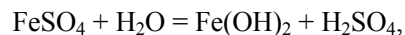
$$0,03 \text{ моль} / 0,015 \text{ моль} = 2:1.$$

Середня молярна маса газової суміші складає 72 г/моль. Віднявши молярну масу атомів сульфуру (32 г/моль), отримуємо в залишку 40 г/моль, що є середнім значенням між 32 г/моль та 48 г/моль, які, у свою чергу, можуть відповідати двом та трьом атомам кисню. Звідси бачимо, що газова суміш могла містити SO_2 та SO_3 , причому кількості речовини співвідносяться як

$$n(\text{SO}_2) : n(\text{SO}_3) : n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,015 : 0,015 : 0,015 = 1 : 1 : 1.$$

Знаходимо склад **X**: ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), тобто $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_8$ або 2FeSO_4 , **X** – сульфат феруму(II).

2. Водні розчини FeSO_4 без додавання сильних кислот нестабільні. За декілька хвилин в них починає утворюватися бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



📖 Задача 5. Відсотки

Про речовини (а – е), деякі з яких неможливо добути, відома така інформація:
а) масові частки: $w(\text{N}) = 35\%$, $w(\text{H}) = 5\%$; третій елемент – найпоширеніший у земній корі;

б) $w(\text{O}) = 80\%$, $w(\text{H}) = 5\%$, третій елемент утворює декілька простих речовин, одна з яких – фулерен;

в) $w(\text{I}) = 94,21\%$, другий елемент – лужний метал, солі якого забарвлюють полум'я в фіалковий колір;

г) бінарна речовина, $w(\text{S}) = 98,765\%$;

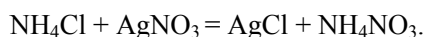
д) $w(\text{Zn}) = 43,62\%$, другий елемент утворює газоподібну просту речовину, яка є основним компонентом повітря;

е) $w(\text{Bi}) = 72,82\%$, $w(\text{N}) = 4,88\%$, третій елемент утворює просту речовину (газ), молекула якої має дипольний момент.

Напишіть молекулярні формули зашифрованих речовин. Які з цих речовин насправді існують і як їх можна добути?

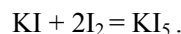
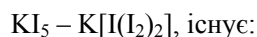
Розв'язок

а) Третій елемент O;

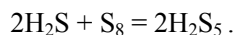


б) Третій елемент C; H_4CO_4 , не існує.

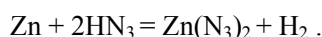
в) Другий елемент K;



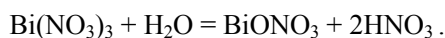
г) Другий елемент H (оскільки його масова частка дуже мала); H_2S_5 , існує:



д) Третій елемент N; $\text{ZnN}_6 - \text{Zn}(\text{N}_3)_2$, існує:



е) Єдина проста речовина з полярною молекулою – O_3 ; $\text{BiNO}_4 - \text{BiONO}_3$, існує:



📖 Задача 6. Енергія зв'язку

Енергія зв'язку у гомонуклеарних двоатомних молекулах залежить від положення елементів у Періодичній системі.

Запишіть під формулами молекул відповідні енергії зв'язку (зверніть увагу на те, що серед запропонованих варіантів є зайві числа).

	Група				
	13	14	15	16	17
	B₂	C₂	N₂	O₂	F₂
	Al₂	Si₂	P₂	S₂	Cl₂
	Ga₂	Ge₂	As₂	Se₂	Br₂
	In₂	Sn₂	Sb₂	Te₂	I₂
	Tl₂	Pb₂	Bi₂	Po₂	At₂
Можливі енергії зв'язку, кДж/моль	60; 100; 110; 130; 300; 1000	1; 90; 190; 260; 330; 610	30; 200; 300; 380; 490; 950	190; 260; 330; 430; 500	80; 150; 160; 190; 240; 800

Розв'язок

Група				
13	14	15	16	17
B ₂ 300	C ₂ 610	N ₂ 950	O ₂ 500	F ₂ 160
Al ₂ 130	Si ₂ 330	P ₂ 490	S ₂ 430	Cl ₂ 240
Ga ₂ 110	Ge ₂ 260	As ₂ 380	Se ₂ 330	Br ₂ 190
In ₂ 100	Sn ₂ 190	Sb ₂ 300	Te ₂ 260	I ₂ 150
Tl ₂ 60	Pb ₂ 90	Bi ₂ 200	Po ₂ 190	At ₂ 90

📖 Задача 7. Неорганічний хлорофіл

Бінарну неорганічну сполуку **X** часто називають «неорганічним хлорофілом». Ця речовина містить за масою 58,97% елемента **A**. При реакції 1,00 г простої речовини, утвореної елементом **A**, з газом **B** утворюються 1,65 г твердого залишку, до складу якого входить **X**.

1. Розшифруйте формулу **X**, якщо газ **B** – проста речовина.
2. Визначте валентності та ступені окиснення елементів у сполуці **X**.
3. Де використовують речовину **X**? Чому вона набула назву «неорганічний хлорофіл»?
4. Як **X** реагує з такими сполуками: CO, Cr₂O₃, H₂O, H₂, CO₂, SO₂?
5. Розрахуйте склад утвореного твердого залишку в масових частках.

Розв'язок

1. Назва сполуки **X** – «неорганічний хлорофіл» – наводить на думку про те, що в ній міститься кисень, причому активний (який може легко генерувати

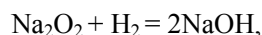
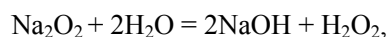
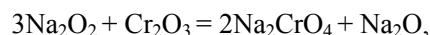
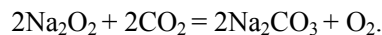
кисень). Нехай формула цієї бінарної сполуки A_xO_y . Тоді $\frac{x \cdot M(A)}{16 \cdot y} = \frac{58,97}{41,03}$,

молярна маса атомів А $M(A) = \frac{23 \cdot y}{x}$, що при $x = y$ дає $M(A) = 23$ г/моль. Це

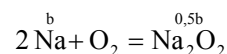
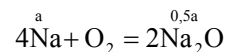
відповідає натрію. Сполука Х – пероксид натрію Na_2O_2 , газ Б – кисень.

2. Na: валентність 1, ступінь окиснення +1. O: валентність 2, ступінь окиснення -1.

3. Пероксид натрію використовують, наприклад, у підводних човнах для регенерації кисню:



5. При спалюванні натрію на повітрі утворюється суміш оксиду та пероксиду:



Маємо систему рівнянь:

$$23a + 23b = 1,00,$$

$$31a + 39b = 1,65,$$

де а – кількість речовини Na, що утворює оксид, моль; b – кількість речовини Na, що утворює пероксид.

Виконавши розрахунки, одержуємо: $a = 5,71 \cdot 10^{-3}$ моль, $b = 3,78 \cdot 10^{-2}$ моль.

Масова частка

$$w(Na_2O) = \frac{31 \cdot 5,71 \cdot 10^{-3}}{1,65} = 0,1073 (10,73\%), \quad w(Na_2O_2) = 0,8923.$$

Задача 8. Веселі гази

Газова суміш за н.у. складається з газу-веселуна, «лисячого хвоста», сірчистого газу та ще одного газу. Об'ємні частки останніх двох газів складають по 20%. Густина газової суміші за гелієм дорівнює 10,7.

1. Напишіть формули всіх газів, якщо невідомий газ не реагує з розчином хлоридної кислоти.

2. Визначте об'ємні частки перших двох газів.

3. Зобразьте просторову будову молекул всіх газів, вкажіть тип гібридизації центральних атомів.

Розв'язок

1. N_2O – «газ-веселун», NO_2 – «лисячий хвіст», SO_2 – сірчистий газ.
Середня молярна маса суміші

$$M_{\text{суміш}} = 4 \cdot D_{He} = 4 \cdot 10,7 = 42,8 \text{ (г/моль)}.$$

Запишемо формулу для знаходження середньої молярної маси газової суміші:

$$M(\text{суміш}) = \varphi(N_2O) \cdot M(N_2O) + \varphi(NO_2) \cdot M(NO_2) + \varphi(SO_2) \cdot M(SO_2) + \varphi(X) \cdot M(X),$$

де φ – об'ємні частки газів у суміші,

$$42,8 = \varphi(N_2O) \cdot 44 + \varphi(NO_2) \cdot 46 + 0,2 \cdot 64 + 0,2 \cdot M(X),$$

$$\begin{cases} 30 = \varphi(N_2O) \cdot 44 + \varphi(NO_2) \cdot 46 + 0,2 \cdot M(X) \\ \varphi(N_2O) + \varphi(NO_2) = 0,6 \end{cases}$$

Маємо систему двох рівнянь з трьома невідомими величинами.

Візьмемо до уваги, що середня молярна маса суміші газів N_2O та NO_2 знаходиться в інтервалі 44 – 46 г/моль.

Припустимо, що $\varphi(NO_2) = 0$. Тоді

$$30 = 0,6 \cdot 44 + 0,2 \cdot M(X), \text{ звідки } M(X) = 18 \text{ г/моль.}$$

Якщо ж, навпаки, $\varphi(N_2O) = 0$, то

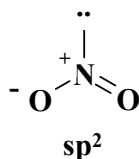
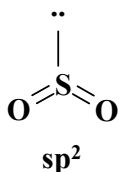
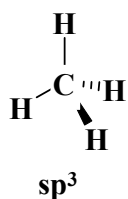
$$30 = 0,6 \cdot 46 + 0,2 \cdot M(X), \text{ звідки } M(X) = 12 \text{ г/моль.}$$

Отже, молярна маса газу $12 \text{ г/моль} \leq M(X) \leq 18 \text{ г/моль}$. Такі молярні маси мають CH_4 та NH_3 , але за умовою задачі аміак не підходить. Отже, газ X – CH_4 .

$$2. \begin{cases} 30 = \varphi(N_2O) \cdot 44 + \varphi(NO_2) \cdot 46 + 0,2 \cdot M(X) \\ \varphi(N_2O) + \varphi(NO_2) = 0,6 \end{cases},$$

звідки $\varphi(N_2O) = 0,4$, $\varphi(NO_2) = 0,2$.

$$3. \bar{N} = \overset{\oplus}{N} = O \leftrightarrow N \equiv \overset{\oplus}{N} - \bar{O} \text{ (sp)}$$



📖 Задача 9. Амальгама

Амальгами знаходять широке використання. Особливе місце серед них посідають амальгами певного металу X. Юний хімік отримав для дослідження три зразки такої амальгами різного складу. В своєму зошиті він склав таблицю, де відмітив об'єм газу, що виділяється при взаємодії 2,00 г кожної з амальгам з водою. При проведенні третього експерименту стався вибух, і дані зошиту були частково втрачені (але третій дослід все ж таки вдалося занотувати). Ось що залишилось:

№ амальгами	Температура, К	Тиск, атм	Об'єм, мл
1	275	1.02	192.4
2	279		402.2
3	311	1.34	755

Відомо, що після вибуху фахівці Міністерства надзвичайних ситуацій все ж змогли виділити всю ртуть у кількості 3,0 г з лабораторії Юного хіміка. Окрім того, відомо, що маса газу у другому досліді вдвічі перевищує масу газу у першому досліді.

1. Що таке амальгами? Де їх застосовують?
2. Який метал X входить до складу цих амальгам? Відповідь підтвердити розрахунками. В який колір було забарвлене полум'я під час вибуху?
3. Чому відбувся вибух у третьому досліді? Як можна було цього уникнути?
4. Точно розрахуйте втрачені параметри у зошиті Юного хіміка.

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з двома знаками після коми.

Розв'язок

1. Амальгами – це сплави металів з ртуттю, досить широко застосовуються в органічному синтезі, для добування металів методом електролізу тощо.

2. Сумарна маса амальгами, що вводилась до експерименту, складала 6,00 г. Маса ртуті, що залишилася, дорівнює 3,00 г, тому металу сумарно прореагувало теж 3,00 г. Газ, що виділявся – водень.

Розрахуємо приблизну кількість речовини водню, що виділявся за трьома реакціями. У першій реакції отримано $8,7 \cdot 10^{-3}$ моль, у другій – 0,0174 моль. У третій реакції не визначено точно температуру, тому кількість водню коливатиметься від 0,0398 до 0,0385 моль. Молярна маса еквівалентів невідомого металу коливатиметься від 23,22 до 22,8 г/моль. Отже, метал – натрій. Полум'я забарвилось у жовтий колір.

3. Під час реакції спостерігалися високі температура і тиск, що спричинило вибух водню та підпалювання амальгами (точніше, активного її компонента – натрію). Щоб уникнути вибуху, треба було брати більший об'єм рідини, до якої

додавали амальгаму, перемішувати суміш, а рідину брати таку, що є слабшою від води кислотою (наприклад, метанол, суміш етанолу з водою тощо).

4. Тиск у другому випадку складає 0,99 атм, а температура третього досліду 314 К.

📖 **Задача 10. SF₆**

У 1900 році Анрі Муассан вперше добув гексафлуорид сульфуру. Ця газувата речовина вирізняється винятковою хімічною інертністю і тому використовується як ізолятор на високовольних підстанціях, при роботі з розплавленими високоактивними металами для створення інертної атмосфери тощо.

1. За які досягнення Анрі Муассан отримав у 1906 році Нобелівську премію з хімії?

2. Поясніть стабільність молекули SF₆, зокрема до дії води.

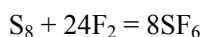
3. Які домішки містить SF₆ після отримання з простих речовин? Назвіть п'ять основних речовин та запропонуйте прості шляхи їх відділення.

4. У 2000 році у стратосфері, а також в антарктичному снігу в мізерних концентраціях була знайдена речовина, яка містить 77,52% флуору за масою і ще два елементи. Вважають, що вона утворюється з SF₆, проте ще незрозуміло, як саме. Знайдіть формулу вказаної сполуки та вкажіть можливу геометричну будову її молекули.

Розв'язок

1. Анрі Муассан отримав Нобелівську премію за «великий обсяг виконаних досліджень, добування елемента флуору та введення в лабораторну і промислову практику електричної печі, названої його ім'ям».

2. Реакція утворення SF₆



дуже екзотермічна. Стабільність молекули SF₆ зумовлена кінетичним фактором: високий енергетичний бар'єр реакції з водою зумовлено, по-перше, великою енергією зв'язку S–F, а по-друге, насиченістю простору навколо атома сульфуру. Останній чинник робить атаку центрального атома практично неможливою: реагенту не протиснутися крізь оболонку з атомів флуору.

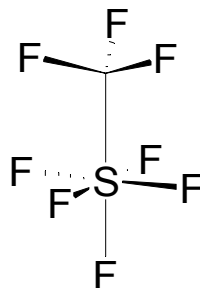
3. F₂, SF₄, S₂F₂, SO₂F₂, S₂F₁₀. Перші чотири із вказаних домішок відділяють розпиленням у суміші KOH, отриманий SF₆ з домішкою S₂F₁₀ витримують при 400°C, при цьому відбувається диспропорціонування S₂F₁₀:



останній відділяють знову розпиленням KOH.

4. На один атом флуору припадає $19 \cdot 22,48 / 77,52 = 5,51$ (г) інших елементів. Якщо молекула містить хоч один атом сульфуру, то в ній має бути не менше, ніж $32 / 5,51 = 5,8$, тобто не менше шести атомів флуору. Значить, в залежності від кількості атомів флуору маса залишку становитиме приблизно: для F₆ – 1,1 г; для F₇ – 6,6; для F₈ – 12,1 г. З можливих варіантів лише вказані

виглядають ймовірними. Їм відповідають формули HSF_6 , LiSF_7 та CSF_8 . Перший не підходить за значеннями валентностей, другий не відповідає газовому стану речовини (крім того, частинки SF_7 не існують внаслідок стеричних проблем), останній варіант відповідає структурі $\text{F}_3\text{C-SF}_5$. Її форму можна уявити як поєднання тетраедра з центральним атомом карбону та тетрагональної біпіраміди з центральним атомом сульфуру; зв'язок здійснюється за аксіальним положенням біпіраміди, оскільки при цьому відштовхування найменше:



📖 Задача 11. Бернар Куртуа

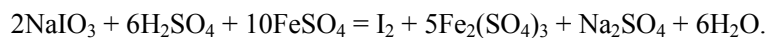
У 1811 році французький хімік Бернар Куртуа проводив досліди з отримання удосконалених цинкових білил. За легендою, одного ранку він, як звичайно, снідав за робочим столом у своїй лабораторії, а улюблений кіт сидів у нього на плечах. На столі стояли пробірки з сульфатною кислотою, сульфатом феруму (II) та з попелом, отриманим спалюванням морських водоростей. Раптом кіт стрибнув прямо на стіл і перевернув весь лабораторний посуд, який впав на нагріту сонцем підлогу, розбився, а вміст пробірок змішався. Хімічна реакція вийшла такою бурхливою, що кімната заповнилася випаровуваннями. Коли вони осіли, всі предмети були покриті кристалічним нальотом, який майже не розчинявся у воді, але розчинявся у спирті з утворенням рідини червоно-фіолетового кольору з характерним запахом. Так Бернар Куртуа у співавторстві зі своїм котом вперше у світі в лабораторних умовах отримав речовину **X** та прославив своє ім'я.

При обробці **X** озоном утворюється сіль **B** (масова частка кисню $w(\text{O}) = 22,09\%$) жовтуватого кольору, що розпливається на повітрі. При обробці безводного спиртового розчину **X** розчином AgNO_3 випадає осад солі **C** та утворюється розчин солі **D**, причому **D** швидко розкладається з утворенням **X** та солі **E**. Розчинність **X** у воді (**S**) трохи збільшується зі збільшенням температури: $S(0^\circ\text{C}) = 0,3 \text{ г/л}$; $S(100^\circ\text{C}) = 3,3 \text{ г/л}$.

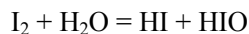
1. Які правила техніки безпеки порушив Бернар Куртуа?
2. Наведіть формулу звичайних цинкових білил.
3. Яку речовину **X** отримав Бернар Куртуа, якщо в морських водоростях міститься деяка сіль **A** (масова частка кисню $w(\text{O}) = 24,24\%$, масова частка натрію $w(\text{Na}) = 11,62\%$), що не розкладається при їхньому спалюванні?
4. Припустивши, що залежність розчинності **X** від температури – функція лінійна, знайдіть розчинність **X**: а) при 22°C ; б) при 40°C . Наведіть реакції, які відбуваються під час розчинення **X** у воді.
5. Розшифруйте всі речовини та напишіть рівняння згаданих реакцій.

Відповіді

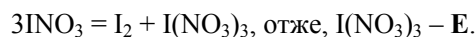
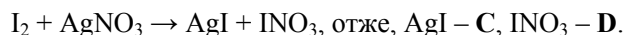
1. У лабораторії заборонено їсти та тримати тварин.
2. ZnO.
3. **A** – NaIO₃, **X** – I₂.



4. S(22°C) = 0,96 г/л, S(40°C) = 1,50 г/л.



5. I₂ + O₃ + I₄O₉ (I(IO₃)₃), йодат йоду – **B**.

**10 КЛАС****📖 Задача 1. Етюд в бурих тонах**

Лаборант отримав декілька закритих банок з невідомою рідиною (розчин речовини **A**). Він налив трохи цієї рідини у пробірки і виявив, що вона не забарвлює розчин фенолфталеїну і спричиняє почервоніння розчину лакмусу. Також лаборант помітив, що з часом рідина стає бурюю. Він налив з банки у пробірку невелику кількість цієї рідини і додав до неї розчин сильної кислоти **B**. Почалося бурхливе виділення бурого газу **B**. Отриманий розчин він випарував до одержання безбарвних кристалів речовини **Г**, яка при обережному нагріванні до ~200°C розкладається на оксиди **Д** (масова частка кисню w(O) = 88,89%) та **Е** (масова частка кисню w(O) = 23,95%). При нагріванні речовини **Е** до ~300°C вона розкладається з виділенням забарвленої пари простої речовини **Ж**.

1. Розшифруйте речовини **A–Ж**, якщо відомо, що газ **B** при сильному охолодженні знебарвлюється. Поясніть наявність забарвлення у **B** та його зникнення при охолодженні.

2. В який колір забарвлена пара речовини **Ж**? Де використовується ця речовина?

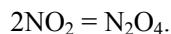
3. Напишіть рівняння всіх реакцій, згаданих в умові. Чому рідина, залишена в пробірці, стала бурюю?

4. Як добути сполуку **A**?

Розв'язок

1. За масовою часткою кисню знаходимо, що **Д** – H₂O. Визначимо оксид **Е** (X₂O_у). Молярна маса еквівалентів M_e(X) = 25,4 г/моль, звідки X = I, **Е** – I₂O₅. Очевидно, що **Г** – HIO₃, **Ж** – I₂, **A** – HI, **Б** – HNO₃, **B** – NO₂.

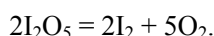
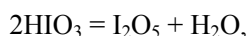
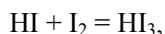
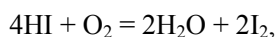
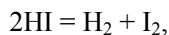
При сильному охолодженні проходить реакція



Мономер забарвлений, а димер – ні.

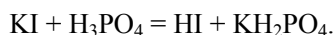
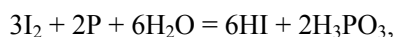
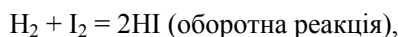
2. Пара йоду забарвлена у фіолетовий колір. Йод використовується в медицині, промисловості (наприклад, для очищення деяких металів), органічному синтезі тощо.

3. Рівняння реакцій:



Відбувається утворення вільного йоду, який з надлишком йодоводневої кислоти дає сполуку HI_3 , розчин якої забарвлений у бурій колір.

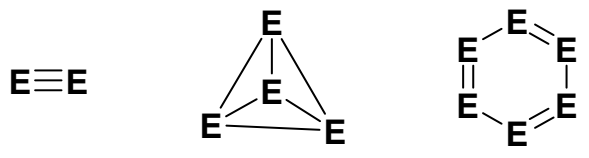
4. HI можна добути за такими реакціями:



📖 Задача 2. Стійкість

Знаючи енергії зв'язків, можна оцінити, яка форма молекули є більш енергетично вигідною для простої речовини, утвореної даним елементом.

В таблиці наведено енергії зв'язків для елементів 15 групи.

Енергія зв'язку (D), кДж/моль				Можливі форми молекул елементів 15 групи	
Елемент	E-E	E=E	E≡E		
N	159	310	945		
P	200	270	490		
As	167	240	400		
Sb	135	210	305		

1. Виходячи з наведених даних, обґрунтуйте, молекули якої форми утворюють елементи, наведені в таблиці. При розрахунках знехтуйте ентропійною складовою.

2. За отриманими результатами поясніть, чому азот має значення температури кипіння, яке сильно відрізняє його від інших трьох молекул?

3. Як змінюється валентний кут Н–Е–Н в ряді молекул NH₃, PH₃, AsH₃, SbH₃?

4. Наведіть рівняння реакцій цих простих речовин з хлором. Яка з них реагує найлегше?

Розв'язок

1. Розглянемо утворення молекул N₂, N₄, N₆ з атомів нітрогену. Для того щоб розрахунки мали фізичний зміст, необхідно, щоб кількість вихідних атомів дорівнювала:

$$6\text{N} \rightarrow 3\text{N}_2 \quad \Delta H^0 = -3 \cdot D(\text{N} \equiv \text{N}) = -3 \cdot 945 = -2835 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{N} \rightarrow \frac{3}{2}\text{N}_4 \quad \Delta H^0 = -6 \cdot \frac{3}{2} \cdot D(\text{N} - \text{N}) = -9 \cdot 159 = -1431 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{N} \rightarrow \text{N}_6 \quad \Delta H^0 = -(3 \cdot D(\text{N} = \text{N}) + 3 \cdot D(\text{N} - \text{N})) = -(3 \cdot 310 + 3 \cdot 159) = -1407 \text{ кДж/моль}$$

Молекула N₂ є набагато стабільнішою за N₄ та N₆.

Розглянемо утворення молекул P₂, P₄, P₆:

$$6\text{P} \rightarrow 3\text{P}_2 \quad \Delta H^0 = -3 \cdot D(\text{P} \equiv \text{P}) = -3 \cdot 490 = -1470 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{P} \rightarrow \frac{3}{2}\text{P}_4 \quad \Delta H^0 = -6 \cdot \frac{3}{2} \cdot D(\text{P} - \text{P}) = -9 \cdot 200 = -1800 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{P} \rightarrow \text{P}_6 \quad \Delta H^0 = -(3 \cdot D(\text{P} = \text{P}) + 3 \cdot D(\text{P} - \text{P})) = -(3 \cdot 270 + 3 \cdot 200) = -1410 \text{ кДж/моль}$$

Молекула P₄ є стабільнішою за P₂ та P₆.

Розглянемо утворення молекул As₂, As₄, As₆:

$$6\text{As} \rightarrow 3\text{As}_2 \quad \Delta H^0 = -3 \cdot D(\text{As} \equiv \text{As}) = -3 \cdot 400 = -1200 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{As} \rightarrow \frac{3}{2}\text{As}_4 \quad \Delta H^0 = -1,5 \cdot 6D(\text{As} - \text{As}) = -9 \cdot 167 = -1503 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{As} \rightarrow \text{As}_6 \quad \Delta H^0 = -(3 \cdot D(\text{As} = \text{As}) + 3 \cdot D(\text{As} - \text{As})) = -1221 \text{ кДж/моль}$$

Молекула As₄ є стабільнішою за As₂ та As₆.

Розглянемо утворення молекул Sb₂, Sb₄, Sb₆:

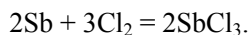
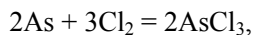
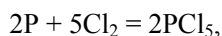
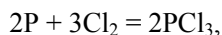
$$6\text{Sb} \rightarrow 3\text{Sb}_2 \quad \Delta H^0 = -3 \cdot D(\text{Sb} \equiv \text{Sb}) = -3 \cdot 305 = -915 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{Sb} \rightarrow \frac{3}{2}\text{Sb}_4 \quad \Delta H^0 = -1,5 \cdot 6D(\text{Sb} - \text{Sb}) = -9 \cdot 135 = -1215 \text{ кДж/моль}$$

$$6\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}_6 \quad \Delta H^0 = -(3 \cdot D(\text{Sb} = \text{Sb}) + 3 \cdot D(\text{Sb} - \text{Sb})) = -1035 \text{ кДж/моль}$$

Молекула Sb₄ є стабільнішою за Sb₂ та Sb₆.

2. Нітроген, на відміну від інших елементів, утворює двоатомні молекули.
3. В ряді NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 валентний кут Н–Е–Н зменшується.
4. Азот з хлором не реагує.



З цих елементів стибій є найбільш металічним, отже, він найлегше взаємодіє з хлором.

📖 **Задача 3. Всі на Марс!**

Клімат на Марсі дуже сильно відрізняється від земного. Температура сильно залежить від географічної широти місцевості: на екваторі вона може становити $+30\text{ }^\circ\text{C}$, а на полюсі знижується до $-140\text{ }^\circ\text{C}$, внаслідок чого спостерігається утворення полярних «шапок», що складаються з твердого карбон(IV) оксиду. Атмосферний тиск біля поверхні Марса становить приблизно $0,8\text{ кПа}$. У таблиці наведено середній склад атмосфери Марса.

Компонент	Об'ємна частка, %
CO_2	95,3
N_2	2,7
Ar	1,6
Інші гази	0,4

Уявіть, що ви заповнили герметичну сталеву капсулу марсіанською атмосферою на екваторі планети при температурі $+30\text{ }^\circ\text{C}$ й атмосферному тиску $0,8\text{ кПа}$ і відправили капсулу на полюс, де температура якраз досягла $-140\text{ }^\circ\text{C}$.

Як зміняться тиск та склад газової суміші у капсулі після встановлення рівноваги? Яка частка карбон(IV) оксиду замерзне?

Тиск пари над твердим оксидом карбону(IV) при $-140\text{ }^\circ\text{C}$ складає 25 Па . Вважайте, що інші гази марсіанської атмосфери при цій температурі не замерзають.

Розв'язок

Очевидно, що сталева капсула не може змінювати свій об'єм. Проте застосовувати закон Шарля (один із наслідків закону Менделєєва–Клайперона, $p/T = \text{const}$ при сталому об'ємі) до всієї системи не можна, оскільки при $-140\text{ }^\circ\text{C}$ (133 К) більша частина вуглекислого газу замерзне. Фактично, закон Шарля можна застосувати до парціальних тисків усіх газів, крім вуглекислого. Отже,

$$p(\text{N}_2)_{303} = 800 \cdot 0,027 = 21,8\text{ (Па)},$$

$$p(\text{Ar})_{303} = 800 \cdot 0,016 = 12,8\text{ (Па)},$$

$$p(\text{інші гази})_{303} = 800 \cdot 0,004 = 1,2\text{ (Па)},$$

$$\begin{aligned}p(\text{CO}_2)_{303} &= 800 \cdot 0,953 = 762 \text{ (Па)}, \\p(\text{N}_2)_{133} &= 21,8 \cdot 133 / 303 = 9,6 \text{ (Па)}, \\p(\text{Ar})_{133} &= 12,8 \cdot 133 / 303 = 5,6 \text{ (Па)}, \\p(\text{інші гази})_{133} &= 1,2 \cdot 133 / 303 = 0,5 \text{ (Па)}, \\p(\text{CO}_2)_{133} &= 25 \text{ (Па)}.\end{aligned}$$

Тиск складатиме

$$p_{133} = 25 + 9,6 + 5,6 + 0,5 = 41 \text{ (Па)},$$

об'ємні частки

$$\begin{aligned}\varphi(\text{CO}_2) &= 25 / 41 \cdot 100\% = 61\%, \\ \varphi(\text{N}_2) &= 9,6 / 41 \cdot 100\% = 23\%, \\ \varphi(\text{Ar}) &= 5,6 / 41 \cdot 100\% = 14\%, \\ \varphi(\text{інші гази}) &= 0,5 / 41 \cdot 100\% = 1\%.\end{aligned}$$

Нехай об'єм капсули x . Тоді кількості речовини (моль) становлять:

$$\begin{aligned}n(\text{CO}_2)_{303} &= 762 \cdot x / (8,314 \cdot 303), \\ n(\text{CO}_2)_{133} &= 25 \cdot x / (8,314 \cdot 133), \\ n(\text{CO}_2)_{133} / n(\text{CO}_2)_{303} &= 25 \cdot 303 / (762 \cdot 133) = 0,07.\end{aligned}$$

Отже, в газовій фазі залишиться 7% від початкової кількості карбон(IV) оксиду, а замерзне 93%.

Задача 4. Забарвлені розчини

При пропусканні газу **C**, 1 г якого при температурі 20°C і тиску 1 атм займає об'єм 707,3 мл, у розчин безбарвної солі **A**, при мольному співвідношенні реагентів 2 : 1 утворюється жовтий розчин сполуки **A₁**. Якщо співвідношення газу та солі буде 3 : 1, то утворюється розчин сполуки **A₂** оранжевого кольору, а при співвідношенні 4 : 1 утворюється розчин сполуки **A₃** червоного кольору. При цьому в кожному з розчинів знаходиться лише одна сіль. При додаванні до розчину, що містить 0,78 г солі **A₃**, 20 мл розчину хлоридної кислоти з концентрацією 0,20 моль/л виділився газ **C** та утворилося 0,56 г темно-коричневого осаду сполуки **B** (масова частка металу **X** 65,71%). В розчині залишається тільки сіль, яка забарвлює полум'я в фіолетовий колір. При нагріванні осаду **B** на повітрі утворюються речовина **E** та газ **F**, а якщо **B** прожарювати без доступу кисню, то утворюються бінарна сполука **G** (масова частка **X** 74,19%) та проста речовина **Y**.

1. Визначте речовини, зашифровані в умові задачі, якщо відомо, що а) до складу газів **C** і **F** входить елемент, що утворює просту речовину **Y**, б) масові частки цього елемента в **C** і **F** дорівнюють 94,12% та 50%, відповідно, в) сполуки **B** та **G** мають однаковий якісний склад.

2. Запишіть рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.

3. Яку будову має аніон солі **A₃**? Наведіть гібридизацію атомів **X** в цьому аніоні.

4. Запишіть рівняння реакції, за якою метал **X** отримують в промисловості.

Розв'язок

1. Знайдемо молярну масу **C**:

$$V_0 = (273 \cdot 707,3) / 293 = 659 \text{ (мл)},$$

$$M(\mathbf{C}) = (m \cdot V_m) / V_0 = (1 \cdot 22,4) / 659 = 34 \text{ (г/моль)},$$

$$M(\mathbf{Y}) = 34 \cdot 0,9412 = 32 \text{ (г/моль)}.$$

Отже, газ **C** – $\mathbf{H}_2\mathbf{S}$, **Y** – **S**.

Тоді молярна маса атомів $M(\mathbf{F}) = 32 / 0,5 = 64 \text{ (г/моль)}$, **F** – \mathbf{SO}_2 . Речовини **B** і **G** – сульфіди, оскільки при розкладі **B** виділяється сірка. Тоді

$$\text{в } \mathbf{B} \text{ масова частка } w(\mathbf{S}) = 100\% - 65,71\% = 34,29\%,$$

$$\text{молярна маса еквівалентів } M_e(\mathbf{X}) = 16 / 0,3429 - 16 = 30,67 \text{ (г/моль)};$$

$$\text{у } \mathbf{G} \text{ масова частка } w(\mathbf{S}) = 100\% - 74,19\% = 25,81\%,$$

$$\text{молярна маса еквівалентів } M_e(\mathbf{X}) = 16 / 0,2581 - 16 = 46 \text{ (г/моль)};$$

$30,67 \cdot x = 46 \cdot y$, де x та y – ступені окиснення елемента **X** у сполуках **B** і **G**, відповідно.

Очевидно, що $x = 1,5 \cdot y$. При $y = 4$ одержуємо: $x = 6$, $M(\mathbf{X}) = 184 \text{ г/моль}$. Тоді **X** – вольфрам **W**, **B** – \mathbf{WS}_3 і **G** – \mathbf{WS}_2 .

Далі розрахуємо кількість речовини **HCl**

$$n(\mathbf{HCl}) = 0,02 \cdot 0,2 = 0,004 \text{ (моль)}$$

та кількість речовини \mathbf{WS}_3 :

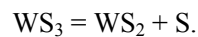
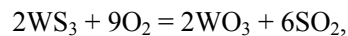
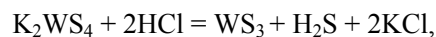
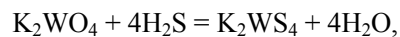
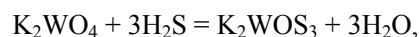
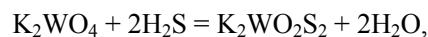
$$n = m / M(\mathbf{WS}_3) = 0,56 / 280 = 0,002 \text{ (моль)}.$$

Можна припустити, що \mathbf{A}_3 і **HCl** реагували у співвідношенні 1:2, і $n(\mathbf{A}_3) = 0,002 \text{ моль}$, тоді $M(\mathbf{A}_3) = 0,78 / 0,002 = 390 \text{ (г/моль)}$. Знаючи, що до складу солі входять вольфрам і сульфур та що сіль забарвлює полум'я в фіолетовий колір (містить калій), позначимо формулу солі $\mathbf{K}_p\mathbf{WS}_q$. Молярна маса солі

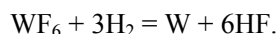
$$390 = 184 + 39 \cdot p + 32 \cdot q.$$

Перебираючи можливі варіанти, приходимо до висновку, що $p = 2$, $q = 4$, сіль \mathbf{A}_3 – $\mathbf{K}_2\mathbf{WS}_4$, вихідна сіль **A** – $\mathbf{K}_2\mathbf{WO}_4$, солі \mathbf{A}_1 і \mathbf{A}_2 – $\mathbf{K}_2\mathbf{WO}_2\mathbf{S}_2$ і $\mathbf{K}_2\mathbf{WOS}_3$, відповідно, **E** – \mathbf{WO}_3 .

2. Рівняння реакцій:



3. Аніон WS_4^{2-} має форму тетраедра, гібридизація орбіталей атома W sp^3 .
4. Наприклад, $WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$ або



📖 Задача 5. Реальгар

У своїх численних працях Аристотель часто згадував назву деякого мінералу *реальгару*. Чудові та детальні описи перетворень та властивостей даної речовини знайшов Пліній та порівняв їх з власними дослідженнями мінералу *аурипігменту*. Виявилось, що при нагріванні на повітрі 1,000 г цієї речовини утворюється біла сполука **X** масою 0,804 г. Така ж маса **X** утворюється при спалюванні 0,870 г *реальгару*.

Для аналізу речовини **X**, добутої з обох мінералів, Пліній відібрав наважку **X** масою 0,500 г, перетер її з надлишком сухого вугілля і дуже сильно нагрів утворену суміш. При цьому маса твердого залишку зменшилася на 0,212 г, а у Плінія цілий день боліла голова. Як з'ясувалося, в залишку, окрім вугілля, знаходився ще й певний сірий порошок **Y**. Пізніше встановили, що ці два мінерали можна добути сплавленням простих речовин **Y** та **Z**. Проте реальні молекулярні формули сполук на той час встановити не змогли, було встановлено тільки необхідне масове співвідношення.

У таблиці наведено значення зниження температури кристалізації бензолу (ΔT , °C) для деяких розчинів:

Речовина	Масова частка в розчині, %	ΔT
Z	1,17	0,2395
Y	0,34	0,0590
<i>аурипігмент</i>	0,22	0,0230
<i>реальгар</i>	0,17	0,0205

Кріоскопічна стала для бензолу становить $5,18 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}$.

1. Встановіть склад **X**, **Y** та **Z**, *реальгару* та *аурипігменту*.
2. Запишіть рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.
3. Яку молекулярну будову мають *аурипігмент*, *реальгар*, **Y** та **Z**, якщо молекули *реальгару* мають лише площину симетрії, а симетрія молекули *аурипігменту* C_1 ?
4. Чому у Плінія боліла голова?

Розв'язок

1. При спалюванні мінералів, скоріше за все, утворився деякий оксид. При його відновленні вугіллям можна добути просту речовину, молярна маса еквівалентів якої

$$M_e(Y) = 14 \cdot 0,5 / 0,212 - 8 = 25,02 \text{ (г/моль)},$$

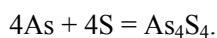
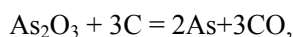
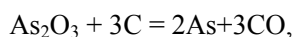
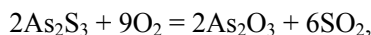
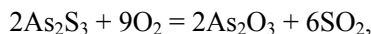
звідки **Y** – це арсен **As**, а оксид **X** – **As₂O₃**.

Відповідно до кріоскопічних даних, сполука **Z** – сірка **S₈**.

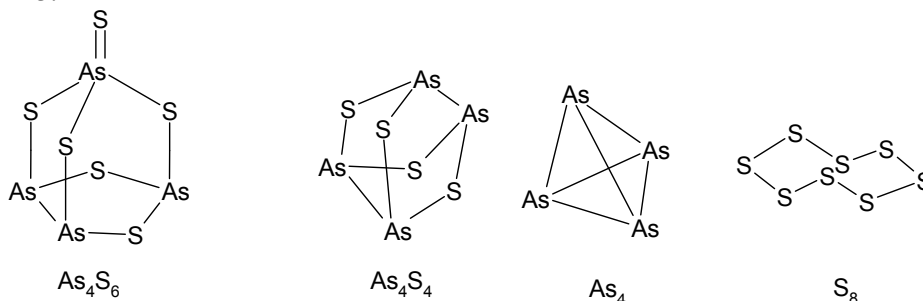
Мінерали реальгар та аурипігмент – сульфіди, найпростіші формули яких, відповідно до умови, AsS (*реальгар*) та As_2S_3 (*аурипігмент*). Відповідно до даних криоскопії:

Речовина	Масова частка в розчині, %	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Молярна маса, г/моль	Формула
Z	1,17	0,2395	256	S_8
Y	0,34	0,0590	299,6	As_4
<i>аурипігмент</i>	0,22	0,0230	497	As_4S_6
<i>реальгар</i>	0,17	0,0205	430	As_4S_4

2. Рівняння реакцій:



3.



4. У Плінія боліла голова внаслідок отруєння сполуками арсену.

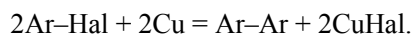
📖 Задача 6. Хлорування за Фріделем і Крафтсом

При хлоруванні ароматичного вуглеводню **X** (масова частка карбону 90,57%) 25%-м надлишком хлору в присутності хлориду алюмінію відбулося пошкодження регулятора, внаслідок чого в процесі реакції не було витримано часовий режим, що призвело до утворення суміші всіх його можливих хлоропохідних. Методом тонкошарової хроматографії в реакційній суміші виявили 9 хлоропохідних.

1. Встановіть вуглеводень **X**. Яким є механізм хлорування **X** за даних умов?

2. Наведіть будову всіх хлоропохідних **X**, утворення яких спостерігалось в цьому експерименті.

Одну з утворених дихлоропохідних ввели в реакцію Ульмана:



При цьому утворилася речовина **Y**, яка існує у виді двох енантіомерів.

3. Яку структуру мають дихлоропохідна **Y**? Відповідь аргументуйте.

Розв'язок

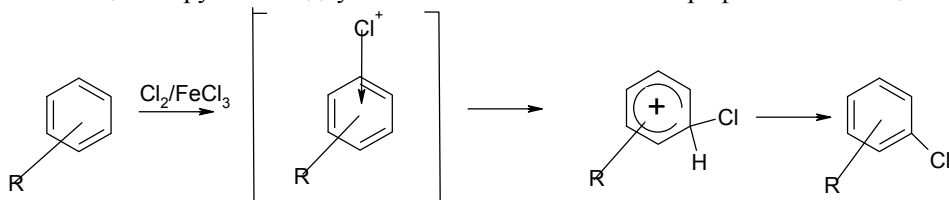
1. Встановимо найпростішу формулу **X**. Кількості речовини елементів співвідносяться як

$$n(\text{C}) / n(\text{H}) = (90,57 / 12) : (9,43 / 1) = 4:5,$$

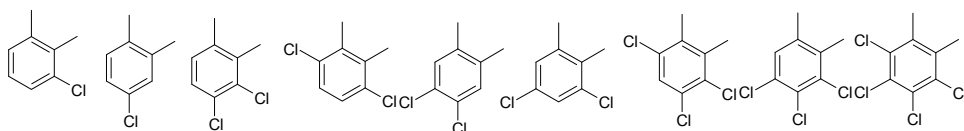
що дає найпростішу формулу **X** = C₄H₅. Але за умовою вуглеводень **X** ароматичний, тобто його молекулярна формула C₈H₁₀.

Судячи з кількості дихлоропохідних, вуглеводень **X** – це 1,2-диметилбензен.

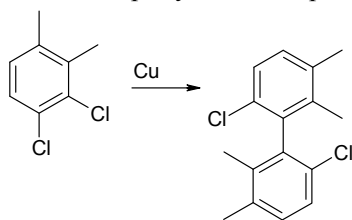
Реакція хлорування відбувається за механізмом електрофільного заміщення:



2. Формули хлоропохідних:



3. Реакція Ульмана веде до утворення деякого біфенілу. Для того щоб продукт був оптично активним, потрібно, щоб обертання навколо зв'язку С–С було ускладненим, майже неможливим. Тому усі *орто*-положення мають бути зайняті замісниками. Отже, єдиний припустимий варіант такий:



📖 Задача 7. Рівновага

Відомо, що константи рівноваги залежать від температури. Зокрема, звичне значення іонного добутку води $K_w = 10^{-14}$ наводять для температури 25°C. Враховуючи, що при 0°C K_w зменшується до $0,114 \cdot 10^{-14}$, розрахуйте для цієї температури:

- 1) рН нейтрального розчину;
- 2) рН розчину соляної кислоти з концентрацією 10^{-7} моль/л;
- 3) зміну рН 0,005 М розчину карбонату натрію при охолодженні розчину з 25°C до 0°C, враховуючи, що константа дисоціації вугільної кислоти при цьому майже не змінюється і становить $K_{a2} = 4 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язок

1. $K_w = [H^+][OH^-]$, в нейтральному розчині $[H^+] = [OH^-]$, $[H^+] = (K_w)^{1/2} = 3,37 \cdot 10^{-8}$, $pH = -\lg [H^+] = 7,47$.

2.

	$HCl = H^+ + Cl^-$	$H_2O = H^+ + OH^-$
□	10^{-7}	$10^{-7}+x$ x

Тоді

$$(10^{-7} + x) \cdot x = 1,14 \cdot 10^{-15},$$

$$x^2 + 10^{-7} \cdot x - 1,14 \cdot 10^{-15} = 0, \text{ звідки}$$

$$x = 1,03 \cdot 10^{-8},$$

$$[H^+] = 11,03 \cdot 10^{-8}, \text{ pH} = 6,96.$$

3. Нехай внаслідок реакції гідролізу концентрація карбонат-іонів зменшилася на y моль/л. Тоді

	$H_2O + CO_3^{2-} = HO^- + HCO_3^-$
□	$c-y$ y y

Константа гідролізу $K_r = K_w / K_{a2}$,

$$K_r = y^2 / (c - y), y = \frac{-K_r + \sqrt{K_r^2 + 0,02 \cdot K_r}}{2}.$$

	K_r	$[OH^-]$	pOH	pH
25°C	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9,99 \cdot 10^{-4}$	3,00	11,00
0°C	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	3,44	11,50

$$\Delta pH = +0,5.$$

📖 Задача 8. Хімія ізотопів

Якщо сполуки відрізняються масовими числами нуклідів, що входять до їхнього складу, реакційна здатність цих сполук може помітно відрізнятися.

1. Які з наведених нуклідів є ізотопами: ^{14}N , ^{34}S , ^{17}O , ^{15}N , ^{30}S , ^{14}O , ^{34}Cl ?
Визначте загальну кількість нуклонів у ядрах обраних вами ізотопів.

2. З якою водою енергійніше реагує металічний магній і чому: D_2O , HDO , H_2O ? Запишіть рівняння реакцій магнію для кожного випадку та обґрунтуйте свій вибір основних продуктів реакції.

3. Як синтезувати з простих речовин такі сполуки: ND_3 , N_2D_4 , $ND_4D_2PO_4$, D_2O_2 , $LiAlD_4$, SiD_4 ?

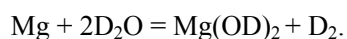
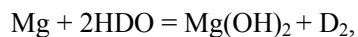
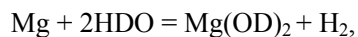
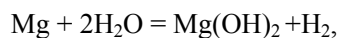
4. Запишіть можливі процеси, що відбуваються на електродах при електролізі чистого $HD^{16}O$.

Розв'язок

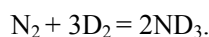
1. $^{14}\text{N}(7\text{p}, 7\text{n})$ та $^{15}\text{N}(7\text{p}, 8\text{n})$, $^{34}\text{S}(16\text{p}, 18\text{n})$ та $^{30}\text{S}(16\text{p}, 14\text{n})$.

2. Енергійніше реакція йде з H_2O , оскільки атом Н більш рухливий, ніж D.

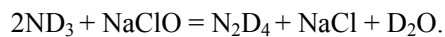
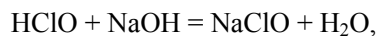
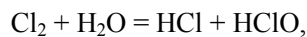
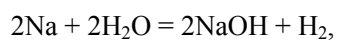
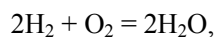
Рівняння реакцій:



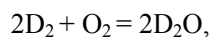
3. Синтез ND_3 :



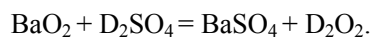
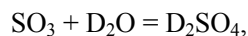
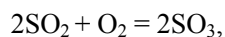
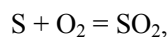
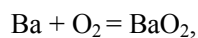
Синтез N_2D_4 :



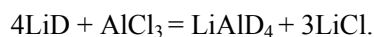
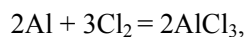
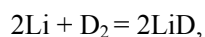
Синтез $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$:



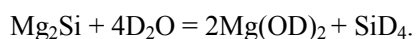
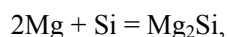
Синтез D_2O_2 :



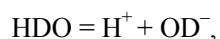
Синтез LiAlD_4 :



Синтез SiD_4 :



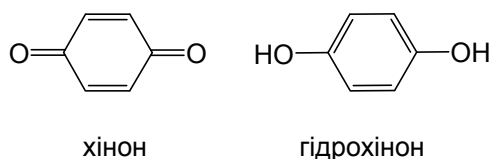
4. Реакції автоіонізації води:



Катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$, $2\text{D}^+ + 2\text{e}^- = \text{D}_2$, $\text{H}^+ + \text{D}^+ + 2\text{e}^- = \text{HD}$,
 анод: $4\text{OH}^- + 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

📖 Задача 9. Хінгидронний електрод

Після відвідування лекцій з фізичної та аналітичної хімії допитливий студент вирішив виміряти рН розчину хлоридної кислоти електрохімічним методом. Для цього він наситив досліджуваний розчин хінгідронном (еквімолярний адукт хінону та гідрохінону), занурив у нього платиновий електрод та за допомогою солевого містка з'єднав цей напівелемент з каломельним (Hg_2Cl_2) електродом, зануреним в розчин хлориду калію з концентрацією 0,100 моль/л. Вимірявши ЕРС отриманого гальванічного елемента та здійснивши необхідні розрахунки, студент визначив рН розчину.

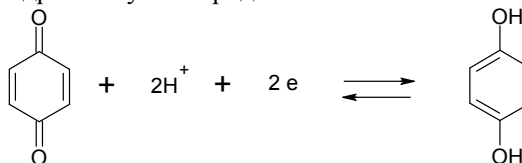


Стандартні електродні потенціали каломельного та насиченого хінгидронного електродів складають відповідно $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,8000 \text{ В}$, $E_{\text{ХТХ}}^0 = 0,7000 \text{ В}$, а добуток розчинності $K_{\text{S0}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$.

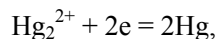
1. Запишіть гальванічний елемент та рівняння напівреакцій, що відбуваються на хінгидронному і каломельному електродах.
2. Виведіть формули для розрахунку потенціалів хінгидронного і каломельного електродів та розрахуйте потенціал каломельного електрода, який було застосовано для вимірювань.
3. Яке значення рН розчину HCl отримав студент, якщо виміряна ЕРС системи дорівнювала 0,176 В при температурі 25°C ?
4. Які умови висуваються до досліджуваного розчину при вимірюванні його рН за допомогою хінгидронного електрода?

Розв'язок

1. (–) $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} \parallel \text{H}^+$, хінгидрон $\mid \text{Pt}$ (+)
 Реакція на хінгидронному електроді:



Реакції на каломельному електроді:



2. Рівняння Нернста для напівреакції відновлення хінону до гідрохінону (Q – хінон, H_2Q – гідрохінон, активності індивідуальних речовин за визначенням дорівнюють 1):

$$E_{Q, 2H^+/H_2Q} = E_{Q, 2H^+/H_2Q}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(Q) \cdot a^2(H^+)}{a(H_2Q)} = 0,7000 - 0,059 \cdot pH.$$

Рівняння Нернста для напівреакції на каломельному електроді:

$$E = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(Hg_2^{2+}).$$

Активність іонів Hg_2^{2+} залежить від концентрації хлорид-іонів: $a(Hg_2^{2+}) = K_{s0}/[Cl^-]^2$, звідки

$$\begin{aligned} E_{Hg_2^{2+}/Hg} &= E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln K_{s0} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln [Cl^-]^2 = \\ &= 0,8000 + \frac{0,0059}{2} \times (-41,1842) - 0,0059 \cdot \ln 0,1 = 0,3302 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

$$3. EPC = E_{Q, 2H^+/H_2Q} - E_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0,7000 - 0,059 \cdot pH - 0,3302 = 0,176 \text{ (В)},$$

звідки $pH = 3,28$.

4. Хінгідронним електродом не можна користуватися в лужних розчинах, оскільки гідрохінон є слабкою кислотою. Цей електрод не можна використовувати для вимірювання pH розчинів, що містять окисники та відновники, здатні вступати в реакцію з хінгідроном.

📖 Задача 10. Хлорування

При хлоруванні деякого алкану (карбонів ланцюжок якого містить менше 17 атомів) хлором при освітленні утворюються чотири продукти монохлорування з виходами 32,1% (A), 24,1% (B), 28,6% (C) та 17,9% (D).

Якщо цей вуглеводень пробромувати за тих самих умов, то утворюються лише два продукти. Швидкості заміщення хлором атома гідрогену при первинному, вторинному та третинному атомах карбону відносяться як 1 : 4 : 5 відповідно.

1. Визначте склад та будову невідомого алкану та назвіть його, якщо спектри ПМР речовин C і D та продуктів бромовання схожі за кількістю та мультиплетністю сигналів.

2. Які з ізомерів цього алкану можна отримати як єдині продукти за реакцією Вюрца? Розташуйте ці алкани в ряд за зменшенням температури кипіння та вкажіть, який з них при однакових умовах матиме найменший мольний об'єм в рідкому стані.

3. Який з ізомерів цього алкану дає найменшу кількість сигналів у спектрі ПМР? Скільки сигналів у спектрі ЯМР ^{13}C для нього буде спостерігатися?

4. Чому селективність бромовання набагато більша, ніж хлорування?

5. Як селективність хлорування залежить від температури?

6. Які продукти (крім поліхлорозаміщених) могли утворитися як побічні при хлорванні?

Розв'язок

1. Найважче хлоруються первинні атоми карбону. Отже, продуктів їх бромовання у суміші монобромпохідних не буде (оскільки бромовання є більш селективним процесом). Оскільки спектри ПМР речовин С та D схожі на спектри продуктів монобромовання, це свідчить про те, що С та D – продукти хлорвання по вторинному чи третинному атому карбону. Отже, А і В – це продукти хлорвання по первинному атому карбону. Виходи продуктів хлорвання залежать від двох факторів: швидкості заміщення атома та кількості атомів гідрогену. Для того щоб знайти відношення кількостей атомів гідрогену, слід виходи речовин поділити на відношення швидкостей заміщення.

Треба розглянути чотири варіанти:

- 1) С та D є вторинними хлоралканами,
- 2) С та D – третинні хлоралкани,
- 3) С – вторинний, а D – третинний,
- 4) С – третинний, а D – вторинний.

Для цих варіантів знаходимо співвідношення кількостей речовини.

$$1) n(\text{HA}) : n(\text{HB}) : n(\text{HC}) : n(\text{HD}) = \frac{32,1}{1} : \frac{24,1}{1} : \frac{28,6}{5} : \frac{17,9}{5} = 9 : 6 : 1,6 : 1,$$

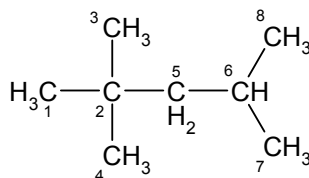
$$2) n(\text{HA}) : n(\text{HB}) : n(\text{HC}) : n(\text{HD}) = \frac{32,1}{1} : \frac{24,1}{1} : \frac{28,6}{4} : \frac{17,9}{4} = 7,17 : 4,78 : 1,6 : 1,$$

$$3) n(\text{HA}) : n(\text{HB}) : n(\text{HC}) : n(\text{HD}) = \frac{32,1}{1} : \frac{24,1}{1} : \frac{28,6}{4} : \frac{17,9}{5} = 9 : 6 : 2 : 1,$$

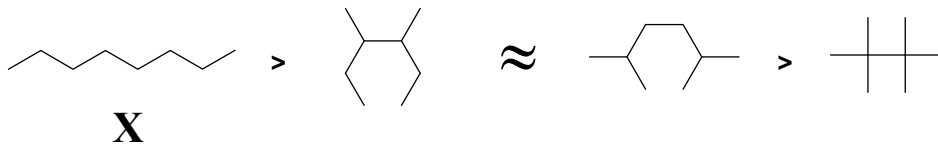
$$4) n(\text{HA}) : n(\text{HB}) : n(\text{HC}) : n(\text{HD}) = \frac{32,1}{1} : \frac{24,1}{1} : \frac{28,6}{5} : \frac{17,9}{4} = 7,17 : 4,78 : 1,27 : 1.$$

Отже, підходить варіант 3). Оскільки загальна кількість атомів гідрогену в молекулі дорівнює $(9 + 6 + 2 + 1) = 18$, то кількість атомів карбону в алкані становить $(18 - 2) / 2 = 8$.

Вуглеводень має такі групи: 3CH_3 , 2CH_3 , CH_2 , CH . Залишається ще один атом карбону. Таким чином, алкан – 2,2,4-триметилпентан

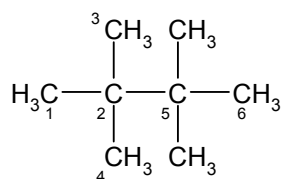


2.



Найменший мольний об'єм має алкан X, оскільки його молекули найбільш щільно прилягають одна до одної.

3. Найменшу кількість сигналів у спектрі ПМР (один сигнал метильної групи в ПМР-спектрі та два сигнали в спектрі ЯМР ^{13}C) має алкан



4. Бромовання проходить повільніше у 25000 разів, що підвищує селективність.

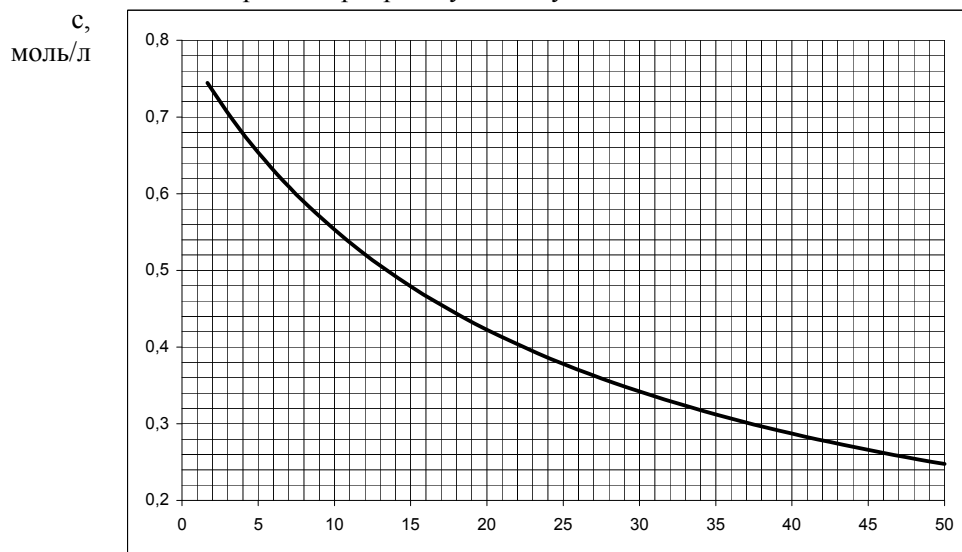
5. З підвищенням температури селективність знижується, оскільки легше долаються енергетичні бар'єри.

6. Виходячи з механізму хлорування, могли утворитися певні ізомери алкану $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ($\text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot+} + \text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot-} \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{34}$) або певні ізомери алкену C_8H_{16} ($\text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot-} \xrightarrow{-\text{H}^{\cdot}} \text{C}_8\text{H}_{16}$).

11 КЛАС

📖 Задача 1. Гіпоброміт

В результаті дослідження швидкості диспропорціювання гіпоброміт-іона (BrO^-) з утворенням бромату (BrO_3^-) у водному розчині при 80°C одержали таку залежність концентрації гіпоброміту від часу:



1. Напишіть рівняння реакції диспропорціювання гіпоброміту.
2. Визначте порядок реакції і підтвердіть відповідь розрахунком.
3. Оцініть константу швидкості цієї реакції.
4. Запропонуйте механізм цієї реакції, який відповідає експериментальним даним.
5. Яким методом можна скористатися, щоб отримати наведену на графіку криву в хімічній лабораторії, якщо є будь-які реактиви, посуд, але немає приладів для фізичних вимірювань (крім терезів і термометра з однією позначкою 80°C)?

Розв'язок



2, 3. В цьому випадку зручніше за все визначити порядок за залежністю часу напівреакції від концентрації. Для реакцій першого порядку час напівреакції не залежить від концентрації, для реакцій інших порядків залежить. Виберемо будь-які дві пари точок на графіку, для яких $c_2 = c_1 / 2$, наприклад, такі:

Перша пара:	Друга пара:
$c_1 = 0,68$ моль/л, $t_1 = 4,0$ хв.	$c_1 = 0,52$ моль/л, $t_1 = 12,0$ хв.
$c_2 = 0,68 / 2 = 0,34$ (моль/л), $t_2 = 30,0$ хв.	$c_2 = 0,52 / 2 = 0,26$ (моль/л), $t_2 = 46,5$ хв.

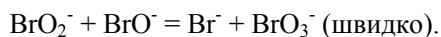
Перевірка показує, що це реакція другого порядку.

$$k = 1 / (c_0 \cdot t_{1/2});$$

$$k = 0,057 \text{ л / (моль} \cdot \text{хв)} \text{ по першій парі точок,}$$

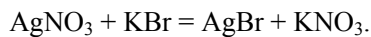
$$k = 0,056 \text{ л / (моль} \cdot \text{хв)} \text{ по другій парі точок.}$$

4. Оскільки порядок дорівнює 2, в елементарному акті має йти зіткнення двох частинок гіпоброміту. Ймовірно, що при цьому відбувається перенос електрона та іона кисню. Але частинка, що утворилася, є більш реакційно здатною, і цей інтермедіат далі швидко реагує з іншим гіпоброміт-іоном:



Хоча цей механізм і узгоджується з експериментальними даними, для точного з'ясування механізму реакції цього експерименту недостатньо, оскільки можливі й інші механізми, що також відповідатимуть реакції другого порядку.

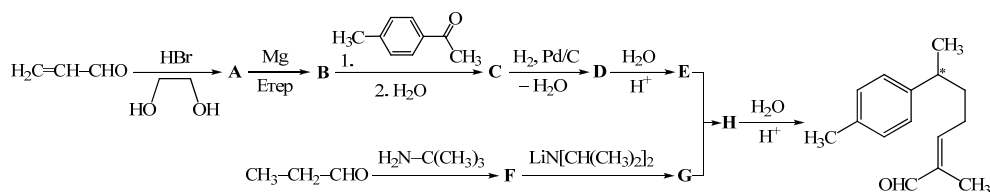
5. Для отримання наведеної кривої треба знайти метод, яким можна визначати залежність концентрації будь-якого реагенту від часу. Простіше за все визначати концентрацію бромід-іона за реакцією



З реакційної суміші треба відбирати аліквоти, швидко охолоджувати їх (оскільки швидкість реакцій падає в середньому в 2-4 рази при зниженні температури на 10°C, охолодження з 80°C до кімнатної температури означатиме уповільнення реакції мінімум у 64 рази) і титрувати суміш розчином AgNO_3 або осаджувати AgBr .

📖 Задача 2. Нуцифераль

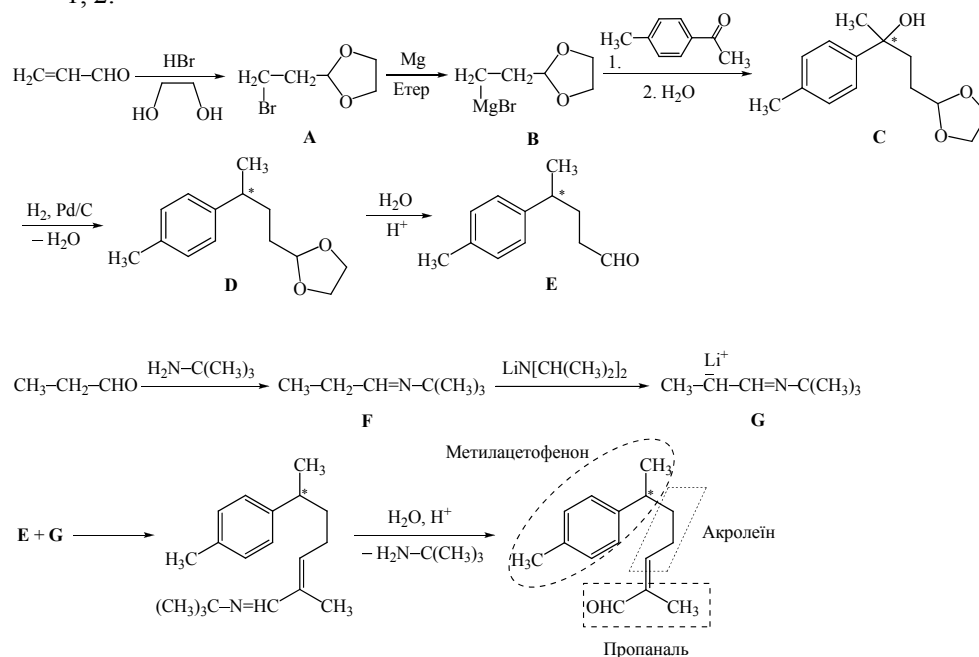
Хвойна олія Торреї горіхоносної (*Torreya nucifera*) завдяки оригінальному запаху використовується в парфумерній і кондитерській промисловості. Її основним компонентом є терпеноїд нуцифераль, що містить реакційноздатну α,β -ненасичену альдегідну групу. В лабораторії (\pm)-нуцифераль можна синтезувати, виходячи з акролеїну, метилацетофенону та пропаналю.



1. Виділіть у структурній формулі нуцифералю фрагменти молекул, з яких складається його карбоновий скелет.
2. Напишіть структурні формули сполук А – Н.
3. Для чого при приєднанні бромоводню до акролеїну необхідний етиленгліколь?
4. Чому не можна провести реакцію безпосередньо між пропаналем і Е?

Розв'язок

1, 2.



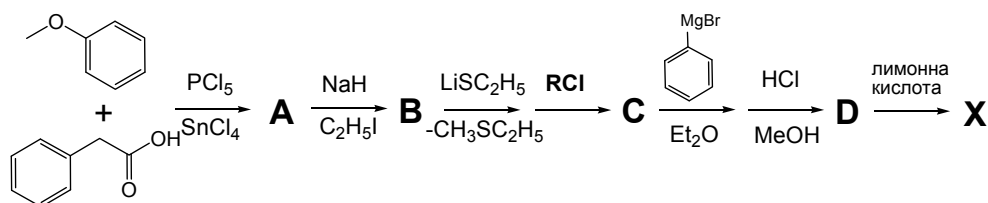
3. В кислому середовищі етиленгліколь взаємодіє з продуктом приєднання бромоводню з утворенням циклічного ацеталу. «Діоксолановий захист» блокує вільну альдегідну групу, що запобігає самоконденсації активного альдегіду і захищає альдегідну групу від подальших перетворень (взаємодія з реактивом Грин'єра та відновлення воднем).

4. При безпосередній взаємодії пропаналю з **E** утворюється складна суміш продуктів, оскільки кожен з них може виступати як метиленовою, так і карбонільною компонентою. Утворення альдіміну виключає взаємодію пропаналю за карбонільною групою, а генерування карбаніона при дії основи робить протікання реакції однозначним.

📖 Задача 3. Томоксифен

Лікування та попередження раку молочної залози вважають однією з головних проблем сучасної медицини. Для боротьби з цією хворобою широко використовують препарати з групи антиестрогенів. Перший та найбільш відомий представник цієї групи – «ТОМОКСИФЕН» – було синтезовано в 1963 році як протизаплідний засіб, але пізніше він знайшов використання як у лікуванні, так і в попередженні цієї хвороби.

Нижче наведено нестереоспецифічний синтез головного компонента «ТОМОКСИФЕНУ» – сполуки **X**, яка являє собою добре розчинну у воді кристалічну речовину:

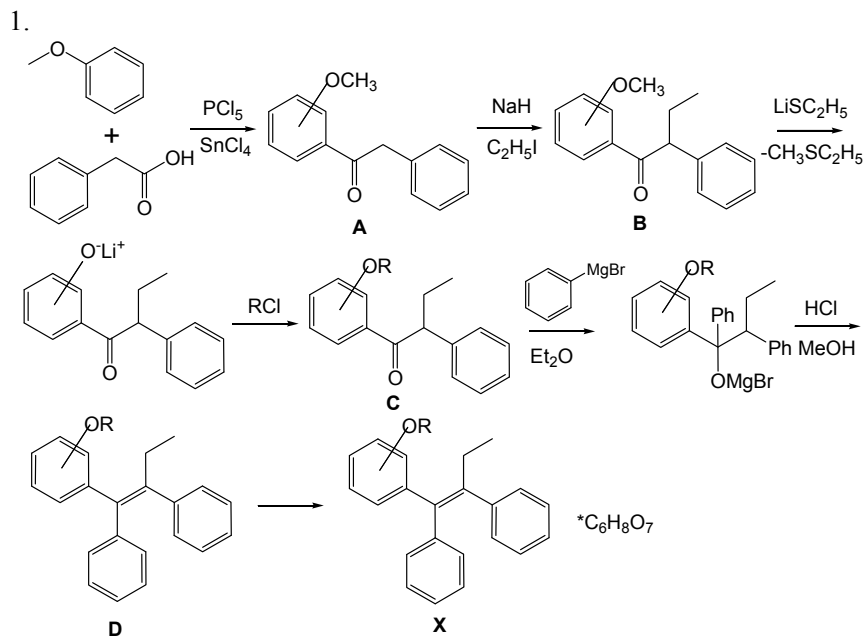


Таким способом добувають суміш *E,Z*-ізомерів сполуки **D**, але активним є лише похідна *Z*-ізомеру, який відокремлюють хроматографічними методами.

Відомо, що в мас-спектрі сполуки **D** спостерігається інтенсивний пік $M+1$ іона з масою 372, а ПМР спектр цієї сполуки містить такі сигнали (м.ч.): 0,90 (3H, триплет), 2,3-2,8 (4H, мультиплет), 2,25 (6H, синглет), 3,90 (2H, триплет), 6,50 (2H, дублет), 6,75 (2H, дублет), 7,15 (5H, синглет), 7,30 (5H, синглет).

1. Визначте сполуки **A** – **D** та **X**.
2. Яку хлоропохідну **RCl** було використано в синтезі сполуки **X**?
3. Наведіть структуру *R,S*-ізомерів сполуки **B**.
4. Наведіть структуру *E,Z*-ізомерів сполуки **D**. Чому при тривалому зберіганні «ТОМОКСИФЕНУ» (особливо в місці, куди потрапляє сонячне світло) активність препарату значно знижується?

Розв'язок



Сполука **A** утворюється за рахунок реакції електрофільного заміщення, тому OCH_3 -група повинна знаходитися або в орто-, або в пара-положенні. Сполука **D** обов'язково повинна бути алкеном, оскільки існує у вигляді пари *E,Z*-ізомерів. Оскільки сполука **X** – добре розчинна у воді кристалічна речовина, робимо висновок, що **X** – цитрат сполуки **D**.

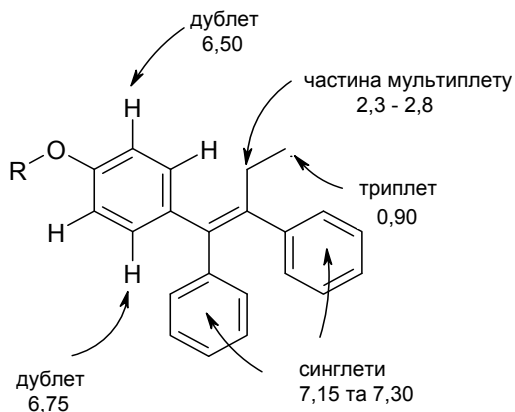
Визначимо **RCI**:

a) за даними мас-спектроскопії $M(R) = 372 - 299 - 1 = 72$ (г/моль);

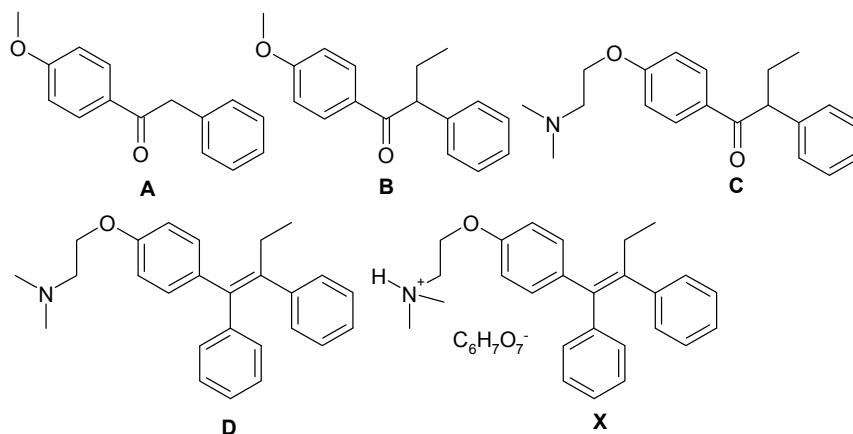
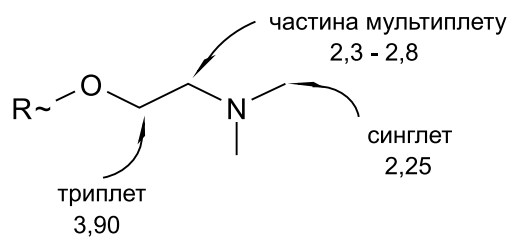
b) за даними ПМР-спектроскопії кількість атомів водню в **RX** дорівнює $(5 + 5 + 4 + 2 + 4 + 6 + 3) - 19 = 10$.

Оскільки сполука **X** – цитрат, то до складу **R** повинен входити основний атом нітрогену (причому один, оскільки значення $M+1$ парне). Тоді **R** – $C_4H_{10}N$.

Визначимо за спектральними даними сполуку **D**,

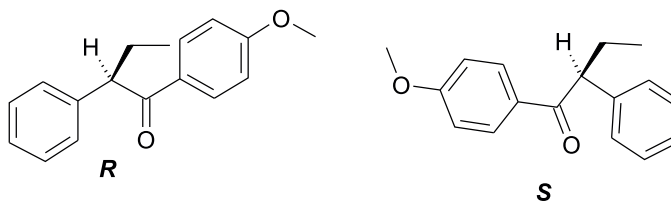


Віднесення сигналів: 6H синглет при 2,25 м.ч. – скоріше за все, від протонів групи $N(CH_3)_2$, 2H триплет при 3,90 м.ч. та частина мультиплету при 2,3-2,8 м.ч. – сигнали протонів, які входять до складу **R**, що знаходиться в *para*-положенні. Звідси єдиний можливий **R** –

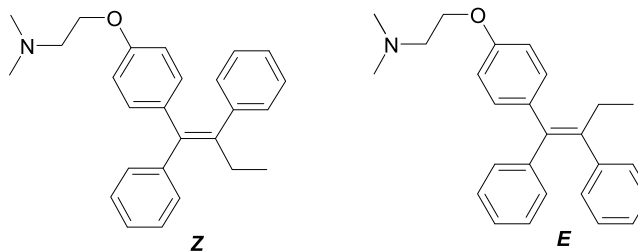


2. $RCl - ClCH_2CH_2N(CH_3)_2$.

3.



4.



5. Відбувається ізомеризація активного **Z**-ізомеру в неактивний **E**-ізомер.

📖 Задача 4. Титрування

Наважку кристалогідрату **Z** деякої солі **A**, яка знаходить застосування в аналітичній хімії, масою 0,392 г розчинили у воді. Добутий розчин обробили надлишком розчину BaCl_2 , при цьому випало 0,466 г білого нерозчинного в кислотах осаду **B**. Осад відфільтрували, до фільтрату додали надлишок луку і прокип'ятили. В результаті реакції було отримано 46,7 мл газу **C** (зібраного при температурі 20°C і тиску 104,3 кПа) та зеленуватий осад гідроксиду металу **X**, який при зберіганні на повітрі став бурим. Газ **C** має характерний різкий запах і повністю поглинається розчином сульфатної кислоти.

Лаборант приготував зразок кристалогідрату **Z** та чомусь вирішив висушити його у вакуумі перед використанням. Це привело до часткової втрати води. Для визначення складу кристалогідрату після висушування його наважку масою 0,3796 г розчинили у розчині сульфатної кислоти з концентрацією 0,5 моль/л та провели потенціометричне титрування розчином церій (IV) сульфату з молярною концентрацією 0,0500 моль/л. Отримали такі результати (V – об'єм доданого розчину титранту, мл, E – ЕРС відповідного гальванічного елемента, мВ):

V	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00	30,00
E	771	830	889	1110	1332	1391	1453

При титруванні відбувається єдина реакція: окиснення іона металу **X**.

1. Визначте сіль **A**, осад **B**, газ **C**, метал **X** і кристалогідрат **Z**. Наведіть рівняння згаданих реакцій.
2. Як можна визначити кінцеву точку титрування в цериметрії?
3. Побудуйте диференціальну ($\Delta E / \Delta V - V$, мл) криву потенціометричного титрування. Покажіть на графіках кінцеву точку титрування (КТТ). Знайдіть об'єм доданого титранту в КТТ.
4. Визначте масову частку металу **X** в кристалогідраті після зберігання і новий склад кристалогідрату.

Розв'язок

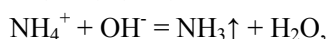
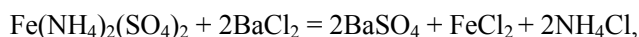
1. Осад **B** – BaSO_4 , газ **C** – аміак, метал **X** – ферум.

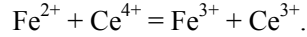
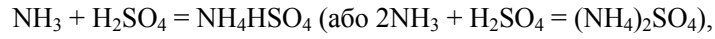
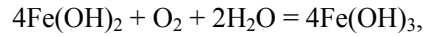
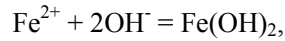
Кількість речовини $n(\text{BaSO}_4) = 0,466 / 233 = 0,002$ (моль), кількість речовини $n(\text{NH}_3) = P \cdot V / (R \cdot T) = 104,3 \cdot 0,0467 / (8,314 \cdot 293,15) = 0,002$ (моль).
A – $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, кристалогідрат **Z** – $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Молярна маса $M(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) = 284$ г/моль, молярна маса $M(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,392 / 0,001 = 392$ (г/моль). Звідси знаходимо кількість молекул води:

$$x = (392 - 284) / 18 = 6.$$

Отже, кристалогідрат **Z** має склад $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

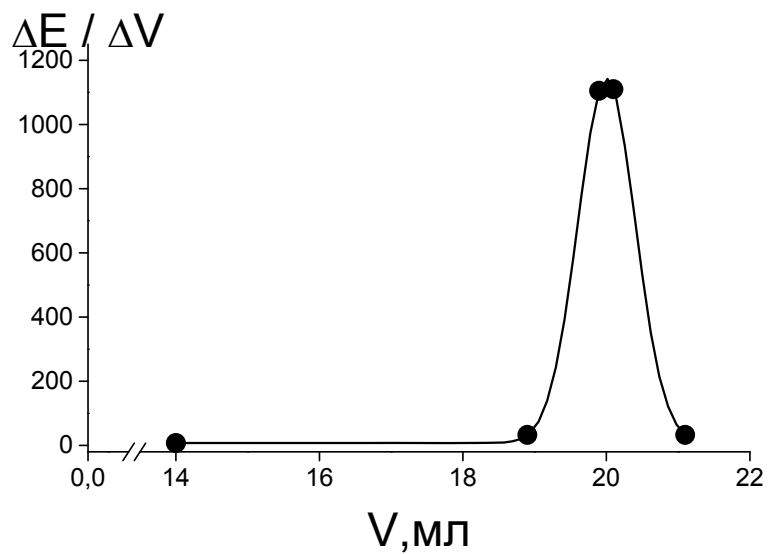




2. Кінцеву точку титрування в цериметрії визначають потенціометричним методом або за допомогою редокс-індикаторів (фероїн, дифеніламін, 2,2'-дипіридил).

3.

ΔV , мл	8,00	1,80	0,20	0,20	1,80	8,00
$V+0,5\Delta V$, мл	14,00	18,9	19,9	20,1	21,1	26,0
ΔE , мВ	59	59	221	222	59	62
$\Delta E/\Delta V$, мВ/мл	7,4	32,8	1105,0	1110,0	32,8	7,7



Об'єм у кінцевій точці титрування $V(\text{КТТ}) = 20$ мл.

4. Масову частку феруму в зразку кристалогідрату після зберігання знаходимо за формулою:

$$\begin{aligned} w(\text{Fe}) &= (M(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{КТТ}) \cdot c(\text{титрант})) / m(\text{кристалогідрат}) = \\ &= (56 \cdot 0,02 \cdot 0,05) / 0,3796 = 0,1475 \text{ (14,75\%)} \end{aligned}$$

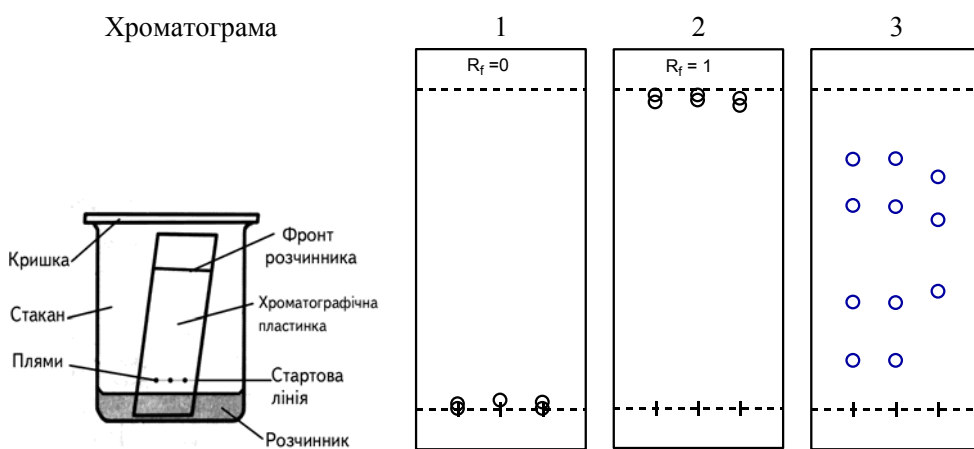
$$w(\text{Fe}) = 56 / (284 + 18 \cdot x), \text{ звідки } x = (56 - 284 \cdot w(\text{Fe})) / 2,655 = 5,3.$$

Отже, склад кристалогідрату після часткової втрати води – $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$.

📖 Задача 5. Хроматографія

Одного разу жінка, яка тимчасово опинилася у фінансовій скруті внаслідок неможливості встояти перед черговою новинкою моди, вирішила взяти в борг 500 грн у свого колеги по роботі. Але в розписці жінка вказала суму не літерами, а цифрами. У день зарплати героїня поспішила повернути борг кредитору, але була дуже здивована тим, що він почав вимагати повернути борг в сумі аж 5 000 грн, яка красувалася в її розписці.

Цю справу було подано до суду. Розписку передали на експертизу, яку проводили за допомогою тонкошарової хроматографії. Хімік-експерт вирізав з розписки зразки-кружечки паперу так, щоб туди потрапила частина кожної цифри «0», та розмістив їх на стартовій лінії пластинки. Край пластинки він опустил у розчинник бензен і отримав при цьому хроматограму 1. Аналогічний дослід з етанолом у якості розчинника привів до хроматограми 2. Потім він отримав хроматограму 3 із ще одним розчинником.



Дайте відповіді на такі питання:

1. Назвіть не менше трьох відомих вам видів хроматографії.
2. За рахунок яких сил розчинник підіймається вгору, всупереч силі тяжіння?
3. Вкажіть, який з розчинників – метанол, ацетон, тетрагідрофуран, циклопентан – використав експерт для отримання третьої хроматограми, якщо полярність розчинників зменшується в ряду:

метанол > етанол > ацетон > тетрагідрофуран > бензен > циклопентан.

4. Яку з хроматограм використав експерт для інтерпретації та чому відкинув дві інші хроматограми?
5. Визначте найбільше та найменше значення R_f на цій хроматограмі.
6. Який висновок зробив експерт?

Розв'язок

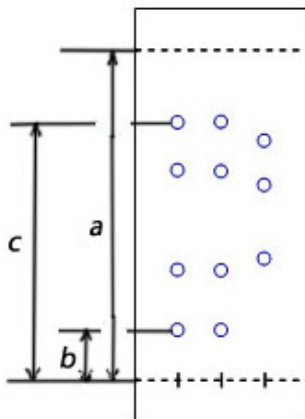
1. Тонкошарова хроматографія, іонообмінна, газова, газорідинна.
2. За рахунок капілярних сил.
3. Враховуючи хроматограми 1 та 2, розчинник має бути менш полярним, ніж етанол, та більш полярним, ніж бензол. Підходять ацетон або тетрагідрофуран.

4. Третю хроматограму, оскільки на ній плями розділені.

5.

$$R_f(\text{min}) = \frac{b}{a} = \frac{2}{12,5} = 0,16$$

$$R_f(\text{max}) = \frac{c}{a} = \frac{10}{12,5} = 0,8$$



6. Висновок: чорнила, якими було написано перші два нулі, відрізняються від чорнил, якими написано останній нуль.

📖 Задача 6. Селеноцистеїн

Останнім часом у популярній медичній літературі активно обговорюють необхідність сполук селену для нормальної життєдіяльності людини. В організмі людини селен переважно знаходиться у вигляді амінокислоти *селеноцистеїну* $C_3H_7NO_2Se$ – близького аналога α -амінокислоти цистеїну, в якому атом сульфуру замінено на атом селену.

1. Зобразьте структурні формули цистеїну та селеноцистеїну. Врахуйте, що їх молекули мають *R*-конфігурацію.

Залишок цистеїну у пептидах має $pK_a = 8,3$, тоді як для залишку селеноцистеїну $pK_a = 5,3$.

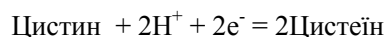
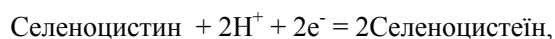
2. Яка частка залишків цих амінокислот знаходиться в аніонній формі при фізіологічному значенні $pH = 7,4$?

Біологічна роль селеноцистеїну визначається його здатністю легко окиснюватися з утворенням селеноцистину за такою реакцією:



Так само при окисненні цистеїну утворюється цистин.

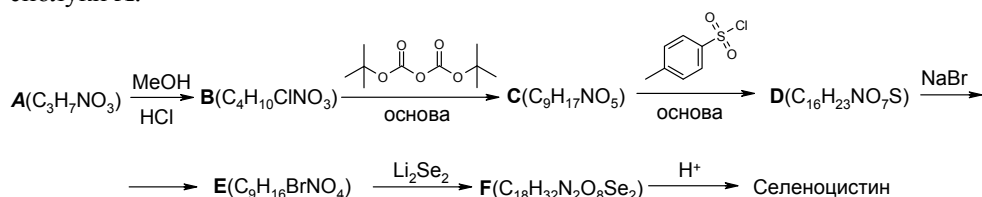
3. Зобразьте структурні формули селеноцистину та цистину.
Стандартні електродні потенціали напівреакцій



складають $-0,381$ В та $-0,145$ В, відповідно. У пробірці змішали 1 мл $0,02$ моль/л розчину селеноцистеїну та 1 мл $0,01$ моль/л розчину цистину.

4. Встановіть концентрації селеноцистеїну та цистеїну в одержаному розчині після встановлення рівноваги при 298 К. Вважайте, що утворення змішаного продукту окиснення, що містить фрагменти обох згаданих амінокислот, не впливає на стан рівноваги.

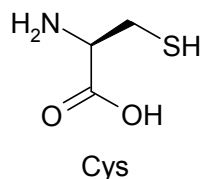
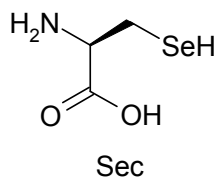
Нижче наведено схему синтезу селеноцистину, виходячи з природної сполуки **A**.



5. Наведіть будову сполук **A** – **F**. Для зручності можете використати позначення $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O}) \equiv \text{Woc}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 \equiv \text{Ts}$.

Розв'язок

1.



$$2. K_a = [\text{H}^+]\cdot[\text{A}^-] / [\text{HA}],$$

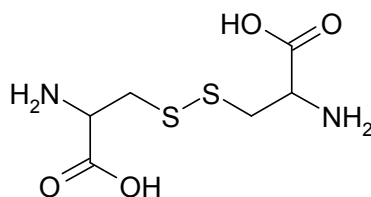
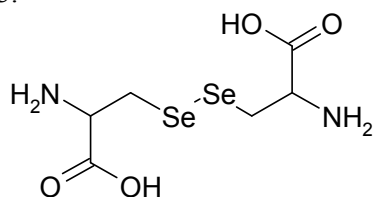
$$[\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_a / [\text{H}^+] = 10^{\text{pH}-\text{p}K_a},$$

$$\alpha = [\text{A}^-] / ([\text{HA}] + [\text{A}^-]) = 1 / (1 + 10^{\text{p}K_a-\text{pH}}),$$

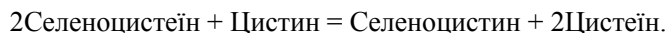
$$\alpha(\text{Sec}) = 1 / (1 + 10^{5,3-7,4}) = 0,99,$$

$$\alpha(\text{Cys}) = 1 / (1 + 10^{8,3-7,4}) = 0,11.$$

3.



4. Відбувається реакція:



Для цієї реакції

$$E_{PC} = E_{\text{Селеноцистин/Селеноцистеїн}} - E_{\text{Цистин/Цистеїн}},$$

$$E_{\text{Селеноцистин/Селеноцистеїн}} = E^0_{\text{Селеноцистин/Селеноцистеїн}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{[\text{Селеноцистин}]}{[\text{Селеноцистеїн}]^2}$$

$$E_{\text{Цистин/Цистеїн}} = E^0_{\text{Цистин/Цистеїн}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{[\text{Цистин}]}{[\text{Цистеїн}]^2}.$$

У стані рівноваги $E_{PC} = 0$, тобто

$$E_{\text{Селеноцистин/Селеноцистеїн}} = E_{\text{Цистин/Цистеїн}},$$

$$E^0_{\text{Селеноцистин/Селеноцистеїн}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{[\text{Селеноцистин}]}{[\text{Селеноцистеїн}]^2} =$$

$$= E^0_{\text{Цистин/Цистеїн}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{[\text{Цистин}]}{[\text{Цистеїн}]^2},$$

$$\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Селеноцистин}] \cdot [\text{Цистеїн}]^2}{[\text{Селеноцистеїн}]^2 \cdot [\text{Цистин}]^2} = E^0_{\text{Цистин/Цистеїн}} - E^0_{\text{Селеноцистин/Селеноцистеїн}} =$$

$$= -0,145 - (-0,381) = 0,236 \text{ (В)},$$

$$\frac{[\text{Селеноцистин}] \cdot [\text{Цистеїн}]^2}{[\text{Селеноцистеїн}]^2 \cdot [\text{Цистин}]^2} = 9,6 \cdot 10^7.$$

Це означає, що рівновага наведеної вище реакції практично повністю зсунута вправо. Отже, у стані рівноваги (враховуючи розведення розчину вдвічі)

$$[\text{Цистеїн}] \approx 0,01 \text{ моль/л.}$$

Оскільки в початковій суміші не були присутні селеноцистин та цистеїн, то їх концентрації пов'язані рівнянням

$$2[\text{Селеноцистин}] = [\text{Цистеїн}].$$

А оскільки початкове співвідношення кількостей речовини селеноцистеїну та цистину становило 2 : 1, то

$$2[\text{Цистин}] = [\text{Селеноцистеїн}].$$

Отже,

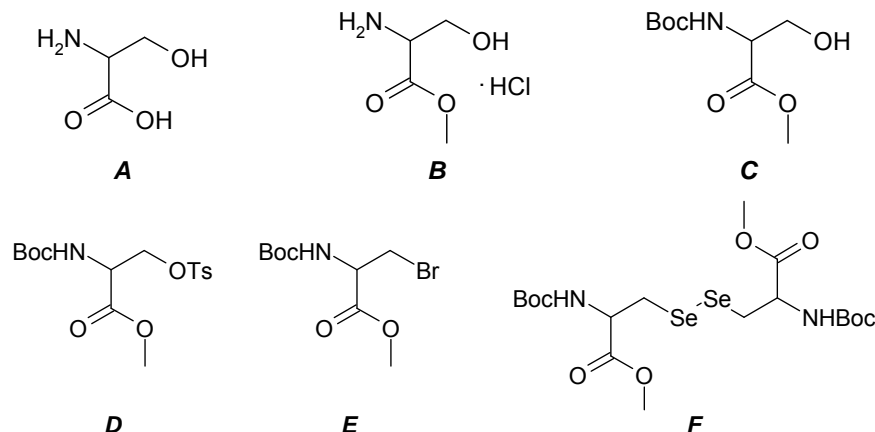
$$\frac{[\text{Селеноцистин}] \cdot [\text{Цистеїн}]^2}{[\text{Селеноцистеїн}]^2 \cdot [\text{Цистин}]^2} = 9,6 \cdot 10^7,$$

$$[\text{Цистеїн}]^3 / [\text{Селеноцистеїн}]^3 = 9,6 \cdot 10^7,$$

$$[\text{Цистеїн}] / [\text{Селеноцистеїн}] = 460,$$

$$[\text{Селеноцистеїн}] = [\text{Цистеїн}] / 460 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

5.



📖 Задача 7. Гази

Як відомо, абсолютно необоротних процесів у природі не існує. Наприклад, якщо «стійкий» за звичайних умов ферум (II) оксид нагріти до 1000 К, то рівноважний тиск кисню над цією сполукою становитиме $4,13 \cdot 10^{-16}$ Па.

1. Розрахуйте значення константи рівноваги (K_p) цієї реакції та стандартну енергію Гіббса процесу за вказаної температури.

В рівноважній суміші CO та CO₂ над FeO при 1000 К та нормальному атмосферному тиску міститься 43 мол. % CO₂.

2. Розрахуйте значення відповідної константи рівноваги процесу (K_p).

3. Виходячи з наведених в пп. 1 і 2 даних, оцініть ступінь дисоціації вуглекислого газу за цих умов.

4. Чи достатньо в задачі даних для того, щоб оцінити ступінь дисоціації CO₂ при тиску 10 атм? А при температурі 700 К? Якщо так, то розрахуйте відповідні значення, а якщо ні – поясніть, яких саме даних не вистачає.

5. Як змінюється ступінь дисоціації CO₂ при зростанні тиску? Відповідь обґрунтуйте.

Розв'язок

1. За зазначених умов:

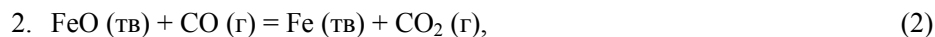


$$K_{p1} = P(\text{O}_2) = 4,13 \cdot 10^{-16} \text{ Па}.$$

Стандартна константа рівноваги

$$K_{a1} = K_{p1} / P_{\text{станд}} = \frac{4,13 \cdot 10^{-16} \text{ Па}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 4,08 \cdot 10^{-21},$$

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln K_{a1} = -8,314 \cdot 10^3 \cdot \ln 4,08 \cdot 10^{-21} = 390,3 \text{ (кДж)}.$$



$$K_{p2} = \frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} = \frac{0,43}{0,57} = 0,754.$$

3. Рівняння дисоціації CO_2



Вільна енергія Гіббса є функцією стану системи. Отже, її зміна в ході реакції визначається лише початковим і кінцевим станами системи і не залежить від того, яким чином досягнуто кінцевого стану. Для реакції (3)

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - 2\Delta G_2^\circ,$$

для константи рівноваги маємо:

$$K_{p3} = K_{p1}/K_{p2}^2, \quad K_{p3} = 7,26 \cdot 10^{-16} \text{ (Па)}.$$

Запишемо вираз для константи рівноваги через ступінь дисоціації α :

$$K_{p3} = \frac{\alpha^3}{2 \cdot (1-\alpha)^2 \cdot (1+0,5\alpha)} \cdot P_{\text{заг}} = 7,26 \cdot 10^{-16}.$$

Враховуючи малу величину константи рівноваги, можемо знехтувати в знаменнику величиною α у порівнянні з 1. Тоді

$$\alpha = \sqrt[3]{2K_{p3}/P_{\text{заг}}} = 2,43 \cdot 10^{-7}.$$

4. При тиску 10 атм $\alpha = \sqrt[3]{2K_{p3}/P_{\text{заг}}} = 1,13 \cdot 10^{-7}$, тобто зменшиться у повній відповідності з принципом Ле Шательє.

Для того щоб оцінити ступінь дисоціації CO_2 при іншій температурі, слід знати $\Delta_r H^\circ$ реакції в даному інтервалі температур.

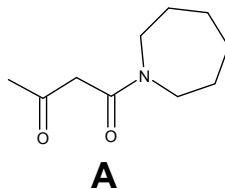
5. При зростанні тиску ступінь дисоціації зменшується, оскільки, відповідно до принципу Ле Шательє, за цих умов реакція перебігатиме в напрямку зменшення об'єму системи.

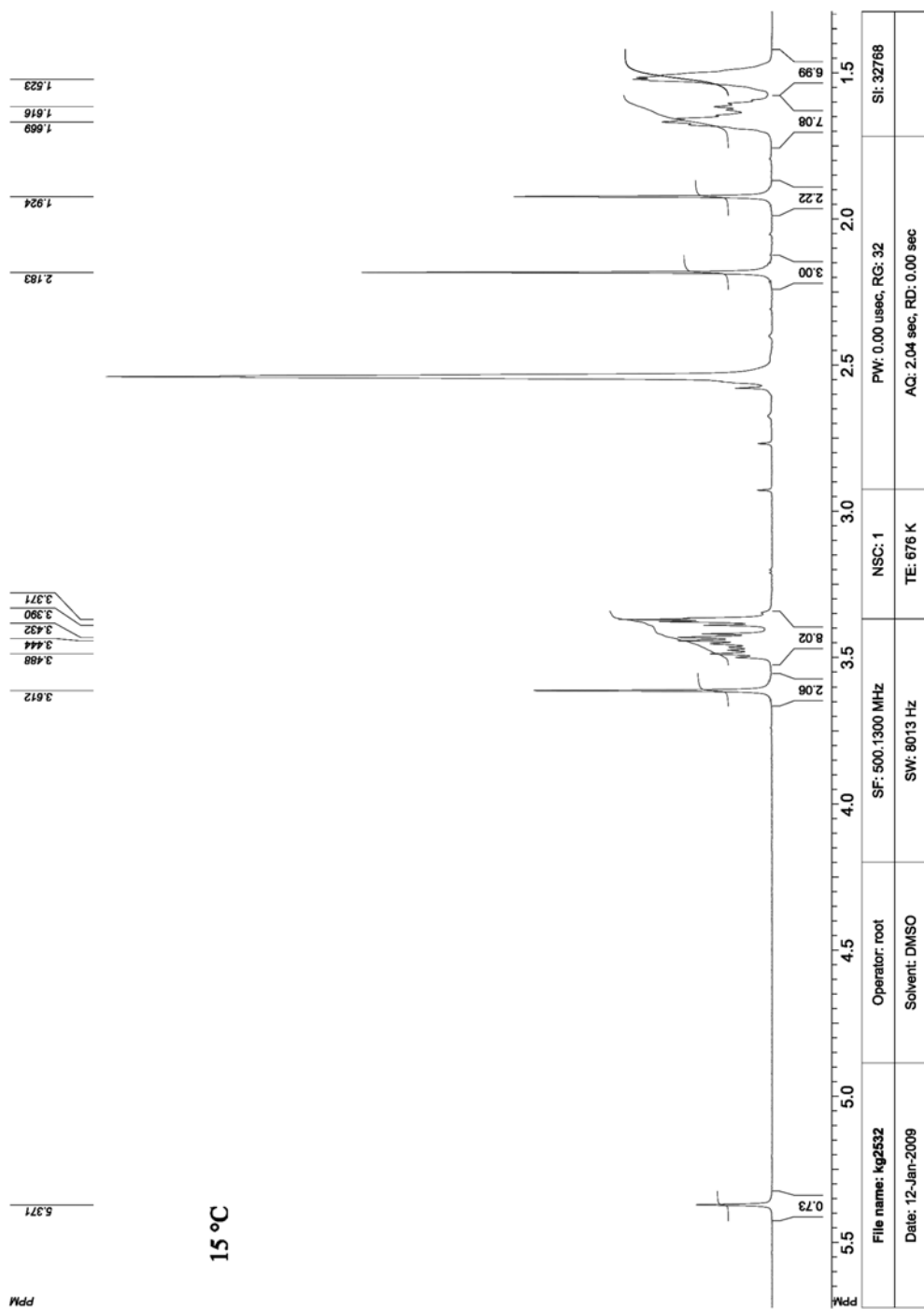
📖 Задача 8. Кето-сольна рівновага

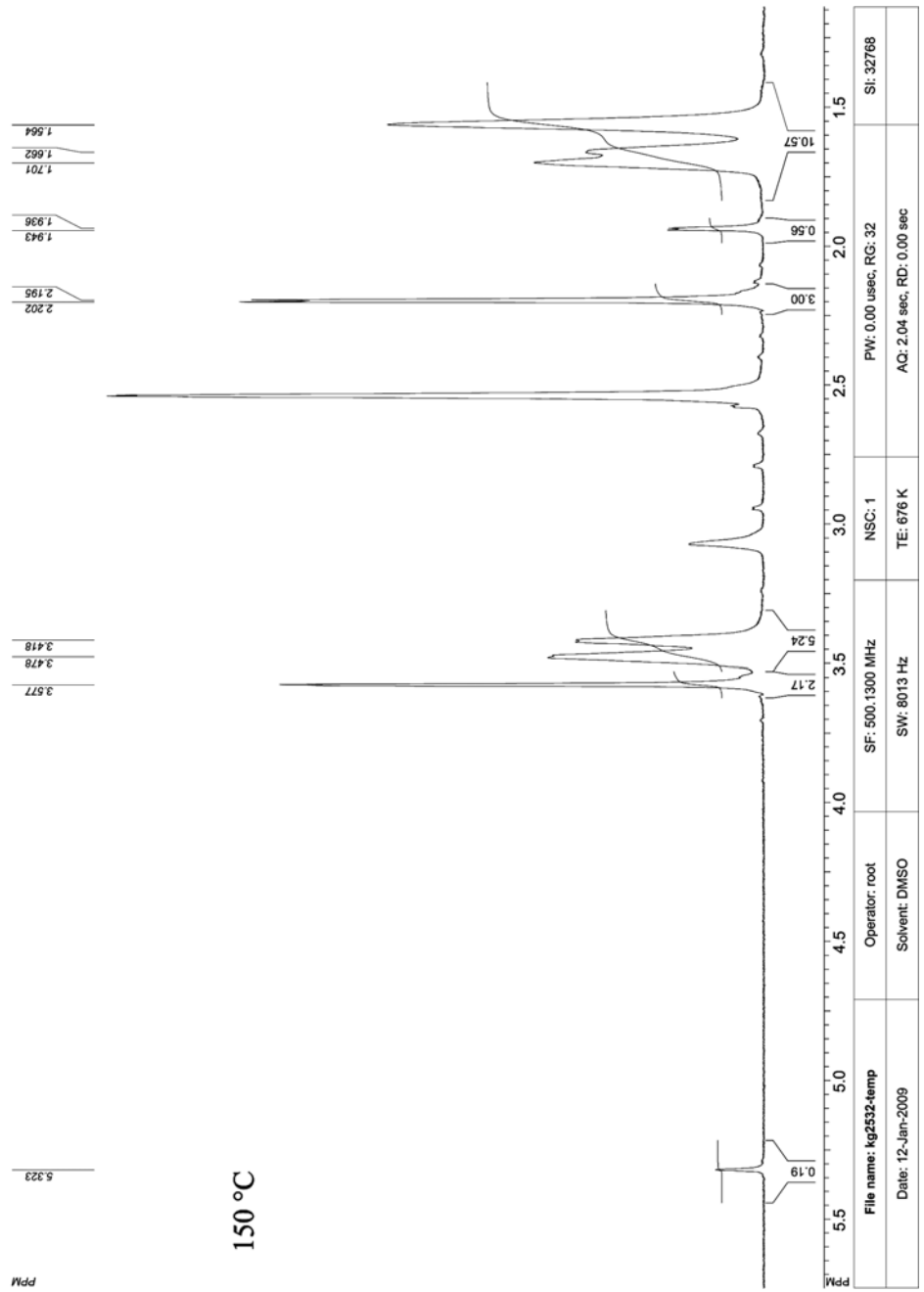
Відомо, що багато карбонільних сполук у розчинах можуть перебувати у двох формах – кетонній ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$) та сольній ($-\text{CH}=\text{C}-\text{OH}$).

Рівновага між цими двома формами карбонільних сполук відіграє дуже важливу роль в біохімічних процесах та при проведенні хімічних реакцій. Для її дослідження широко використовують метод спектроскопії ЯМР.

Нижче наведено спектри розчину сполуки **A** в дейтерованому диметилсульфоксиді (DMSO-d_6), виміряні при 15°C та 150°C :







1. Запишіть рівняння кето-єнольної рівноваги для цієї сполуки та вираз для розрахунку константи рівноваги K_c .

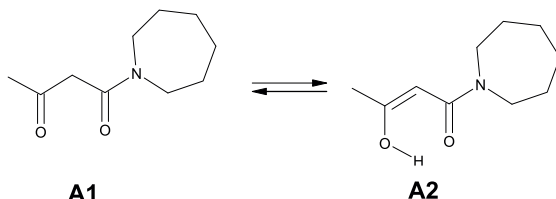
2. Віднесіть основні сигнали в спектрах ПМР розчину сполуки **A**.

3. Розрахуйте співвідношення кетонної та єнольної форм цієї сполуки при обох температурах та значення констант рівноваги (якщо ви не змогли вирахувати це співвідношення зі спектрів, прийміть, що $\frac{[-CH=C-OH]}{[-CH_2-C=O]} = 0,3$ та

0,8 при 150°C та 15°C, відповідно).

4. Обчисліть стандартну ентальпію цієї реакції.

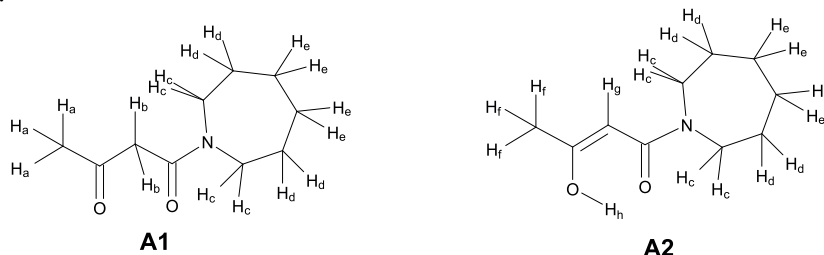
Розв'язок



1.

$$K_c = \frac{[A2]}{[A1]}$$

2.



	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f	H _g	H _h
15°C	2,183	3,612	3,488-3,371	1,659 – 1,523	1,924	5,371	>14	
150°C	2,198	3,577	3,478, 3,418	1,701 – 1,564	1,940	5,323	>14	

3. Співвідношення **A1/A2** можна розрахувати як співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів H_a та H_g, нормованих на кількість протонів:

$$\frac{[A2]}{[A1]} = \frac{I(H_g)/N(H_g)}{I(H_a)/N(H_a)} = \frac{3I(H_g)}{I(H_a)}$$

	[A1]/[A2]
15°C	0,73
150°C	0,19

4.

	K_c (зі спектрів)	K_c (за співвідношенням з умови)
15°C	0,73	0,8
150°C	0,19	0,3

5. Стандартну ентальпію реакції можна розрахувати, використавши рівняння Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

$$\text{Звідси } \Delta_r H^0 = R \cdot \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = 8,314 \cdot \frac{288,15 \cdot 423,15}{150 - 15} \cdot \ln \frac{0,19}{0,73} = -10,11 \text{ (кДж/моль)}$$

(за експериментальними даними);

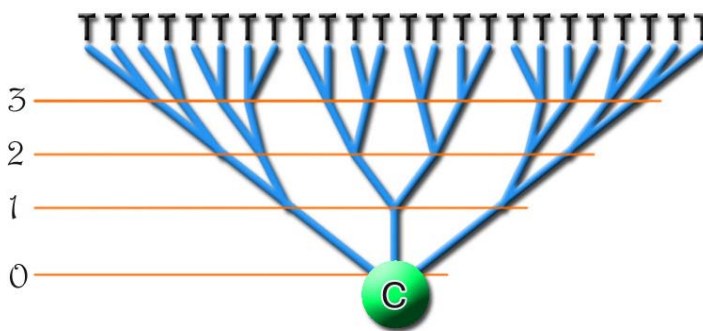
$$\Delta_r H^0 = 8,314 \cdot \frac{288,15 \cdot 423,15}{150 - 15} \cdot \ln \frac{0,3}{0,8} = -7,37 \text{ кДж/моль (за наданими в умові значеннями).}$$

📖 Задача 9. Дендримери

Можливість існування особливого виду полімерів – дендримерів – ще в 1952 році показав Пол Флорі, лауреат Нобелівської премії 1974 р., присудженої «за фундаментальні досягнення в царині теорії та практики фізичної хімії макромолекул».

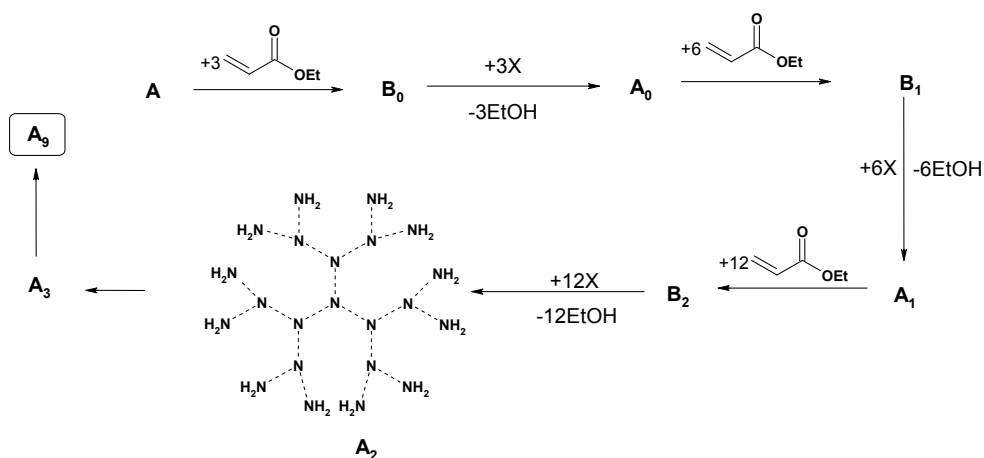
Хімія дендримерів протягом останнього часу бурхливо розвивається. Ці полімери мають ряд цікавих властивостей, наприклад, можуть використовуватися як ефективні каталізатори або бути переносниками біологічно активних речовин в організмі тощо.

Дендримери (dendro (лат.) – дерево) – це суперрозгалужені полімери, схожі на дерево. Вони починають рости з центру (С) і потім розгалужуються як гілки дерева, на кожному етапі даючи все більше гілок, кількість яких зростає в геометричній прогресії. Дендримери зазвичай добувають методами контрольованого багатоступінчастого синтезу.



C – центр, 0, 1, 2, 3 – покоління розгалуження, T – термінальна (кінцева) група

Синтез деякого дендримеру A_9 розпочинається з газу A (легший за повітря) і здійснюється за допомогою низки однотипних реакцій:



Речовина A_1 в мас-спектрі має пік молекулярного іона з $m/z = 1043$, а речовина X в ПМР спектрі має два сигнали.

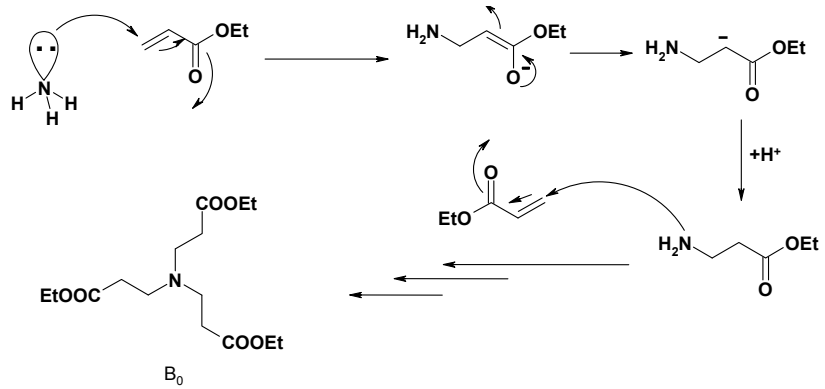
1. Розшифруйте речовини X , A , A_0 , B_0 .
2. Наведіть механізм взаємодії A з етилакрилатом з утворенням речовини B_0 .
3. Чому дорівнює ступінь полімеризації (число одиниць, що повторюються) дендримеру A_7 ?

4. Розрахуйте об'єм розчину HCl з концентрацією $0,600$ моль/л, необхідний для повної нейтралізації $0,0002$ моль дендримеру A_9 , враховуючи, що $4,17\%$ термінальних груп A_8 внаслідок стеричних перешкод не прореагували з етилакрилатом. Вважайте, що іон H^+ протонує лише $-NH_2$ групи.

Розв'язок

1, 2. Почнемо з речовини A_1 : вона на генерацію молодша за A_3 , тому має 6 аміногруп, 4 атоми нітрогену та 9 ланок. Отже, можна знайти молярну масу ланки $M(\text{ланка})$ за даними мас-спектру: $6 \cdot 16 + 4 \cdot 14 + 9 \cdot M(\text{ланка}) = 1043$, звідки $M(\text{ланка}) = 99$ г/моль.

Газ A виступає ядром дендримеру, тоді це – NX_3 . Оскільки він легший за повітря, це аміак NH_3 . Аміак взаємодіє з трьома еквівалентами етилакрилату (конденсація Міхаеля):



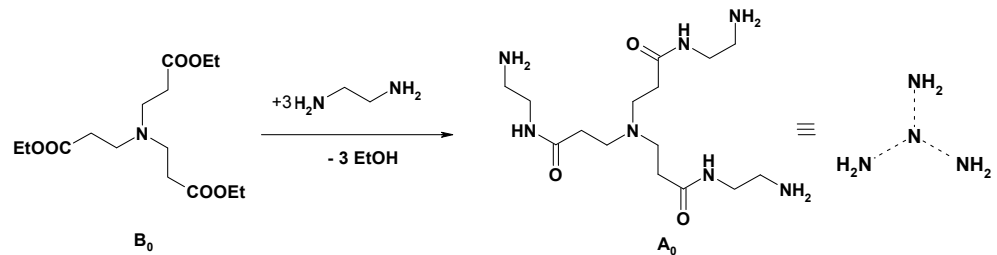
Оскільки побічним продуктом другої реакції є етанол, формулу речовини X можна записати як: $\text{H}-\text{???}-\text{NH}_2$. Тоді ланцюг має формулу $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{???}$. Визначимо молярну масу фрагмента «???»:

$$M(\text{???}) = 99 - 14 - 14 - 28 = 43 \text{ (г/моль)}.$$

Оскільки X має два сигнали в ПМР-спектрі, скоріше за все, це діамін, а залишок 28 г/моль припадає на фрагмент $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Отже, X – це $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

Тоді можна визначити A_0 :



Всі наступні реакції проходять аналогічно.

3. Ступінь полімеризації (n) – це кількість ланок, що повторюються. В A_0 ступінь полімеризації 3, на другій стадії з'являються 6 термінальних ланок (A_1), на третій – 12 (A_2).

Таким чином, для A_7 ступінь полімеризації

$$\begin{aligned} n &= 3 + 3 \cdot 2 + 3 \cdot 2^2 + 3 \cdot 2^3 + 3 \cdot 2^4 + 3 \cdot 2^5 + 3 \cdot 2^6 + 3 \cdot 2^7 = \\ &= 3 \cdot (1 + 2 + 2^2 + 2^3 + 2^4 + 2^5 + 2^6 + 2^7) = 3 \cdot (2^8 - 1) = 765. \end{aligned}$$

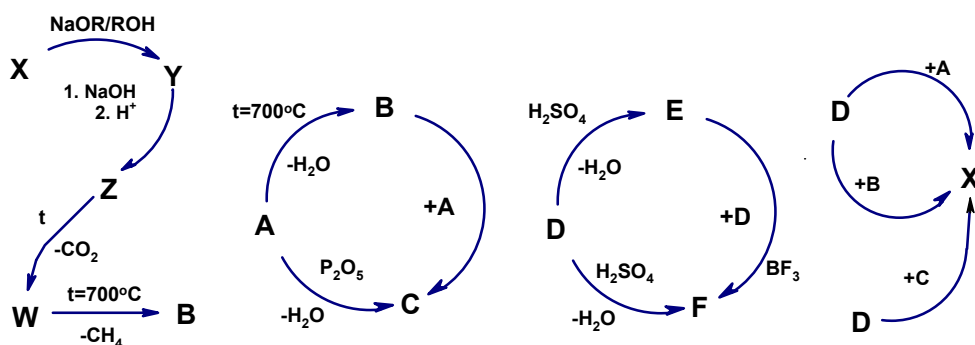
4. A_0 має 3 термінальні аміногрупи, A_1 – 6 ($= 3 \cdot 2$), A_2 – 12 ($= 3 \cdot 2^2$), A_3 – 24 ($= 3 \cdot 2^3$). Тоді A_8 має $3 \cdot 2^8 = 768$ груп, з них далі прореагувало

$N(-NH_2) = 768 \cdot (1 - 0,0417) = 736$ груп, і залишилося 32 аміногрупи, що не прореагували. На наступній генерації кількість аміногруп (736) подвоїлася і досягла 1472, а загальна кількість аміногруп становить $1472 + 32 = 1504$.

Отже, з одним еквівалентом A_8 прореагує 1504 еквіваленти HCl , тобто HCl необхідно $1504 \cdot 0,0002 = 0,3008$ (моль), $V(HCl) = \frac{n(HCl)}{C(HCl)} = \frac{0,3008}{0,6} = 0,5013$ л (501,3 мл).

📖 Задача 10. Перетворення-2009

Речовини В та Е є газоподібними та мають за однакових умов однакову густину. Рідина W дає один сигнал в ПМР спектрі. При відновленні W утворюється D.



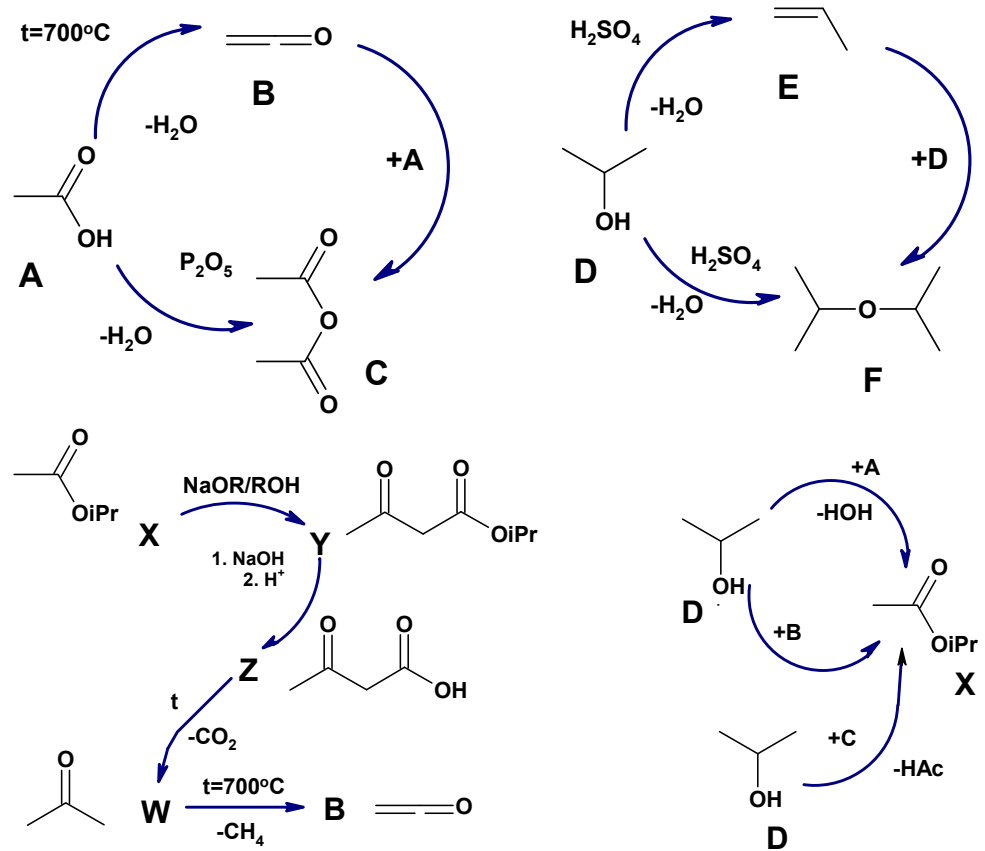
1. Визначте невідомі сполуки А–F, W, X, Y, Z.
2. Які алкоголят натрію та спирт слід використовувати в перетворенні $X \rightarrow Y$, щоб уникнути утворення зайвих продуктів?
3. Яка з речовин А–С швидше реагує з речовиною D?
4. Чи однакові густини пари речовин А та D?
5. Наведіть механізм декарбоксілювання $Z \rightarrow W$.
6. Які речовини можуть утворитися при нагріванні суміші В та Е?
7. Для якого з двох перетворень, $D \rightarrow E$ чи $D \rightarrow F$, необхідне сильніше нагрівання?

Розв'язок

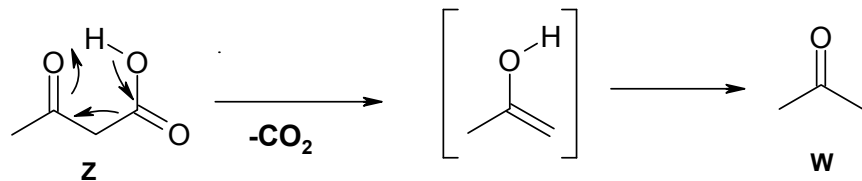
1. Речовина W має один сигнал в спектрі ПМР, при нагріванні втрачає молекулу метану (досить дивно), перетворюючись на газ, тому ця речовина легка, і її молекулярна маса невелика (а сигнал дає метильна група).

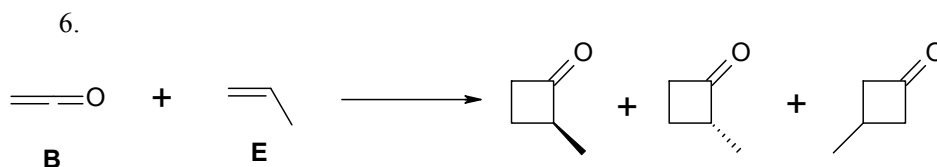
Речовина А (як і D) за різних умов втрачає воду, причому можна зробити висновок, що 1 еквівалент А втрачає 1 еквівалент води з утворенням В і 2 еквіваленти А втрачають 1 еквівалент води з утворенням С. Аналогічно і для D. Дуже ймовірно, що речовина D – спирт, Е – алкен, а F – етер. Спирт D реагує з А,

В, С. Можна припустити, що А – карбонова кислота, С – ангідрид. Тоді виходить, що В – кетен, причому перший представник ряду кетенів, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, оскільки він утворюється при піролізі ацетону (W). Тоді Е – пропен, D – пропіловий або ізопропіловий спирт, а Е – відповідний етер, X – ізопропілацетат:



- Ізопропілат натрію, ізопропіловий спирт.
- Швидше з речовиною D реагує кетен.
- Ні, оскільки в парах оцтова кислота димеризована, а ізопропіловий спирт – ні.
- 5.





7. Сильніше нагрівання необхідне для утворення алкєну (перетворення D \rightarrow E).

📖 Задача 11. Неорганічні сполуки

При нагріванні до 1500°C суміші 0,70 г простої речовини, утвореної елементом X, з надлишком вищого оксиду (Y) цього ж елемента відганяється 2,20 г твердої сполуки А. Обробка отриманої кількості А розчином HF призводить до утворення розчину кислоти В та 0,58 г твердого залишку С. Додавання надлишку BaCl₂ до розчину В осаджує 8,38 г солі D, яка при нагріванні розкладається на 672 мл (н.у.) газу Z та 5,26 г твердої сполуки Е.

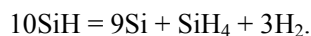
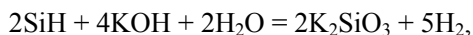
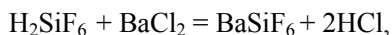
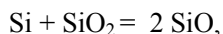
При розчиненні 0,29 г С у водному KOH виділяється 560 мл (н.у.) водню. Нагрівання 0,29 г С приводить до утворення простої речовини X та 89,60 мл двокомпонентної газової суміші (густина за воднем D_{H₂} = 4,75), при спалюванні якої в кисні утворюється 0,09 г води та 0,06 г Y. В залежності від умов нагрівання об'єм та густина газової суміші можуть змінюватися, але маса води, що утворюється при її згорянні, залишається сталою.

1. Визначте речовини А–Е, X, Y, Z. Запишіть рівняння хімічних реакцій.

2. Поясніть, чому Y є твердою сполукою з високою температурою плавлення, хоча вищий оксид елемента, що знаходиться над X у Періодичній системі елементів, є газом.

Розв'язок

1. Маса 672 мл газу Z становить 3,12 г, тобто молярна маса газу 104 г/моль, це SiF₄. Барієва сіль D, при розкладі якої утворюється SiF₄, – це BaSiF₆. Звідси X – Si, Y – SiO₂, А – SiO, В – H₂SiF₆, С – SiH, Е – BaF₂.

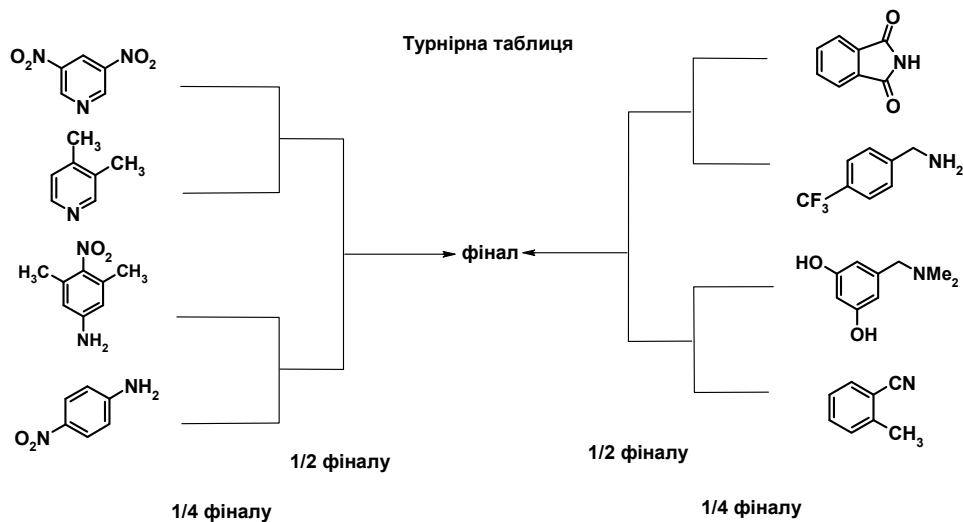


📖 Задача 12. Турнір серед молекул

В хімічному турнірі після групових відборів залишилися 8 найсильніших молекул, які продовжують змагання за звання «Краща молекула – 2009».

У чвертьфіналі є 4 пари речовин, в наступне коло змагань з пари виходить молекула, яка має більш основні властивості. В результаті до напівфіналу проходять 4 речовини, тобто 2 пари.

У напівфіналі для визначення переможців у кожній парі вимірюють ІЧ-спектри. Переможцем стає речовина, для якої в ІЧ-спектрі розчину спостерігається смуга поглинання з найбільшим хвильовим числом (см^{-1}).



Таким чином, до фіналу виходять дві речовини. Переможець визначається за величиною дипольного моменту.

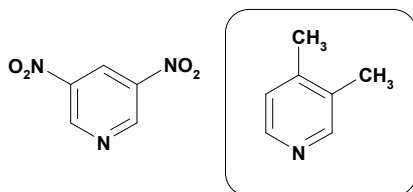
Ті дві речовини, що не пройшли до фіналу, змагаються між собою за третє місце за результатом легкості нітрування.

1. Визначте речовини, які пройшли до чвертьфіналу. Обґрунтуйте свій вибір.
2. Визначте речовини, які пройшли до напівфіналу. Обґрунтуйте свій вибір.
3. Визначте переможця турніру. Обґрунтуйте свій вибір.
4. Визначте молекулу, яка зайняла третє місце. Обґрунтуйте свій вибір.
5. У попередньому турнірі участь брала молекула гуанідину, в чвертьфіналі їй не було рівних. Поясніть, чому?

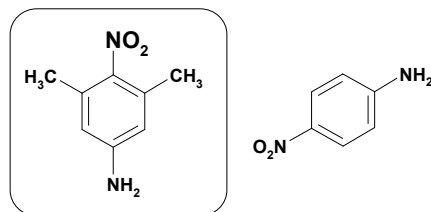
Розв'язок

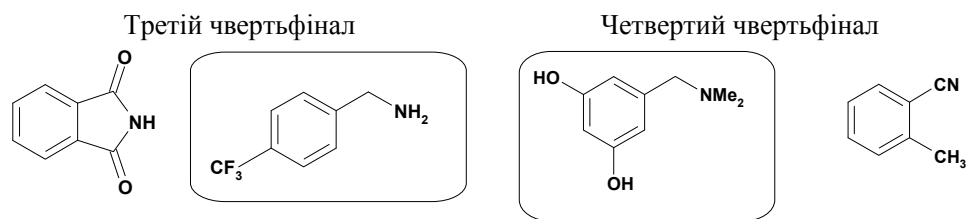
1. Основність визначається здатністю приєднувати катіон гідрогену.

Перший чвертьфінал

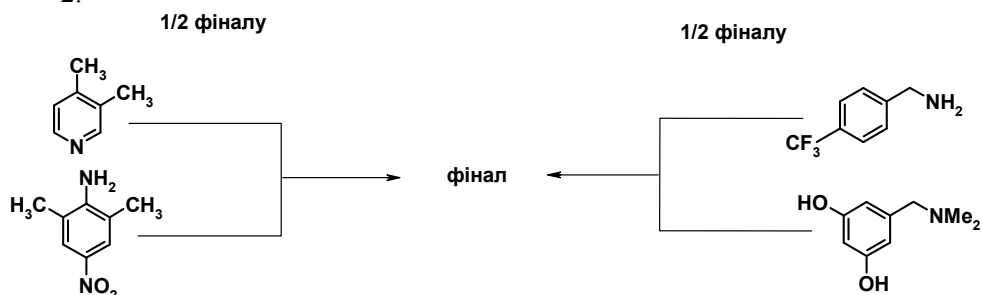


Другий чвертьфінал

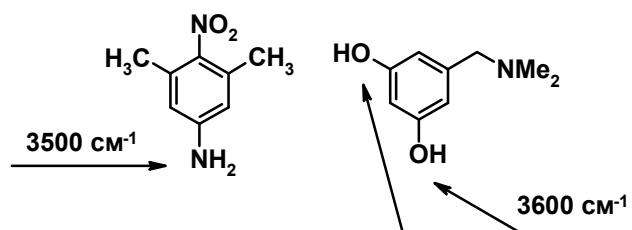




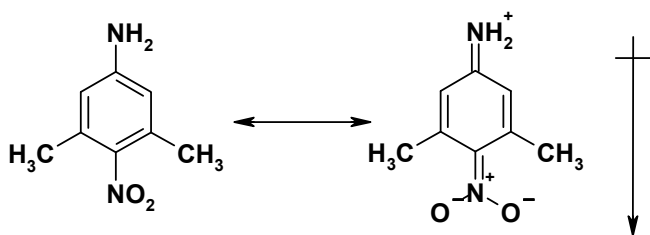
2.



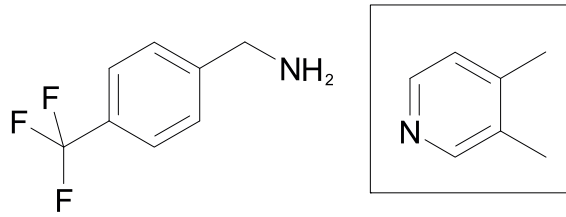
Найбільші смуги поглинання в ІЧ-спектрі припадають на валентні (вздовж зв'язку) коливання X–H, їхня частота найбільша, причому $\nu(\text{O–H}) > \nu(\text{N–H}) > \nu(\text{C–H})$. Таким чином, фіналістами стають:



3. Фінал. Більший дипольний момент має похідна аніліну завдяки більшому розподіленню електронної густини (+M-ефект аміногруп, хоча і дещо послаблений наявністю метильних груп, –M-ефекту нітрогрупи):

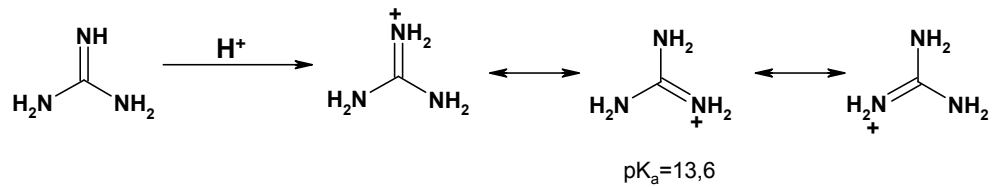


4. За третє місце змагаються



Диметилпіридин нітрується легше: два донорні замісники суттєво полегшують електрофільне заміщення в піридиновому кільці.

5. Молекула гуанідину є однією з найсильніших основ за рахунок того, що для катіону можна намалювати три резонансні структури, еквівалентні за симетрією, тобто рівні за енергією – це свідчить про сильне й рівномірне розподілення заряду:



47 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ІВАНО-ФРАНКІВСЬК, 2010 рік)

8 КЛАС

📖 Задача 1. Іменний посуд

Назва кожного предмета в таблиці пов'язана з іменем одного з таких учених: Бюхнер, Ерленмейер, Мор, Вюрц, Шотт, Бунзен, Д'юар, Лібіх, Бекман, Дрексель, Тищенко, Кіпп. Впишіть відповідні прізвища у відведених для цього місцях.

1



Цей німецький хімік-органік (1825–1909) запровадив у використання газову піч для елементного аналізу і **конічну плоскодонну колбу** (1859), що носить його прізвище. У 1884 р. став президентом Німецького хімічного товариства.

Колба

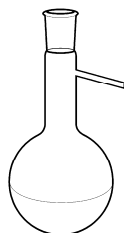
2



Роботи цього німецького хіміка (1851–1935) присвячені хімії і технології скла. Введенням до складу скла оксидів металів він створив нові сорти стекол з цінними властивостями. **Лійка для фільтрування** з впаяною пористою скляною пластинкою названа його ім'ям.


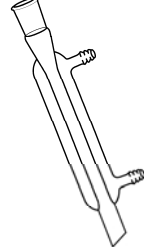
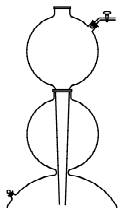
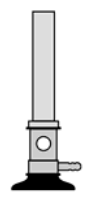
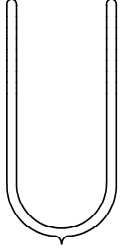
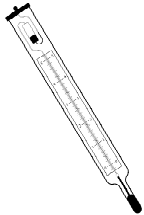
Фільтр

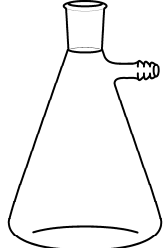
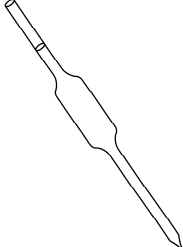
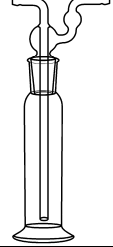
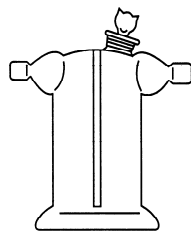
3



Цей французький хімік (1817–1884) відомий не лише як експериментатор, але й як менеджер та популяризатор хімічної науки. Вперше одержав ціанурову кислоту. **Круглодонна колба з відростком** для перегонки при атмосферному тиску – його винахід.

Колба

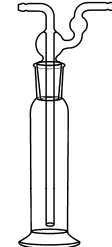
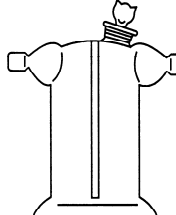
4		<p>Основна галузь досліджень цього німецького хіміка (1860–1917) – ензимологія; за свої дослідження йому було присуджено Нобелівську премію. Фарфорова лійка з фарфоровою сіткою для фільтрування при зниженому тиску – його винахід.</p>	<input type="checkbox"/>
5		<p>Цей німецький хімік (1803–1873) відкрив ізомерію фульminatів і ціанатів, класифікував кислоти за основністю, вперше висунув теорію каталізу. Винайшов прилад для охолодження і конденсації пари рідини, яка переганяється.</p>	<input type="checkbox"/>
6		<p>Цей голландський хімік і аптекар (1808–1864) не вів наукових досліджень і не зробив великих відкриттів. Він відомий тим, що заснував фірму з виробництва наукових приладів. Випущений у 1853 році апарат для одержання газів отримав ім'я засновника фірми.</p>	<input type="checkbox"/>
7		<p>Відкриття рубідію і цезію, синтез ціаніду калію – заслуги саме цього німецького хіміка (1811–1899). Один з розробників теорії і практики спектрального аналізу. Створений ним газовий пальник можна зустріти практично в будь-якій лабораторії.</p>	<input type="checkbox"/>
8		<p>Роботи цього англійського хіміка (1842–1923) присвячені вивченню процесів при наднизьких температурах, вперше одержав рідкий і твердий водень. Сконструював посудину з подвійними стінками для підтримки низьких температур і зберігання зріджених газів.</p>	<input type="checkbox"/>
9		<p>Кріоскопічний метод визначення молекулярної маси розчинених речовин – один з напрямків робіт цього німецького хіміка (1853–1923). Високоточний термометр змінного наповнення був створений ним саме для цього.</p>	<input type="checkbox"/>

10		Товстостінна конічна колба для фільтрування під зниженим тиском – один з багатьох винаходів цього німецького хіміка.	<input type="checkbox"/>
11		Роботи цього німецького хіміка (1806–1879) належать до аналітичної хімії. Написав книгу з титриметричного методу аналізу, запровадив поняття нормальності розчину. Сконструював бюретку, затискач, ваги і піпетку фіксованого об'єму. Подвійний сульфат феруму-амонію також носить його ім'я.	<input type="checkbox"/>
12		Один з вищезгаданих хіміків є також винахідником найбільш поширеного типу лабораторного штативу – металевий стрижень на підставці.	<input type="checkbox"/>
13		Цей німецький хімік і фізіолог (1843–1897) просто оприлюднив у часописі конструкцію нової склянки для промивання газів. Хіміки всього світу визнали її настільки зручною, що дали їй ім'я її автора. Під такою назвою вона увійшла до всіх довідників, підручників і каталогів.	<input type="checkbox"/>
14		Органічна хімія та лісохімія – основна галузь робіт цього російського радянського хіміка (1861–1941). Розробив 28 марок хімічного скла. Запропонував новий тип склянки для промивання і висушування газів рідкими і твердими речовинами.	<input type="checkbox"/>

Відповіді

- | | | | |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1 |  | Цей німецький хімік-органік (1825–1909) запровадив у використання газovu піч для елементного аналізу і конічну плоскодонну колбу (1859), що носить його прізвище. У 1884 р. став президентом Німецького хімічного товариства. | <input type="checkbox"/> |
| 2 |  | Роботи цього німецького хіміка (1851–1935) присвячені хімії і технології скла. Введенням до складу скла оксидів металів він створив нові сорти стекл з цінними властивостями. Лійка для фільтрування з впаяною пористою скляною пластинкою названа його ім'ям. | <input type="checkbox"/> |
| 3 |  | Цей французький хімік (1817–1884) відомий не лише як експериментатор, але й як менеджер та популяризатор хімічної науки. Вперше одержав ціанурову кислоту. Круглodonна колба з відростком для перегонки при атмосферному тиску – його винахід. | <input type="checkbox"/> |
| 4 |  | Основна галузь досліджень цього німецького хіміка (1860–1917) – ензимологія; за свої дослідження йому було присуджено Нобелівську премію. Фарфорова лійка з фарфоровою сіткою для фільтрування при зниженому тиску – його винахід. | <input type="checkbox"/> |
| 5 |  | Цей німецький хімік (1803–1873) відкрив ізомерію фульminatів і ціанатів, класифікував кислоти за основністю, вперше висунув теорію каталізу. Винайшов прилад для охолодження і конденсації пари рідини, яка переганяється. | <input type="checkbox"/> |
| 6 |  | Цей голландський хімік і аптекар (1808–1864) не вів наукових досліджень і не зробив великих відкриттів. Він відомий тим, що заснував фірму з виробництва наукових приладів. Випущений у 1853 році апарат для одержання газів отримав ім'я засновника фірми. | <input type="checkbox"/> |

7		Відкриття рубідію і цезію, синтез ціаніду калію – заслуги саме цього німецького хіміка (1811–1899). Один з розробників теорії і практики спектрального аналізу. Створений ним газовий пальник можна зустріти практично в будь-якій лабораторії.	<input type="checkbox"/>
8		Роботи цього англійського хіміка (1842–1923) присвячені вивченню процесів при наднизьких температурах, вперше одержав рідкий і твердий водень. Сконструював посудину з подвійними стінками для підтримки низьких температур і зберігання зріджених газів.	<input type="checkbox"/>
9		Кріоскопічний метод визначення молекулярної маси розчинених речовин – один з напрямків робіт цього німецького хіміка (1853–1923). Високоточний термометр змінного наповнення був створений ним саме для цього.	<input type="checkbox"/>
10		Товстостінна конічна колба для фільтрування під зниженим тиском – один з багатьох винаходів цього німецького хіміка.	<input type="checkbox"/>
11		Роботи цього німецького хіміка (1806–1879) належать до аналітичної хімії. Написав книгу з титриметричного методу аналізу, запровадив поняття нормальності розчину. Сконструював бюретку, затискач, ваги і піпетку фіксованого об'єму. Подвійний сульфат феруму-амонію також носить його ім'я.	<input type="checkbox"/>
12		Один з вищезгаданих хіміків є також винахідником найбільш поширеного типу лабораторного штативу – металевий стрижень на підставці.	<input type="checkbox"/>

13		<p>Цей німецький хімік і фізіолог (1843–1897) просто оприлюднив у часописі конструкцію нової склянки для промивання газів. Хіміки всього світу визнали її настільки зручною, що дали їй ім'я її автора. Під такою назвою вона увійшла до всіх довідників, підручників і каталогів.</p> <p><i>Склянка Дрекселя</i> <input type="checkbox"/></p>
14		<p>Органічна хімія та лісохімія – основна галузь робіт цього російського радянського хіміка (1861–1941). Розробив 28 марок хімічного скла. Запропонував новий тип склянки для промивання і висушування газів рідкими і твердими речовинами.</p> <p><i>Склянка Тищенка</i> <input type="checkbox"/></p>

📖 Задача 2. Екологія Дніпра

Дніпро, найбільша річка України, є основним джерелом водопостачання великих промислових центрів країни. Еколого-санітарний стан вод Дніпра викликає тривогу. Так, у 2009 році загальний об'єм стічних вод, злитих у басейн Дніпра, склав 1852 млн м³. Маса речовин та елементів, що надійшли до водойм Дніпра: 285 тис. тонн сульфатів, 467 тис. тонн хлоридів, 5,1 тис. тонн амонійного нітрогену, 34,2 тис. тонн нітратів, 919 тонн феруму, 20,1 тонн купруму.

1. Наведіть не менше двох причин забруднення басейну Дніпра.
2. Якими є концентрації відповідних частинок (у моль/л та мг/мл) у стічних водах, що потрапили до басейну Дніпра?
3. Знайдіть сумарну молярну концентрацію однозарядних катіонів у цих водах, якщо відомо, що сумарна концентрація іонів кальцію та магнію в Дніпрі становить $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ферум знаходиться у вигляді Fe^{3+} , а купрум – Cu^{2+} .
4. Яка загальна маса нітрогену потрапила до Дніпра у 2009 році?
5. В якому масовому співвідношенні потрібно злити розчини хлориду калію з масовою часткою 10% та сульфату натрію з масовою часткою 12%, щоб мольне співвідношення хлориду до сульфату в отриманому розчині було таким же, як і у стічних водах?

Розв'язок

1. Основними забруднювачами басейну Дніпра є промислові підприємства чорної та кольорової металургії, атомні електростанції, сільськогосподарські підприємства.

2. $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л або 0,154 мг/мл,
 $c(\text{Cl}^-) = 7,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л або 0,252 мг/мл,
 $c(\text{N з NH}_4^+) = 1,97 \cdot 10^{-4}$ моль/л або $2,75 \cdot 10^{-3}$ мг/мл,
 $c(\text{NO}_3^-) = 2,98 \cdot 10^{-4}$ моль/л або 0,0185 мг/мл,

$$c(\text{Fe}) = 8,88 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л або } 4,96 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл,}$$

$$c(\text{Cu}) = 1,71 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л або } 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл.}$$

3. Знайти сумарну концентрацію однозарядних катіонів $[\text{A}^+]$ можна з умови електронейтральності розчину:

$$[\text{A}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Cu}^{2+}] = [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-],$$

звідки $[\text{A}^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$

$$4. \quad m(\text{N}) = m_{\text{N}}(\text{NH}_4^+) + w_{\text{N}}(\text{NO}_3^-) \cdot m_{\text{N}}(\text{NO}_3^-) = (5,1 + 34,2 \cdot 14 / 62) \cdot 10^3 = 12,8 \cdot 10^3 \text{ (т).}$$

$$5. \quad \text{У стічних водах мольне співвідношення } n(\text{Cl}^-) : n(\text{SO}_4^{2-}) = 4,44.$$

У x г розчину хлориду міститься $0,1x$ г KCl , або $1,342 \cdot 10^{-3}x$ моль KCl .

У z г розчину сульфату міститься $0,12z$ г Na_2SO_4 , або $8,45 \cdot 10^{-4}z$ моль Na_2SO_4 .

Відношення $x : z = 2,8$.

📖 Задача 3. Розділай

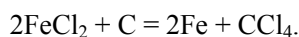
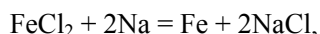
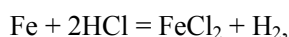
Запропонуйте найпростіші способи розділення таких сумішей на індивідуальні компоненти:

1. Розчин натрій хлориду у воді.
2. Розчин вуглекислого газу у воді.
3. Суміш порошків срібла та натрій хлориду.
4. Суміш порошків заліза та срібла.
5. Сплав заліза та срібла.
6. Суміш азоту та вуглекислого газу.

Наведіть рівняння використаних вами хімічних реакцій.

Відповіді

1. Відгонка розчинника.
2. Кип'ятіння суміші.
3. Обробка водою з подальшим фільтруванням та випаровуванням фільтрату.
4. Магнітна сепарація.
5. Обробка хлоридною кислотою, фільтрування срібла, випаровування фільтрату. Далі ферум хлорид можна відновити активними металами чи коксом:



6. Охолодження нижче -78°C . За цієї температури вуглекислий газ твердне, азот залишається газоподібним.

📖 Задача 4. Дорожчий за золото

Вперше сріблястий метал X добули в 1825 р. взаємодією його хлориду з металічним калієм. В ті часи його вартість була значно вищою за вартість золота. Але з часом, завдяки розробці більш економічних методів отримання, він знайшов широке використання у промисловості та побуті.

Взаємодія 13,35 г хлориду XCl_3 з калієм приводить до утворення 2,35 г X (вихід речовини X складає 87 %).

1. Визначте метал X та його хлорид. Як у виробництві називається описаний вище процес? Які ще метали можна добути за аналогічними реакціями? Наведіть три приклади.

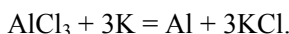
2. Яким методом добувають X в наш час?

Метал X за звичайних умов є досить стійким, але в деяких випадках його хімічна активність значно змінюється. Так, нагрівання пластинки X аж до температури плавлення на повітрі не призводить до його згоряння, але якщо її поверхню обробити ртуттю, через деякий час на вологому повітрі вона перетвориться на дрібний порошок сірого кольору. Така ж сама пластинка швидко розчиняється в водному розчині хлоридної кислоти, однак якщо перед цим її витримати деякий час в концентрованій нітратній кислоті, вона перестає взаємодіяти з хлоридною.

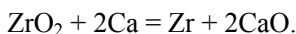
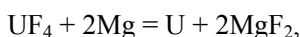
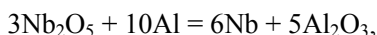
3. Поясніть, завдяки чому відбувається різка зміна реакційної здатності X у наведених прикладах. Наведіть рівняння реакцій, про які йдеться в умові задачі.

Розв'язок

1. Метал X – алюміній, хлорид – $AlCl_3$:

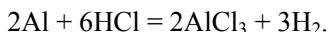
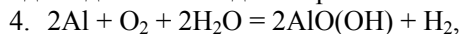


Процес добування одних металів відновленням іншими з їх солей або оксидів називається металотермією:



2. Алюміній у промисловості добувають електролізом розчину Al_2O_3 в розтопленому кріоліті Na_3AlF_6 .

3. Поверхня металічного алюмінію вкрита тонким шаром оксидної плівки, яка запобігає його спонтанному окисненню під дією кисню повітря. Ртуть, утворюючи амальгаму з алюмінієм, руйнує цю плівку на поверхні алюмінію, що приводить до його швидкої корозії:



Концентрована нітратна кислота, навпаки, збільшує товщину оксидної плівки (пасивація) та робить її щільнішою, що робить пластинку стійкішою до розведених розчинів кислот.

📖 Задача 5. Тенісний м'яч

Для того щоб тенісний м'яч добре відскакував від корту (тенісного майданчика), необхідно, щоб тиск усередині м'яча дещо перевищував нормальний. Для цього перед тим, як склеювати дві напівсфери м'яча, змащені клеєм, в них кладуть таблетку двох солей. Склеєні резинові половинки м'яча вміщують у форму

та нагрівають. У результаті в ньому проходить реакція з виділенням газу, який і дає надлишковий тиск.

Для одного м'яча з внутрішнім діаметром 64,4 мм використовують таблетку, яка містить 0,0535 г солі **A** та 0,069 г солі **B** (еквімолярна суміш). У результаті повного проходження реакції утворюється газ **B**, який збільшує тиск в м'ячі до 1,2 атм (н.у.). Густина газової суміші в м'ячі за воднем 14,42. Сіль **A** при нагріванні також утворює лише газову фазу, густина якої за воднем дорівнює 13,375, а сіль **B** забарвлює полум'я в жовтий колір.

1. Визначте якісний та кількісний (у мольних частках) склад газової суміші в м'ячі, припускаючи, що повітря містить лише два компоненти і об'ємна частка кисню складає 20%.

2. Визначте компоненти таблетки та напишіть рівняння реакції, що проходить при її нагріванні.

3. Чому в професійних тенісних змаганнях тенісні м'ячі замінюють кожні 20-30 хв. на нові, не дивлячись на те, що вони є цілими?

Розв'язок

1. Визначимо газ **B**. Цей газ дає внесок 0,2 атм у загальний тиск, а тиск повітря в м'ячі – 1 атм. Позначимо молярну масу газу **B** x г/моль. Маємо рівняння $x \cdot \frac{0,2}{1,2} + 29 \cdot \frac{1}{1,2} = 14,42$, звідки $x = 28$ (г/моль).

Отже, газ – N_2 або CO , але CO не утворюється при взаємодії двох солей. Таким чином, газ **B** – це азот N_2 . Парціальний тиск кисню в м'ячі 0,2 атм, об'ємна частка $\varphi_{O_2} = 1/6$ а $\varphi_{N_2} = 5/6$.

2. Сіль **A** утворює при нагріванні газову фазу, середня молярна маса якої складає $13,375 \cdot 2 = 26,75$ (г/моль). Оскільки число не ціле, утворюється не індивідуальний газ, а суміш декількох газів (скоріше двох), причому молярна маса одного з газів менша за 26,75 г/моль. Знаючи, що при нагріванні таблетки утворюється N_2 , можна припустити, що **A** – сіль амонію. При її розкладі можливе виділення NH_3 . У цьому випадку інший газ має молярну масу 36,5 г/моль (за умови, що аніон солі однозарядний). Таким чином, другий газ – HCl . Перевірка того, що **A** – амонійна сіль з двозарядним чи тризарядним аніоном, не дає прийнятних варіантів. Отже, сіль **A** – NH_4Cl . Кількості речовини

$$n(A) = n(B) = \frac{0,0535}{53,5} = 0,001 \text{ (моль)},$$

звідки молярна маса $M(B) = \frac{0,069}{0,001} = 69$ (г/моль).

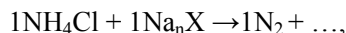
Визначимо кількість речовини азоту.

$$V_{\text{м'яч}} = (4/3) \cdot \pi \cdot r^3 = 0,13985 \text{ л},$$

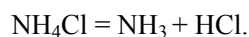
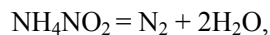
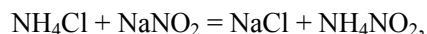
$$V(N_2) = 0,13985 \cdot \frac{0,2}{1,2} = 0,02331 \text{ (л)}, \text{ звідки}$$

$$n(N_2) = \frac{V(N_2)}{V_M} = \frac{0,02331}{22,4} = 0,00104 \text{ (моль)}.$$

Дивлячись на рівняння реакції



можна зробити висновок, що до аніона солі Б входить один атом нітрогену. Тоді на інші, окрім Na та N, елементи у складі Б залишається $(69 - n \cdot 23 - 14)$ г/моль. При $n = 1$ молярна маса $M(\text{Б}) = 32$ г/моль (два атоми оксигену), при $n > 1$ розв'язків немає. Отже, сіль **Б** – NaNO_2 .



3. Це пов'язано з тим, що газ може потроху дифундувати крізь резину. Внаслідок цього тиск у м'ячі зменшується, що погіршує його ігрові якості. На змаганнях сила ударів тенісистів ракеткою по м'ячу дуже велика, і дифузія пришвидшується.

Задача 6. Газові розрахунки

До газової суміші, що складається з карбон(II) оксиду та етилену (C_2H_4), додали 50 мл деякого газу **X** і певну кількість азоту. Кінцевий об'єм суміші склав 600 мл, а її густина за воднем – 13. Гази між собою не реагують. Експеримент виконано за н.у.

1. Яку масу має газова суміш?
2. Визначте формулу невідомого газу.
3. Де вперше було відкрито **X**?

Розв'язок

1. Середня молярна маса суміші $M_{\text{суміш}} = 26$ г/моль. Маса суміші дорівнює

$$m_{\text{суміш}} = (0,6 \cdot 26) / 22,4 = 0,7 \text{ (г)}.$$

2. Відповісти на друге питання нібито неможливо, адже ми не знаємо об'ємів азоту, етилену та CO і молярну масу газу **X**, тобто є 4 невідомі і лише 2 рівняння, які їх зв'язують.

Але молярні маси газів однакові: $M(\text{CO}) = M(\text{C}_2\text{H}_4) = M(\text{N}_2) = 28$ г/моль.

$$\begin{aligned} M_{\text{суміш}} &= \varphi(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}) + \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) + \varphi(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) + \varphi(\text{X}) \cdot M(\text{X}) = \\ &= [\varphi(\text{CO}) + \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) + \varphi(\text{N}_2)] \cdot 28 + \varphi(\text{X}) \cdot M(\text{X}), \end{aligned}$$

де φ – об'ємні частки газів.

$$\text{За умовою задачі, } \varphi(\text{X}) = \frac{0,05}{0,6} = \frac{1}{12}, \text{ звідки}$$

$$\varphi(\text{CO}) + \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) + \varphi(\text{N}_2) = 1 - \frac{1}{12} = \frac{11}{12}. \text{ Тепер легко знайти, що } M(\text{X}) = 4 \text{ г/моль.}$$

Таку молярну масу має гелій.

3. Гелій вперше було відкрито на Сонці за допомогою спектральних методів.

📖 Задача 7. Хмарне небо

Переохолоджені хмари, з яких не йдуть ані дощ, ані сніг, складаються з дрібнесеньких крапельок води, яка, за останніми спостереженнями, має аномально високу густину – 2 г/см^3 . Снігопад з таких хмар можна викликати штучно, розкидаючи з літака гранули сухого льоду. На обробку 1 км^3 повітря в хмарі при температурі -5°C та тиску 720 мм рт. ст. витрачається 2 кг сухого льоду.

1. Скільки молекул води містить крапелька переохолодженої водяної пари діаметром 5 мкм ?
2. Які явища викликають штучний снігопад – фізичні чи хімічні?
3. З якої речовини складається сухий лід? На яку величину зміниться об'ємна частка цієї речовини в повітрі, коли гранули зникнуть?
4. Наскільки екобезпечним є такий спосіб викликання снігопаду?
5. Які фізичні й хімічні процеси відбуватимуться, якщо гранулу сухого льоду кинути в склянку з водою за кімнатної температури? Запишіть відповідні рівняння реакцій.

Розв'язок

1. Об'єм сферичної крапельки переохолодженої водяної пари діаметром

$$d = 5 \text{ мкм} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см} \text{ складає } V = \pi \cdot d^3 / 6 = 3,14 \cdot 5^3 \cdot (10^{-4} \text{ см})^3 / 6 = 6,54 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3;$$

$$\text{маса крапельки } m_k = 2 \text{ г/см}^3 \cdot 6,54 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 = 1,31 \cdot 10^{-10} \text{ г};$$

кількість речовини води в крапельці

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,31 \cdot 10^{-10} \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 7,28 \cdot 10^{-12} \text{ моль}.$$

Кількість молекул води в крапельці

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 7,28 \cdot 10^{-12} = 4,38 \cdot 10^{12}.$$

2. Штучний снігопад викликають фізичні явища: різке зниження температури поблизу гранули сухого льоду та, як наслідок, замерзання переохолодженої води; ріст кристалів льоду; сублімація сухого льоду (перехід з твердого стану в газоподібний).

3. Сухий лід – CO_2 . Його одержують зі зрідженого CO_2 пресуванням при високому тиску. За умов, близьких до нормальних, сублімується (переходить з твердого стану до газуватого, оминаючи рідкий). Кількість речовини CO_2 в 2 кг сухого льоду:

$$n(\text{CO}_2) = 2000 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 45,5 \text{ моль}.$$

Об'єм CO_2 після сублімації $V = n(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T / P = 1,06 \text{ (м}^3\text{)}$, об'ємна частка CO_2 збільшилась на величину $1,06 \text{ м}^3 / 1 \cdot 10^9 \text{ м}^3 = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ (} 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ \%)}$.

4. З точки зору забруднення повітря метод безпечний, оскільки CO_2 не є токсичним, а його вміст в атмосфері практично не зростає.

5. Фізичні процеси: охолодження; сублімація CO_2 ; утворення «туману».

Фізико-хімічний процес: розчинення газу CO_2 у воді.

Хімічні процеси: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$; $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$.

📖 Задача 8. Галогени

В таблиці наведено деякі параметри галогенів:

Елемент (E)	F	Cl	Br	I
Електронегативність	4,1	2,9	2,8	2,2
E_{E-E}^{3B} , кДж/моль	158	242	193	151

1. Поясніть порядок зміни електронегативності та енергії зв'язку в молекулах E_2 . Чому флуор, найбільш електронегативний з них, утворює молекулу, стійкість якої така сама, як і молекули йоду?

Більшість фторидів молекулярної будови є дуже агресивними флуоруючими реагентами, які також бурхливо реагують з водою. В той же час, деякі фториди молекулярної будови в цих реакціях є дуже інертними.

2. Наведіть просторову будову молекул таких фторидів: BeF_2 , BF_3 , PF_5 , CF_4 , SiF_4 , SF_4 , SF_6 . Вкажіть тип гібридизації центральних атомів у молекулах.

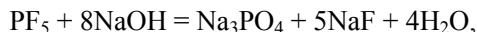
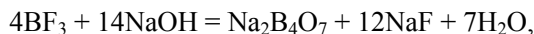
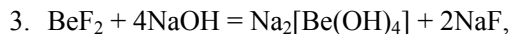
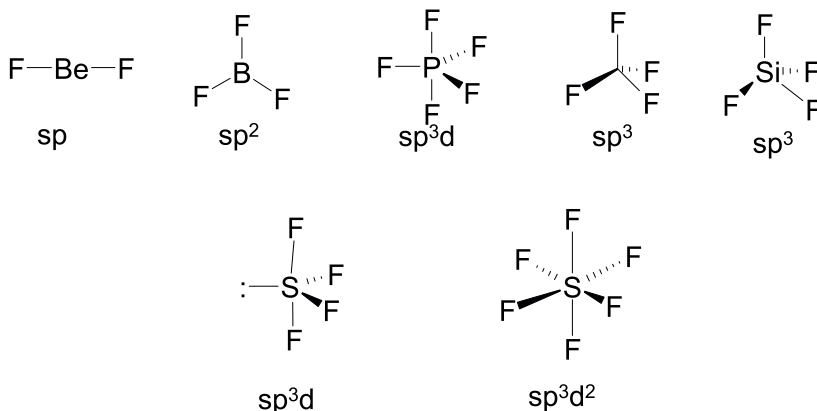
3. Як реагують ці сполуки з розведеними розчинами лугів?

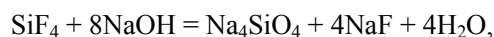
4. Які фториди молекулярної будови і чому є інертними по відношенню до гідролітичного розщеплення?

Розв'язок

1. Зменшення електронегативності в ряду $F-Cl-Br-I$ пов'язано, в першу чергу, зі зростанням ковалентних радіусів відповідних атомів.

2. Малу стійкість молекули фтору можна пояснити, наприклад, малим валентним радіусом атомів флуору та, внаслідок цього, сильним відштовхуванням вільних електронних пар валентного рівня. Можна також згадати про відсутність d-орбіталей на другому енергетичному рівні.





4. У симетричних молекулах CF_4 та SF_6 центральні атоми добре екрановані атомами флуору від взаємодії з гідроксид-іоном. Крім того, в атомі карбону відсутні d-орбіталі, які б полегшували початок реакції цієї молекули з іонами OH^- .

Задача 9. Анортит

Мінерал анортит з групи польових шпатів містить Ca (масова частка 14,4%), O (масова частка 46,0%), а також Al та Si. Однак знайдено, що деяка кількість пар іонів ($\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) в кристалічній ґратці анортиту здатна заміщуватися на пари ($\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$) без суттєвої зміни параметрів кристалічної ґратки (один з типів ізоморфного заміщення).

1. Виведіть найпростішу (емпіричну) формулу мінералу анортиту.

2. Виведіть формулу зразка мінералу лабрадору, який утворився при рівномірному заміщенні частини іонів ($\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) в ґратці анортиту на ($\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$). Масова частка Ca в лабрадорі складає 8,28%.

3. Наведіть рівняння реакцій взаємодії анортиту з гарячими концентрованими розчинами H_2SO_4 , HF та NaOH.

При розрахунках використовуйте атомні маси елементів з одним знаком після коми.

Розв'язок

1. Анортит:	+2	+3	+4	-2	
	Ca,	Al,	Si,	O	
	14,4 г	x г	(39,6 - x) г	46,0 г	в 100 г

Умова електронейтральності:

$$\frac{2 \cdot 14,4}{40,1} + \frac{3 \cdot x}{27,0} + \frac{4 \cdot (39,6 - x)}{28,1} - \frac{2 \cdot 46,0}{16,0} = 0,$$

звідки $x = 19,37 \approx 19,4$ (г).

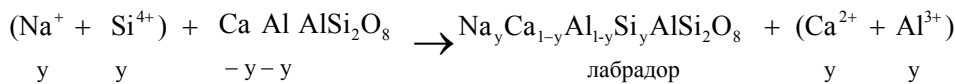
Відношення кількостей речовини елементів в анортиті

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Al}) : n(\text{Si}) : n(\text{O}) = \frac{14,1}{40,1} = \frac{19,4}{27,0} = \frac{20,2}{28,1} = \frac{46,0}{16,0} =$$

$$= 0,359 : 0,719 : 0,719 : 2,875 \approx 1 : 2 : 2 : 8.$$

Найпростіша (емпірична) формула анортиту – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

2. Схема ізоморфного заміщення йонів в анортиті:

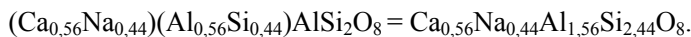


Масова частка Ca в зразку лабрадору

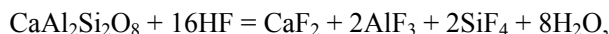
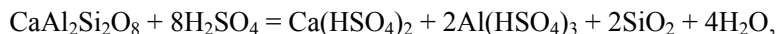
$$w(\text{Ca}) = \frac{40,1 \cdot (1 - y)}{23,0 \cdot y + 40,1 \cdot (1 - y) + 27,0 \cdot (1 - y) + 28,1 \cdot y + 211,2} = 0,0828,$$

звідки $y = 0,440$.

Формула зразка лабрадору:



3. Рівняння реакцій:



📖 Задача 10. Чи можливі такі взаємодії?

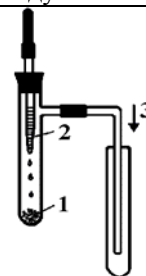
Чи можливі такі хімічні взаємодії (в кожному випадку наведіть приклад відповідної хімічної реакції)?

1. Метал + сіль цього ж металу.
2. Кислота + інша кислота.
3. Сіль + сіль, при взаємодії утворюється кислота.
4. При додаванні розчину нітратної кислоти до розчину солі утворюється осад, який у надлишку кислоти не розчиняється.
5. При додаванні розчину нітратної кислоти до розчину солі утворюється осад, який у надлишку кислоти розчиняється.
6. Утворення солі при взаємодії солі та несолетворного оксиду.

7. Одержання:

а) забарвленого газу (3) методом витіснення повітря, якщо до речовини 1 (тверда за звичайних умов) додають водний розчин речовини 2;

б) безбарвного газу (3) методом витіснення повітря, якщо до речовини 1 (тверда за звичайних умов) додають водний розчин речовини 2.

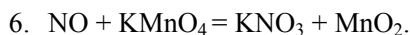


8. Газ + газ = немає газуватих продуктів реакції за звичайних умов.

Розв'язок

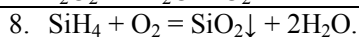
Можливі відповіді:

1. $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$.
2. $\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = 4\text{SO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{CuCl}_2 + \text{KHS} = \text{CuS}\downarrow + \text{HCl} + \text{KCl}$.
4. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$.
5. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.



7.

а) 1 калій перманганат	2. гідроген хлорид	3. хлор
$2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$		
б) 1 гідроген пероксид	2. манган(IV) оксид	3. кисень
$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$		



📖 Задача 11. Ільменіт

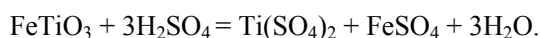
Ільменіт – метатитанат феруму, мінерал бурого або буро-чорного кольору, є одним із основних мінералів титану. В Україні родовища ільменіту знайдено в Дніпровсько-Донецькій та Причорноморській впадинах. Промислова обробка ільменіту починається з взаємодії з концентрованою сірчаною кислотою при 180–200°C. Ферум(II) сульфат відокремлюють кристалізацією при охолодженні з водного розчину у виді так званого залізного купоросу, що на 45,3% (за масою) складається з води.

1. Визначте формулу ільменіту, якщо відомо, що він складається лише з кисню, феруму та титану, причому масова частка титану практично така ж, як масова частка кисню, а мольні частки титану і феруму збігаються.

2. Наведіть рівняння реакції взаємодії ільменіту з сірчаною кислотою.

3. Виконавши розрахунки, визначте формулу залізного купоросу. До якого класу хімічних сполук він належить?

Відповіді



📖 Задача 12. Термоядерний синтез

Альберт Ейнштейн відкрив фундаментальний закон взаємоперетворення енергії та матерії. Так, при «зникненні» 1 атомної одиниці маси (а.о.м.) виділяється 931 МеВ енергії. На практиці це проявляється у вигляді величезного енергетичного ефекту при утворенні ядер атомів з нуклонів. Цей енергетичний ефект є основним джерелом енергії зірок, в надрах яких, завдяки величезним тиску та температурі, відбуваються термоядерні реакції – взаємодії протонів з нейтронами з утворенням ядер

Для довідки

$$m_p = 1,0073 \text{ а.о.м.}$$

$$m_n = 1,0087 \text{ а.о.м.}$$

$$m_e = 5,4858 \cdot 10^{-4} \text{ а.о.м.}$$

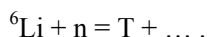
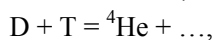
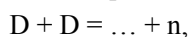
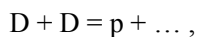
$$m(^4\text{He}) = 4,0026 \text{ а.о.м.}$$

$$m(^2\text{H}) = 2,0141 \text{ а.о.м.}$$

$$m(^{59}\text{Co}) = 58,9332 \text{ а.о.м.}$$

$$m(^{209}\text{Bi}) = 208,98037 \text{ а.о.м.}$$

гелію та інших легких елементів. У земних умовах термоядерну реакцію вперше було реалізовано під час вибуху термоядерних зарядів. Основні процеси, які при цьому відбуваються, можна описати такими рівняннями:

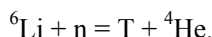
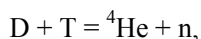
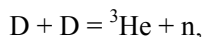
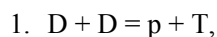


1. Закінчіть рівняння реакцій термоядерного синтезу.
2. Чому маса ядра атома не дорівнює сумі мас всіх протонів та нейтронів, з яких воно складається? Обчисліть різницю між цими масами (дефект маси) для ядра ${}^{209}\text{Bi}$ та енергію зв'язку цього ядра (енергію, яка виділяється при утворенні одного ядра атома з вільних нуклонів).

Однією з найважливіших характеристик ядра є питома енергія зв'язку – відношення енергії зв'язку ядра ($E_{зв}$) до кількості нуклонів (A).

3. Розрахуйте $E_{зв}/A$ для ядер ${}^4\text{He}$, ${}^{59}\text{Co}$ та ${}^{209}\text{Bi}$.
4. Обчисліть енергію (MeV), що виділиться при утворенні одного ядра ${}^4\text{He}$ в ході гіпотетичної реакції $D + D = {}^4\text{He}$.
5. Величезні енергетичні ефекти ядерних реакцій свідчать про те, що сили, які зв'язують нуклони в ядрі, є дуже великими. Чому ж тоді ядра всіх хімічних елементів не злилися між собою в одне гігантське ядро?

Розв'язок



2. Причиною є перетворення маси в енергію, що виділяється при утворенні ядра з нуклонів.

Дефект маси

$$\Delta m = Z \cdot (m_p + m_e) + (A - Z) \cdot m_n - m_{\text{нуклід}},$$

$$\Delta m({}^{209}\text{Bi}) = 83 \cdot (1,0073 + 5,4858 \cdot 10^{-4}) + 126 \cdot 1,0087 - 208,98037 = 1,76726 \text{ (а.о.м.)},$$

$$E_{зв} = 1,76726 \cdot 931 = 1645,32 \text{ (MeV)}.$$

3. Знайдемо дефекти мас.

$$\Delta m({}^4\text{He}) = 2 \cdot (1,0073 + 5,4858 \cdot 10^{-4}) + 2 \cdot 1,0087 - 4,0026 = 0,03050 \text{ (а.о.м.)},$$

$$\Delta m({}^{59}\text{Co}) = 27 \cdot (1,0073 + 5,4858 \cdot 10^{-4}) + 32 \cdot 1,0087 - 58,9332 = 0,55711 \text{ (а.о.м.)}.$$

Знайдемо питому енергію зв'язку ядер.

$$E_{зв}/A({}^4\text{He}) = 0,03050 \cdot 931 / 4 = 7,10 \text{ (MeV/нуклон)},$$

$$E_{зв}/A({}^{59}\text{Co}) = 0,55711 \cdot 931 / 59 = 8,79 \text{ (MeV/нуклон)},$$

$$E_{зв}/A({}^{209}\text{Bi}) = 1,76726 \cdot 931 / 209 = 7,87 \text{ (MeV/нуклон)}.$$

4. Знайдемо енергії зв'язку для ядер ${}^4\text{He}$ та дейтерію D:

$$\Delta m(\text{D}) = 1,0073 + 5,4858 \cdot 10^{-4} + 1,0087 - 2,0141 = 0,00245 \text{ (а.о.м.)},$$

$$E_{\text{зв}}(\text{D}) = 0,00245 \cdot 931 = 2,28 \text{ (MeV)},$$

$$E_{\text{зв}}({}^4\text{He}) = 0,03050 \cdot 931 = 28,40 \text{ (MeV)}.$$

Таким чином, при утворенні ${}^4\text{He}$ з дейтерію виділяється $28,40 - 2 \cdot 2,28 = 23,8$ (MeV) енергії.

5. Гігантське ядро не утворилося тому, що в ядрах, окрім сил притягання, діють електростатичні сили відштовхування між протонами. Зі збільшенням кількості протонів це відштовхування збільшується, призводячи до руйнування ядра – радіоактивного розпаду.

9 КЛАС

📖 Задача 1. Лужні метали

Лужні метали (**M**) дуже активно реагують з низкою простих речовин Y_n , утворюючи, переважно, єдиний продукт взаємодії (M_aY_b), який дуже легко реагує з водою, утворюючи розчин індивідуальної сполуки **Z** та деякий газ **F**.

1. Запишіть рівняння реакції утворення M_aY_b з металу та простої речовини у загальному вигляді.

2. Наведіть приклади речовин, які б відповідали умові задачі. Запишіть рівняння відповідних реакцій.

3. Які прості речовини прореагували з 0,1000 г натрію, якщо утворилось:

а) 0,1087 г; б) 0,378 г; в) 0,145 г продукту реакції?

Запишіть рівняння відповідних реакцій.

Лужні метали мають властивість утворювати інтерметалічні сполуки (X_nZ_z , де **X** та **Z** – лужні метали). Деяку речовину **R**, що складається з натрію та калію, масою 1,00 г спалили у кисні. Маса утвореної суміші продуктів склала 1,92 г.

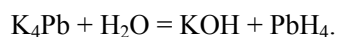
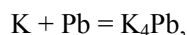
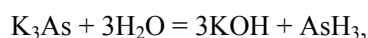
4. Яка формула **R**?

При розрахунках використовуйте атомні маси елементів з одним знаком після коми.

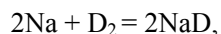
Розв'язок

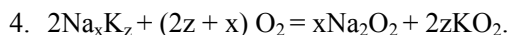
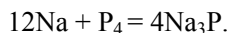
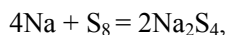
1. $(a \cdot n)\text{M} + b\text{Y}_n = n\text{M}_a\text{Y}_b.$

2. $12\text{K} + \text{As}_4 = 4\text{K}_3\text{As},$



3. а) D_2 , б) S_8 , в) P_4 .





Маса кисню, що вступив у реакцію, дорівнює $1,792 - 1 = 0,792$ (г), тому

$$\frac{1}{2 \cdot (22,99 + 39,1 \cdot z)} = \frac{0,792}{(2z + x) \cdot 32},$$

звідки $z = 2 \cdot x$, формула інтерметаліду NaK_2 .

📖 Задача 2. Корисне скло

Колись жив на світі бідний Хімік. Щоб заробити на життя, він вирішив виготовляти на продаж скляний посуд. Хімік взяв 190,08 г суміші трьох карбонатів (мольне відношення 1 : 2 : 1) та 345,6 г чистого піску, помістив їх у глиняний посуд та нагрів до високої температури. Під час проходження процесу скловаріння до Хіміка підійшла дружина і сказала: «Ти весь час сидиш у лабораторії! А який з цього прибуток? Ти навіть не можеш купити мені нову сукню! Я йду від тебе!» І кинула золоту обручку в глиняний посуд...

З утвореного скла (маса $m = 454,0$ г, густина $\rho = 4,00$ г/см³, не містить карбону) Хімік виробив посуд та продав його. Через деякий час до нього прийшли покупці з подякою та новим замовленням, адже цей посуд був дуже красивий. Зрозумівши причину цього явища, Хімік почав виробляти посуд за новою методикою. Невдовзі він розбагатів, дружина повернулася додому, і жили вони довго і щасливо.

1. Враховуючи, що золото в склі знаходиться в металічному стані, розрахуйте масу обручки, якщо в 1 мм³ утвореного скла знаходилось $7,54 \cdot 10^{16}$ атомів золота.

2. Скло складається з оксидів. Визначте ці оксиди та їхні мольні співвідношення в утвореному склі, якщо відомо, що вихідні компоненти повністю прореагували, один з карбонатів забарвлює полум'я в жовтий колір, а мольні співвідношення є цілими.

3. Завдяки низькій реакційній здатності золото здавна вважали благородним металом. Але в деякі хімічні перетворення золото все ж вступає. Напишіть реакцію розчинення золота в «царській водці» (суміші азотної і хлоридної кислот) та реакцію, що відбувається при сплавленні золота з нітратом натрію. В обох реакціях золото окиснюється до ступеня окиснення +3.

Розв'язок

$$1. \quad \text{Об'єм скла } V = \frac{m}{\rho} = \frac{454}{4} = 113,5 \text{ (см}^3\text{)} = 113,5 \cdot 10^3 \text{ (мм}^3\text{)}, \text{ маса золота}$$

$$m_{\text{Au}} = M_{\text{Au}} \cdot n_{\text{Au}} = M_{\text{Au}} \cdot \frac{N_{\text{Au}}}{N_A} = 196,97 \cdot \frac{113,5 \cdot 10^3 \cdot 7,54 \cdot 10^{16}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,8 \text{ (г)}.$$

2. Отже, маса скла без золота становить 451,2 г. Скло не містить карбону, тобто SiO_2 замінив увесь CO_2 . Скло є сумішшю оксидів трьох металів та SiO_2 . За

умовою маса SiO_2 складає 345,6 г, тоді маса оксидів металів $m_{\text{окси́ди}} = 451,2 - 345,6 = 105,6$ (г), а маса карбонатів – 190,08 г. Можна за законом еквівалентів знайти середню молярну масу еквівалентів металів (x):

$$\frac{190,08}{105,6} = \frac{x + 30}{x + 8},$$

звідки $x = 19,5$ (г/моль),

$$x = \frac{2a + b + c}{4}, \text{ де } a, b, c - \text{молярні маси еквівалентів металів,}$$

$$2a + b + c = 78 \text{ (г/моль).}$$

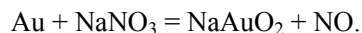
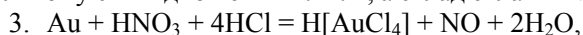
В початковій суміші знаходився натрій карбонат. Якщо припустити, що a – молярна маса еквівалентів натрію, то $b + c = 32$ г/моль, а якщо молярна маса еквівалентів натрію – це b , то $2a + c = 45$ г/моль.

Молярні маси еквівалентів (г/моль) можливих металів такі:

Li	7	Be	4,5	Al	9
Na	23	Mg	12	Ga	23,3
K	39	Ca	20		

Єдина можлива пара – кальцій та магній, сума молярних мас еквівалентів яких складає 32 г/моль. Для суми 45 г/моль жодного розв'язку не існує.

Отже, до суміші входили натрій карбонат, магній карбонат, кальцій карбонат у мольному співвідношенні 2 : 1 : 1, а склад скла – $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 12\text{SiO}_2$.



Задача 3. Мінерал

Деякий мінерал **М** складається з трьох елементів: натрію, флуору і металу **X**, що має в мінералі ступінь окиснення +3, причому масова частка флуору $w(\text{F}) = 54,3\%$. Мінерал є важливим для добування металу **X**. Оскільки родовища мінералу **М** зустрічаються дуже рідко, його добувають штучно: взаємодією гідроксиду металу **X** (сполука **A**) з надлишком плавикової (фторидної) кислоти отримують розчин кислоти **B**, при нейтралізації якого содою випадає осад **M**.

Якщо сполуку **A** нагрівати, то утворюються бінарні сполуки **C** та **D** (масова частка водню $w(\text{H}) = 11,11\%$). При дії на сполуку **C** при температурі 450°C бінарною флуоровмісною сполукою **F** (масова частка флуору $w(\text{F}) = 84,06\%$) утворюються малорозчинна у воді бінарна сіль **E** та тернарний газ **G** (густина за гелієм за вказаної температури дорівнює 34,5, а з підвищенням температури знижується). Якщо сполуку **E** сплавляти з фторидом натрію у певному мольному співвідношенні, то утворюється **M**.

1. Розшифруйте всі сполуки, позначені літерами.
2. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.
3. У якому мольному співвідношенні треба сплавляти сполуку **E** з натрій фторидом для того, щоб отримати **M**?
4. Яку роль виконує мінерал **M** у добуванні металу **X**?

5. Мінерал **М** плавиться при 1012°C і є електролітом. Запишіть рівняння основних процесів, що відбуваються в розплаві **М**.

6. Зобразьте просторову будову аніона кислоти **В**, молекул **F** та **G** (остання є циклічною).

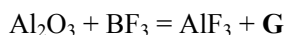
7. Поясніть, чому з підвищенням температури густина за гелієм газу **G** зменшується.

Розв'язок

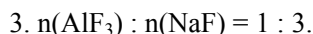
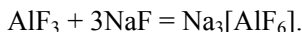
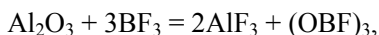
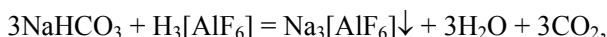
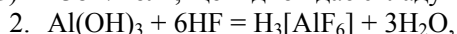
1. За масовою часткою водню знаходимо, що сполука **D** – H_2O , за масовою часткою фтору в сполуці **F** з'ясуємо, що **F** – це BF_3 . Сполука **A** – нерозчинний гідроксид металу **X**. При розкладі **A** утворюються вода та оксид **X** (сполука **C**). Оскільки **M** містить **Na**, **F**, **X** та утворюється з NaF та **E**, то можна зробити висновок, що **E** – це фторид **X** (XF_3). Катіони тривалентних металів (до яких належить і **X**) утворюють з іонами F^- аніони складу XF_4^- , XF_5^{2-} та XF_6^{3-} , тобто мінерал **M** має формулу $\text{Na}_a[\text{XF}_{(a+3)}]$, де $a = 1, 2$ або 3 . За масовою часткою фтору розраховуємо можливі молярні маси: $M(\text{NaXF}_4) = 139$ г/моль, що відповідає **X** = **Ca** (але кальцій не є тривалентним металом); $M(\text{Na}_2\text{XF}_5) = 175$ г/моль, що відповідає **X** = **S** або **Cl** (але сульфур та хлор не є металами); $M(\text{Na}_3\text{XF}_6) = 210$ г/моль, що відповідає **X** = **Al**.

Отже, **A** – $\text{Al}(\text{OH})_3$, **B** – $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$, **C** – Al_2O_3 , **D** – H_2O , **E** – AlF_3 , **F** – BF_3 , **M** – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (криоліт).

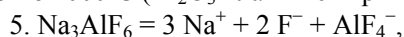
Відповідно до умови задачі, за реакцією



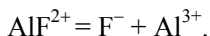
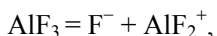
утворюється сполука **G**, що містить бор, кисень та флуор. Її молярна маса $M(\text{G}) \approx 138$ г/моль, що відповідає складу **G** = $(\text{OBF})_3$.



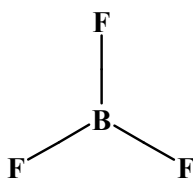
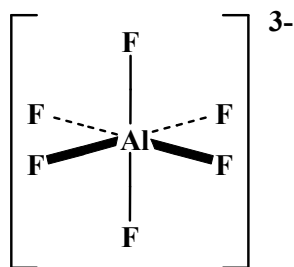
4. Алюміній добувають електролізом розчину Al_2O_3 в криоліті при температурі близько 1000°C (Al_2O_3 плавиться при $\sim 2000^{\circ}\text{C}$).



також частково відбувається подальша дисоціація іона AlF_4^- :



6. Аніон AlF_6^- має форму октаедра, молекула BF_3 плоска трикутна:



7. З підвищенням температури оксофторид бору $(\text{OBF})_3$ дисоціює з утворенням мономера.

📖 Задача 4. Хімічний чайнворд

1. Назви мінералів мають закінчення «...ит» чи «...іт». Знайдіть назви мінералів у «хімічному чайнворді» (в дужках вказана кількість літер у назві мінералу, клітинки мають бути використані лише одноразово).

Мінерали: мангану оксид (9), феруму карбонат (7), мідний колчедан (11), червоний залізняк (7), слюда алюмінієва (8), барію сульфат (5), залізний колчедан (5), магнію хлорид (7), залізна окалина (8).

г	е	т	і	п	ь	л
а	м	и	р	о	к	а
т	и	т	м	т	и	х
м	у	с	а	е	т	б
в	о	к	г	н	ш	і
і	п	і	р	б	о	ф
т	ю	л	о	а	р	і
и	з	р	и	т	и	т
т	б	е	т	о	т	и
с	и	д	р	п	і	р

2. Наведіть формули даних мінералів та розрахуйте масові частки всіх металів у кожному мінералі.

3. З літер, що залишаться, складіть назву хімічного елемента та вкажіть мінерали (не більше трьох), в яких він зустрічається у природі.

Розв'язок

г	е	т	і	п	ь	л
а	м	и	р	о	к	а
т	и	т	м	т	и	х
м	у	с	а	е	т	б
в	о	к	г	н	ш	і
і	П	І	Р	б	о	ф
т	Ю	Л	О	а	р	і
И	З	р	и	т	ц	т
Т	Б	е	т	О	т	и
с	и	д	Р	ц	і	р

Мангану оксид – піролюзит; MnO_2 , масова частка $w(Mn) = 63,2\%$.

Феруму карбонат – сидерит; $FeCO_3$, $w(Fe) = 48,2\%$.

Мідний колчедан – халькопірит; $CuFeS_2$, $w(Cu) = 34,6\%$, $w(Fe) = 30,43\%$.

Червоний залізняк – гематит; Fe_2O_3 , $w(Fe) = 69,9\%$.

Слюда алюмінієва – мусковіт; $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, $w(K) = 9,8\%$, $w(Al) = 20,3\%$.

Барію сульфат – барит; $BaSO_4$, $w(Ba) = 58,8\%$.

Залізний колчедан – пірит; FeS_2 , $w(Fe) = 46,6\%$.

Магнію хлорид – бішофіт; $MgCl_2$, $w(Mg) = 25,5\%$.

Залізна окалина – магнетит; Fe_3O_4 , $w(Fe) = 72,4\%$.

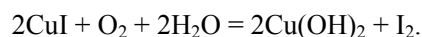
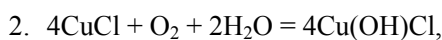
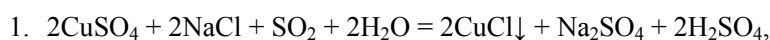
З літер, що залишилися, можна скласти назву «БОР». Бор зустрічається у природі у таких мінералах: сасолін – H_3BO_3 , бура – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, колеманіт – $Ca_2B_4O_{11} \cdot 5H_2O$, пандермід – $CaB_4O_7 \cdot 3H_2O$.

Задача 5. Властивості купруму

Для купруму у сполуках найхарактернішим є ступінь окиснення +2, а сполук купруму(I) існує небагато.

1. Наведіть по одному прикладу реакцій за участю $CuSO_4$ (розчин), в результаті яких утворюються нерозчинні а) $CuCl$ і б) CuI .

2. Для того щоб $CuCl$ і CuI добре зберігалися, добуті осаді потрібно швидко і ретельно висушити. За наявності вологи ці солі, контактуючи з повітрям, поступово перетворюються на сполуки купруму(II). Складіть по одному відповідному хімічному рівнянню і поясніть відміну між перетвореннями $CuCl$ і CuI .

Розв'язок

Сіль Cu(OH)I , подібно до CuI_2 , не існує через окисно-відновну взаємодію Cu(II) і I .

📖 Задача 6. Алкани

Відомі мольні теплоти згоряння (Q) перших шести членів нормального ряду алканів ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ з нерозгалуженим карбоновим ланцюгом).

n	1	2	3	4	5	6
Q, кДж/моль	889,5	1549,9	2217,9	2879,2	3541,2	4171,6

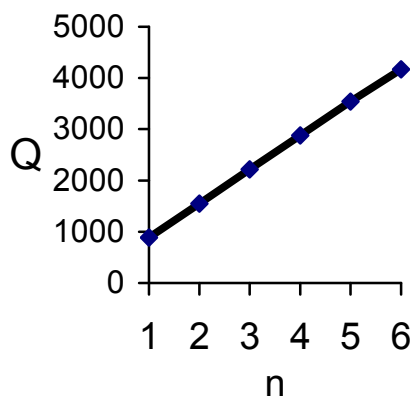
1. Визначте залежність Q від n .

2. Виведіть формулу, що виражає мольні теплоти згоряння алканів через енергії зв'язків C-H , C-C , O-H , O=O , C=O та значення n і слугує теоретичним підґрунтям залежності, знайденої вами в п. 1.

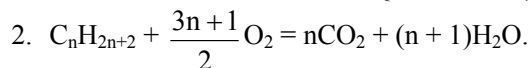
3. За одержаною в п. 1 формулою розрахуйте мольну теплоту згоряння n -гексадекану ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$). Розрахуйте абсолютну і відносну похибки отриманого вами значення, якщо відомо, що експериментально визначена теплота згоряння n -гексадекану складає $-10709,2$ кДж/моль.

Розв'язок

1. Побудуємо графік залежності Q від n :



Має місце лінійна залежність $Q = A \cdot n + B$, де $A = 662,9$, $B = 226,5$.



Виразимо мольну теплоту згоряння через мольні енергії зв'язків (E):

$$Q = 2n \cdot E(\text{C}=\text{O}) + (2n+2) \cdot E(\text{O}-\text{H}) - (n-1) \cdot E(\text{C}-\text{C}) - (2 \cdot n+2) \cdot E(\text{C}-\text{H}) - \\ - \frac{3 \cdot n+1}{2} \cdot E(\text{O}=\text{O}).$$

Звідси

$$Q = n \times \{2 \cdot E(\text{C}=\text{O}) + 2 \cdot E(\text{O}-\text{H}) - 2 \cdot E(\text{C}-\text{H}) - E(\text{C}-\text{C}) - (3/2) \cdot E(\text{O}=\text{O})\} + \\ + \{2 \cdot E(\text{O}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{C}) - 2 \cdot E(\text{C}-\text{H}) - 0,5 \cdot E(\text{O}=\text{O})\}.$$

При виведенні формули використовували припущення, що при переході від одного алкану нормального ряду до іншого енергії зв'язків C–H, C–C є незмінними.

3. Мольна теплота згоряння *n*-гексадекану $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$

$$Q = 16 \cdot 662,9 + 226,5 = 10832,9 \text{ (кДж/моль)}.$$

Абсолютна похибка

$$\Delta = 10832,9 - 10709,2 = 123,7 \text{ (кДж/моль)},$$

відносна похибка

$$\delta = 123,7 / 10709,2 \times 100 \% = 1,16 \%$$

📖 Задача 7. Горіння

При 600°C метал **A** масою 4,00 г повністю згоряє в газі **B**. При цьому утворюється суміш двох твердих речовин **E** та **F**. При розчиненні цієї суміші у 100,0 г розчину кислоти **C** з масовою часткою 12,19% утворюється розчин речовини **D** з масовою часткою 14,87% та залишається 1,00 г нерозчинної простої речовини **E**.

Масова частка гідрогену в кислоті **C** становить 2,76%. Газ **B** є одним з компонентів повітря. Речовини реагують у стехіометричних кількостях. Реакції перебігають до кінця.

1. Розшифруйте речовини **A–F**.
2. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.
3. Як можна загасити метал **A**, що горить?

Розв'язок

1. Спочатку визначимо кислоту **C**. Для цього знайдемо молярну масу еквівалентів кислотного залишку

$$M_{\text{е,залишок}} = M_{\text{H}} \cdot (100 - 2,74) / 2,74 = 35,5 \text{ (г/моль)}.$$

Отже, кислота **C** – **HCl**.

При згорянні метал **A** дає сполуку **F**, яка розчиняється в соляній кислоті. Можна уявити, що **D** – це хлорид металу **A**.

Кількість речовини HCl , що прореагувала з **F**, $n(\text{HCl}) = 0,334$ моль.

Молярна маса еквівалентів металу **A**

$$M_e(\text{A}) = m(\text{A}) / n(\text{HCl}) = 4,00 / 0,334 \approx 12 \text{ (г/моль)}.$$

Ступінь окиснення A	$M(\text{A})$, г/моль	Метал
1	12	
2	24	Mg
3	36	
4	48	Ti
5	60	
6	72	
7	84	

Знайдемо масу хлориду металу **D** (ACl_x).

$$m(\text{ACl}_x) = (M_e(\text{A}) + 35,5) \cdot n(\text{HCl}) = (12 + 35,5) \cdot 0,334 = 15,865 \text{ (г)}.$$

Маса розчину хлориду

$$m(p\text{-н } \text{ACl}_x) = m(\text{ACl}_x) / w(\text{ACl}_x) = 15,865 / 0,1487 = 106,69 \text{ (г)}.$$

Тоді маса речовини **F**, утвореної при згорянні металу **A** в газі **B**,

$$m(\text{F}) = 106,69 - 100 = 6,69 \text{ (г)},$$

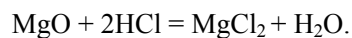
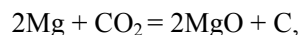
а молярна маса еквівалентів **F**

$$M_e(\text{F}) = 6,69 / 0,334 = 20 \text{ (г)}.$$

Ця величина є сумою молярних мас еквівалентів металу **A** та молярних мас еквівалентів інших елементів, що входять до складу **F**. Остання сума дорівнює 8 г/моль, що відповідає оксигену. Отже, **F** – це оксид. Оскільки оксид TiO_2 не розчиняється в розведеній соляній кислоті, робимо висновок, що метал **A** – це Mg, а речовина **F** – MgO .

З умови випливає, що газ **B** є бінарним оксидом. Масова частка оксигену в газі **B** $w(\text{O}) = \frac{6,69 - 4,00}{1,00 + 6,69 - 4,00} = 0,73$, що відповідає CO_2 . Речовина **E** – це C.

2. Рівняння реакцій



3. Магній не можна загасити водою, оскільки він з нею реагує з утворенням водню, який з киснем дає гримучу суміш. Не можна загасити магній і вуглекислим газом. Припинити доступ кисню до палаючого магнію можна, засипавши його піском, хоча з ним магній і взаємодіє, але зі значно меншим виділенням теплоти.

📖 Задача 8. Середня сіль

При нагріванні 14,30 г кристалічної сполуки **A** до 32°C утворився лише розчин середньої солі **B** з масовою часткою розчиненої речовини 37,04%. Отриманий розчин розділили на дві рівні частини. До першої частини додали надлишок розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а до другої – надлишок розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При цьому утворилися білі осадки (різні середні солі однієї оксигеновмісної кислоти) масою 2,50 г та 4,93 г, відповідно.

1. Визначте сполуки **A** та **B**.
2. Наведіть рівняння відповідних реакцій.
3. Розрахуйте рН розчину солі **B** (густина $\rho = 1,200$ г/мл).

За температури дослідження для кислоти, що утворює аніон солі **B**, $K_{a2} = 5,20 \cdot 10^{-11}$, іонний добуток води $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

Розв'язок

1. Позначимо сіль **B** Kat_aAn_b . За законом еквівалентів, $\frac{M_e(\text{An}) + 20}{M_e(\text{An}) + 68,7} = \frac{2,5}{4,93}$,

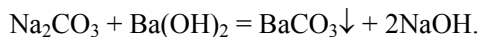
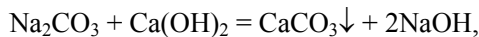
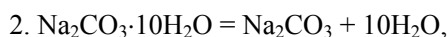
звідки $M_e(\text{An}) = 30$ г/моль, тобто An – це CO_3^{2-} .

Молярна маса еквівалентів катіона

$$M_e(\text{Kat}) = \frac{14,3 \times 0,3704 \times 50}{2 \times 2,5} - 30 = 23 \text{ (г/моль)},$$

звідси $\text{Kat} = \text{Na}^+$, а сіль **B** – Na_2CO_3 .

Оскільки при розкладі сполуки **A** утворився лише розчин солі **B**, то **A** – кристалогідрат складу $\text{B} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $n = \frac{62,94/18}{37,06/106} = 10$, тобто **A** – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

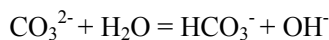


3. Кількість речовини $n(\text{CO}_3^{2-}) = 14,3 \text{ г} / 286 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,05$ моль. Об'єм розчину

$$V = 14,3 \text{ г} / 1,2 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} = 11,92 \text{ мл} = 1,192 \cdot 10^{-2} \text{ л},$$

загальна концентрація

$$t(\text{CO}_3^{2-}) = 0,05 / 1,192 \cdot 10^{-2} = 4,20 \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}.$$



$$[] \quad t-x \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x$$

$$x^2 / (t-x) = K_w / K_{a2} = 10^{-14} / 5,2 \cdot 10^{-11} = 1,92 \cdot 10^{-4},$$

$$x = [\text{OH}^-] = 2,84 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}, \text{ рН} = 12,45.$$

📖 Задача 9. Озон

Фотохімічна реакція розкладу озону $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ перебігає у дві стадії за таким механізмом:

перша стадія: $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$ (оборотна, рівновага встановлюється швидко),

друга стадія: $\text{O} + \text{O}_3 = 2\text{O}_2$ (необоротна повільна стадія).

1. Виходячи із запропонованого механізму реакції, запропонуйте кінетичне рівняння швидкості реакції розкладу озону.
2. Як зміниться швидкість реакції, якщо у системі вдвічі збільшити тиск?
3. Що таке «озонові дірки»? Як пояснюють їх появу?

Розв'язок

1. Швидкість складної реакції визначається найповільнішою (лімітуючою) стадією. У нашому випадку це друга стадія.

Тоді $V = k_2 \cdot p(\text{O}) \cdot p(\text{O}_3)$, де p – парціальні тиски.

Оскільки рівновага першої стадії встановлюється швидко, правильним є вираз для константи рівноваги

$$K_1 = p(\text{O}_2) \cdot p(\text{O}) / p(\text{O}_3),$$

звідки

$$p(\text{O}) = K_1 \cdot p(\text{O}_3) / p(\text{O}_2).$$

Комбінуючи одержані рівняння, одержуємо:

$$V = k_2 \cdot K_1 \cdot p^2(\text{O}_3) / p(\text{O}_2) = k \cdot p^2(\text{O}_3) / p(\text{O}_2).$$

2. З кінетичного рівняння випливає, що збільшення тиску в системі вдвічі призведе до збільшення швидкості реакції у стільки ж разів.

3. Озонові дірки – це зменшення концентрації озону у стратосфері. Озонові дірки виникають під час полярної ночі, коли за відсутності УФ випромінювання синтез озону припиняється, а розпад продовжується.

📖 Задача 10. Цікаві кислоти

Речовину **A**, утворену елементом **X**, вперше отримав у 1669 році німецький алхімік шляхом нагрівання сечі з піском.

У 1847 році нагріванням **A** до температури 450–500°C в атмосфері CO в запаяній ампулі австрійський хімік Антон Шрьотер добув речовину **B**.

У 1914 році американський фізик і філософ Персі Бріджмен нагріванням **A** при температурі 200°C під тиском 12000 атм добув речовину **C**.

Відомо, що речовина **A** розчиняється у водних розчинах лугів. При її розчиненні в NaOH утворюються газ **D** і сполука **E** (масова частка натрію 26,13%). Дією кислот на **E** можна отримати кислоту **F**.

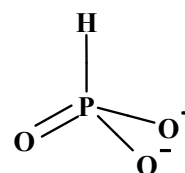
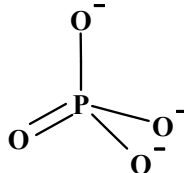
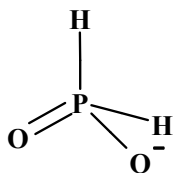
При згорянні **A** в надлишку кисню утворюється оксид елемента **X**, взаємодія якого з надлишком води веде до утворення кислоти **H**.

Речовина **A** реагує з хлором з утворенням речовин **K** (недостаток хлору) або **L** (надлишок хлору). При розчиненні **K** і **L** у воді утворюються кислоти **M** і **N** та **M** і **H**, відповідно.

1. Назвіть німецького алхіміка, який відкрив речовину **A**.
2. Назвіть елемент **X**.
3. Розшифруйте речовини **A**, **B** і **C**. В чому особливості їх будови?
4. Як зараз у промисловості отримують речовину **A**? Запишіть рівняння відповідної реакції.
5. Запишіть формулу оксиду елемента **X** і розшифруйте сполуки **D-N**.
6. Запишіть рівняння всіх згаданих реакцій.
7. Визначте ступені окиснення елемента **X** у кислотах **F**, **H**, **M**.
8. Вкажіть основність кислот **F**, **H**, **N**, зобразьте будову їхніх аніонів.
9. Складіть рівняння реакцій речовини **A** з кальцієм, нітратною кислотою, бертолетовою сіллю.

Розв'язок

1. Бранд.
2. Фосфор.
3. **A** – білий фосфор P_4 , **B** – червоний фосфор (P_4)_n, **C** – чорний фосфор.
4. $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$.
5. Оксид P_4O_{10} (P_2O_5), **D** – PH_3 , **E** – NaH_2PO_2 , **F** – H_3PO_2 , **H** – H_3PO_4 , **K** – PCl_3 , **L** – PCl_5 , **M** – HCl , **N** – H_3PO_3 .
6. $P_4 + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2$,
 $P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$,
 $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$,
 $P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$,
 $P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$,
 $PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$,
 $PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + H_3PO_4$.
7. **F** – $H_3P^{+1}O_2$, **H** – $H_3P^{+5}O_4$, **N** – $H_3P^{+3}O_3$.
8. H_3PO_2 – одноосновна, H_3PO_4 – трьохосновна, H_3PO_3 – двоосновна.



9. $2P + 3Ca = Ca_3P_2$,
 $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$ або
 $P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$,
 $6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl$.

📖 Задача 11. Синтез

Школяр, вирішивши отримати речовину **A**, осадив її з розчину та вилив розчин з білим осадом на фільтр, але тут був вимушений відлучитися на декілька тижнів. Коли школяр повернувся, він побачив, що внаслідок часткового розкладу

A осад на фільтрі почорнів. Для того щоб з'ясувати, чи можна регенерувати речовину **A**, він розділив осад на фільтрі на дві рівні частини масами по 1,543 г. При обробці однієї частини надлишком водного розчину аміаку він отримав чорну речовину **B** та прозорий розчин, з якого можна виділити лише 1,775 г речовини **B** (вона не є гідратом). Після обробки другої частини нітратною кислотою залишилося 1,435 г білого осаду **A** та утворився прозорий розчин речовини **Г**, на осаджувальне титрування якого витрачається 20,00 мл розчину NaCl з концентрацією 0,05 моль/л. При прожарюванні осаду **A** з содою з наступним промиванням водою було отримано 1,08 г нерозчинної речовини **B**.

1. Визначте зашифровані речовини та масові частки речовин у суміші, утвореній внаслідок часткового розкладу речовини **A**.

2. Напишіть рівняння згаданих в умові перетворень.

Розв'язок

1. При обробці азотною кислотою розчинилося $1,543 - 1,435 = 0,108$ (г) однієї зі складових наважки.

Молярна маса еквівалентів

$$M_e(\text{B}) = 1,435 / (20,00 \cdot 0,05) = 108 \text{ (г/моль)},$$

що відповідає аргентуму. Тоді **Г** – це AgNO_3 , **B** – срібло.

Молярна маса еквівалентів аніона солі **A** дорівнює

$$M_e(\text{аніон}) = (1,435 - 1,08) \cdot 108 / 1,08 = 35,5 \text{ (г/моль)}, \text{ тобто A – це AgCl.}$$

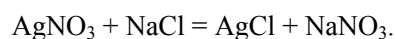
Речовина **B** є продуктом приєднання аміаку до хлориду срібла. Мольне співвідношення

$$n(\text{AgCl}) / n(\text{NH}_3) = \frac{1,435}{143,5} \cdot \frac{1,775 - 1,435}{17} = 1 : 2,$$

тобто **B** – це $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Масові частки: $w(\text{Ag}) = 0,108 / 1,543 \cdot 100\% = 7,00\%$, $w(\text{AgCl}) = 93\%$.

2. $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$,



Задача 12. Шкільні дослід

Якось Юний хімік допомагав вчительці прибирати шафу з реактивами. На старій банці етикетка пошкодилася настільки, що її стало неможливо прочитати. Щоб з'ясувати, яка сполука **A** міститься в банці, Юний хімік провів серію дослідів.

Спочатку він розчинив сполуку у воді та обробив розчином КОН. При цьому випав сіро-зелений осад **B**, при додаванні до якого надлишку лугу утворився розчин сполуки **B** зеленого кольору. При обробці цього лужного

розчину розчином H_2O_2 утворився забарвлений у жовтий колір розчин речовини Г. В кислому середовищі розчин Г змінював забарвлення на оранжеве (внаслідок утворення солі Д), а в лужному знову жовтів.

Іншу порцію розчину А Юний хімік обробив розчином BaCl_2 , але жодних змін не відбулося. При додаванні розчину AgNO_3 до ще однієї порції розчину А утворився білий осад Е, що розчинився при додаванні до нього водного розчину NH_3 .

1. Встановіть формули сполук А – Е, якщо додатково відомо, що сполука Б при нагріванні розкладається з утворенням темно-зеленого оксиду, масова частка кисню в якому становить 31,6%.

2. Напишіть рівняння перетворень, зазначених в умові.

3. Яка реакція середовища розчину солі Д? Поясніть, чому.

Розв'язок

1. Темно-зелений оксид – це Cr_2O_3 . А – CrCl_3 , Б – $\text{Cr}(\text{OH})_3$, В – $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, Г – K_2CrO_4 , Д – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Е – AgCl .

2. $\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KCl}$,

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} = \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$,

$2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KOH} + 8\text{H}_2\text{O}$,

$2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,

$\text{CrCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 = 3\text{AgCl}\downarrow + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$,

$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$,

$2\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

3. Слабокисла завдяки реакції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$.

10 КЛАС

📖 Задача 1. Кислотні дощі

Викиди, що утворюються при роботі паливних електростанцій, є однією з головних причин виникнення кислотних дощів. Одним з найсильніших забруднювачів атмосфери є діоксид сульфуру SO_2 , який, розчиняючись в атмосферній волозі, утворює гідрат, а потім окиснюється до триоксиду сульфуру SO_3 .

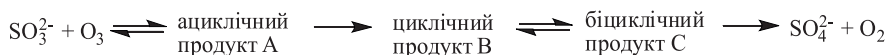
1. Поясніть, чому головним шляхом утворення сульфатної кислоти в атмосфері є окиснення діоксиду сульфуру озоном O_3 , а не киснем повітря O_2 ?

Залежно від рН окиснюються різні форми S(IV):

$\text{H}_n\text{SO}_3^{(n-2)} + \text{O}_3 \longrightarrow n\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$, де $n = 0, 1, 2$. $\text{pK}_1(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,89$; $\text{pK}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 7,22$.

2. Запишіть вирази для швидкостей (v_1, v_2, v_3) окиснення різних форм S(IV) через концентрації реагуючих речовин ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$ та $\text{O}_{3(\text{aq})}$), якщо кінетичні рівняння збігаються зі стехіометричними. Яка форма діоксиду сульфуру і який процес переважатимуть за даних умов ($k_1 = 2,4 \cdot 10^4$ ($n = 2$); $k_2 = 3,7 \cdot 10^5$ ($n = 1$); $k_3 = 1,5 \cdot 10^9$ ($n = 0$) л/моль \cdot с $^{-1}$)? Прийміть, що рН атмосферної вологи становить 5,5.

Для процесу окиснення SO_3^{2-} запропоновано такий механізм:

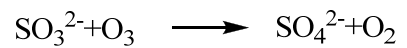
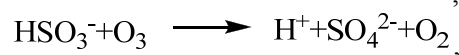


3. Зобразьте структурні формули продуктів А–С, якщо експеримент з озоном, міченим нуклідом ^{18}O , показав, що два атоми кисню з молекули озону переходять у SO_4^{2-} .

Розв'язок

1. Незважаючи на те, що концентрація озону в атмосфері набагато менше, ніж кисню, озон краще розчиняється у воді, ніж кисень; реакційна здатність озону набагато вище, ніж кисню.

2. Кожна з форм SO_2 окиснюється озоном за незалежними механізмами:



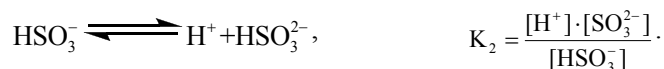
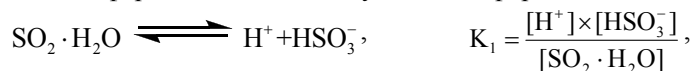
$$v_1 = -\frac{d[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_1 \times [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \times [\text{O}_3] = k_1 \cdot \alpha_1 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}] \cdot [\text{O}_3],$$

$$v_2 = -\frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} = k_2 \cdot [\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{O}_3] = k_2 \cdot \alpha_2 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}] \cdot [\text{O}_3],$$

$$v_3 = -\frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{O}_3] = k_3 \cdot \alpha_3 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}] \cdot [\text{O}_3],$$

де α – мольні частки відповідних сульфуровмісних частинок, $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$.

В атмосферній волозі SO_2 існує в таких формах:



Матеріальний баланс за SO_2 :

$$[\text{SO}_{2(\text{aq})}] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}],$$

$$[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \alpha_1 \times [\text{SO}_{2(\text{aq})}],$$

$$[\text{SO}_{2(\text{aq})}] = \alpha_1 \times [\text{SO}_{2(\text{aq})}] + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \cdot \alpha_1 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}] + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \cdot \alpha_1 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}],$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} = \frac{(10^{-5,5})^2}{(10^{-5,5})^2 + 10^{-5,5} \cdot 10^{-1,89} + 10^{-1,89} \cdot 10^{-7,22}} = 2,41 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \alpha_2 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}],$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} = \frac{10^{-5,5} \cdot 10^{-1,89}}{(10^{-5,5})^2 + 10^{-5,5} \cdot 10^{-1,89} + 10^{-1,89} \cdot 10^{-7,22}} = 9,81 \cdot 10^{-1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \alpha_3 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}],$$

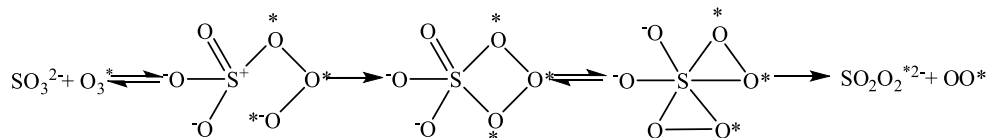
$$\alpha_3 = \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} = \frac{10^{-5,5} \cdot 10^{-1,89}}{(10^{-5,5})^2 + 10^{-5,5} \cdot 10^{-1,89} + 10^{-1,89} \cdot 10^{-7,22}} = 1,87 \cdot 10^{-2}$$

При pH = 5,5 домінує $[\text{HSO}_3^-]$.

$$v_1 : v_2 : v_3 = (k_1 \cdot \alpha_1) : (k_2 \cdot \alpha_2) : (k_3 \cdot \alpha_3) = 5,78 : 3,63 \cdot 10^5 : 2,81 \cdot 10^7$$

Переважно відбувається процес окиснення SO_3^{2-} .

3.



📖 Задача 2. Цікавий гідроліз

Метал **X** масою 1,44 г сплавили у муфельному тиглі з твердим тугоплавким оксидом **YO_n**. При цьому утворилася гомогенна суміш сірого кольору масою 2,34 г, що містила лише оксид металу **X** та продукт складу **YX_n**, причому речовини прореагували повністю. При дії на утворений сплав водного розчину лугу виділяється лише одна газувата за н.у. речовина **A₁**. Якщо ж на сплав діяти розведеною (10–15%-ю) хлоридною кислотою, то серед продуктів реакції знаходяться чотири речовини **A₁–A₄**, що належать до одного гомологічного ряду та мають однаковий якісний склад (дві з цих речовин за н.у. є газами). Масові частки елемента **Y** у цих сполуках становлять:

Речовина	Масова частка Y , %	Речовина	Масова частка Y , %
A₁	87,5	A₃	91,3
A₂	90,3	A₄	91,8

Речовини **A₁–A₄** дуже легко спалахують на повітрі, активно реагують з водою, галогенами та оксидами малоактивних металів.

1. Розшифруйте елементи **X**, **Y** та речовини **A₁–A₄**, якщо відомо, що ці сполуки є бінарними.

2. Порівняйте гідроліз сполуки **A₁** у кислому та у лужному середовищі. Чому в кислому середовищі утворюються декілька продуктів?

3. На прикладі речовини **A₂** опишіть хімічні властивості цього класу сполук, підтвердивши їх рівняннями хімічних реакцій, згаданих у задачі.

4. Якими є геометрична будова та стан гібридизації центрального атома в молекулах A_3 та A_4 ?
5. Якою є загальна формула гомологічного ряду для сполук A_1 – A_4 ?

Розв'язок

1. Високий вміст Y у бінарних сполуках вказує на те, що A_1 – A_4 – це сполуки гідрогену. Найменший вміст Y відповідає сполуці YH_x :

$$M(Y) / (M(Y) + M(H) \cdot x) = 0,875,$$

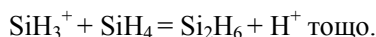
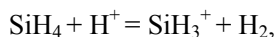
$$M(Y) = 7 \cdot x \text{ (г/моль)}.$$

Отже, Y – це силіцій. Бінарні сполуки мають такі формули:

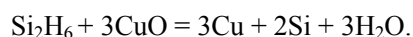
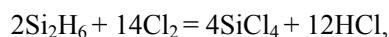
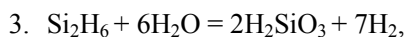
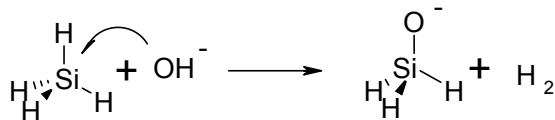
Сполука	Формула	Сполука	Формула
A_1	SiH_4	A_3	Si_3H_8
A_2	Si_2H_6	A_4	Si_4H_{10}

Маса SiO_2 в суміші складає $2,34 \text{ г} - 1,44 \text{ г} = 0,9 \text{ г}$ ($0,015$ моль). Зі стехіометрії продукту випливає, що X – двовалентний метал, тому на відновлення $0,015$ моль SiO_2 йде $0,06$ моль X . Звідси молярна маса $M(X) = 1,44 \text{ г} / 0,06 \text{ моль} = 24 \text{ г/моль}$, метал X – магній.

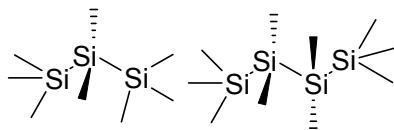
2. У кислому середовищі гідроліз SiH_4 каталізується іонами H^+ , що дає змогу будувати ланцюг ковалентних зв'язків $Si-Si$:



В лужному середовищі гідроліз припиняється на першій стадії завдяки стійкості зв'язку $Si-O$, що утворюється на початковій стадії гідролізу:



4. Геометрична будова:



Гібридизація усіх атомів силіцію – sp^3 .

5. Si_nH_{2n+2} .

📖 Задача 3. Солі Жерара та Клеве

Солі Жерара та Клеве мають однаковий якісний та кількісний склад. Обидві солі яскраво-жовтого кольору і погано розчиняються у воді. При нагріванні солі Клеве утворюється сіль Жерара. Сіль Жерара отримують хлоруванням *транс*-ізомеру солі **A** (масова частка $w(\text{Cl}) = 23,6\%$). Сіль Клеве отримують взаємодією кислоти **B** з концентрованим розчином аміаку. В свою чергу, кислоту **B** можна отримати при електролізі концентрованого розчину хлоридної кислоти, використовуючи в якості анода метал **X**, причому масова частка **X** в кислоті **B** складає 47,6%.

1. Визначте всі речовини, зашифровані в умові.
2. Наведіть рівняння всіх згаданих хімічних реакцій та процесів, які відбуваються на електродах під час електролізу.
3. Наведіть не менше трьох прикладів використання металу **X**.

Розв'язок

1, 2. Розрахуємо молярну масу **A**:

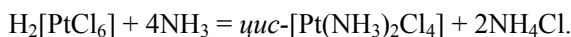
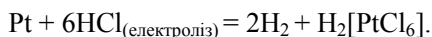
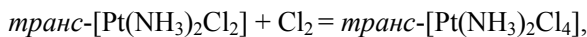
$$M(\mathbf{A}) = 35,5 \cdot n / 0,2367 = 150 \cdot n,$$

при $n = 2$ це відповідає $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Розрахуємо молярну масу **B**:

$$M(\mathbf{B}) = 195 / 0,4756 = 410 \text{ (г/моль)}, \text{ що відповідає } \text{H}_2[\text{PtCl}_6].$$

Рівняння реакцій:



Сіль Жерара – *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$, сіль Клеве – *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

3. Платиновий (водневий) електрод, каталізатори гідрування та дегідрування, ювелірні вироби.

📖 Задача 4. Непростий газ

Газ **X** об'ємом 4,928 л (н. у.) та масою 31,57 г розчинили у воді. Після цього додали стехіометричну кількість гідроксиду натрію. Потім до утвореного розчину додали надлишок аргентум нітрату. Випав осад, який складається з еквімолярної суміші трьох солей аргентуму (**A**, **B** та **C**) загальною масою 133,46 г. Осад відфільтрували і додали до нього надлишок розведеного розчину хлоридної кислоти. Внаслідок цього маса солі **A** збільшилася, а маса солі **B** не змінилася, мольне співвідношення **A** : **B** становило 3 : 1. В результаті останньої реакції виділився газ **D** (за н.у. густина 1,964 г/л) об'ємом 2,825 л (при 40°C та тиску 2 атм).

1. Розшифруйте всі речовини. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.
2. Наведіть структурні формули молекул **X** та **D**, вкажіть стан гібридизації центральних атомів.
3. Як би ви отримали газ **X**?

Розв'язок

Сполука **C** – карбонат. Оскільки ані NaOH, ані AgNO₃, ані HCl не містять карбону, то карбон міститься лише в газі **X**.

Кількість речовини

$$n(\mathbf{X}) = 4,928 / 22,4 = 0,22 \text{ (моль)},$$

молярна маса $M(\mathbf{X}) = 143,5 \text{ г/моль}$.

Для останньої реакції знаходимо:

молярна маса $M(\mathbf{D}) = 1,964 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 44 \text{ г/моль}$, **D** – вуглекислий газ (CO₂).

Отже, в осаді містився нерозчинний карбонат аргентуму, **C** – Ag₂CO₃.



$$n(\text{CO}_2) = PV / (RT) = 0,22 \text{ (моль)}.$$

Звідси знаходимо, що в осаді до обробки хлоридною кислотою кількості речовини

$$n(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = n(\mathbf{A}) = n(\mathbf{B}) = 0,22 \text{ моль}.$$

Оскільки при обробці хлоридною кислотою збільшилася маса солі **A**, то **A** – це AgCl.

Тоді маса солі **B**

$$m(\mathbf{B}) = 133,46 - 0,22 \cdot 143,25 - 0,22 \cdot 275,6 = 41,31 \text{ (г)},$$

молярна маса $M(\mathbf{B}) = 41,31 / 0,22 = 187,8 \text{ (г/моль)}$, сіль **B** – AgBr.

Отже, до складу **X** входять C, Cl, Br і ще, можливо, якісь елементи.

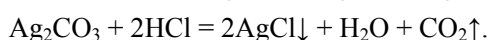
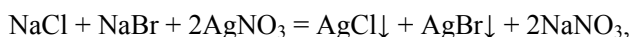
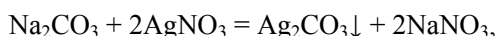
Кількості речовини $n(\text{Cl}) = n(\text{Br}) = n(\text{C}) = 0,22 \text{ моль}$, молярна маса

$$M(\mathbf{X}) = 143,5 \text{ г/моль} = M(\text{C}) + M(\text{Cl}) + M(\text{Br}) + M(\text{суми елементів}),$$

звідки $M(\text{суми елементів}) = 16 \text{ г/моль}$, що відповідає оксигену.

Таким чином, газ **X** – це COClBr.

Рівняння реакцій:

**📖 Задача 5. COD**

При опроміненні 4-бромбутену-1 світлом утворюється суміш ізомерів **A** та **B**. Обробка утвореної суміші калій гідроксидом веде до утворення суміші ізомерів **D** та **E**, причому **D** утворюється з **A**, а **E** – з **B**. Речовина **D** при нагріванні до 168°C ізомеризується у моноциклічний вуглеводень **COD**, спектр ПМР якого за кімнатної температури містить сигнали двох типів протонів із співвідношеннями інтегральних інтенсивностей 2 : 1. Надлишок вуглеводню

COD вступає в реакцію заміщення з $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, в результаті чого утворюється продукт **К** (масова частка карбону 38,97%), який не містить кисню.

1. Визначте зашифровані речовини, наведіть їхні структурні формули, якщо відомо, що кожна зі сполук **A**, **B**, **D**, **E** містить цикл та може мати стереоізомери.

2. Наведіть структурну формулу $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Де використовується речовина **К**?

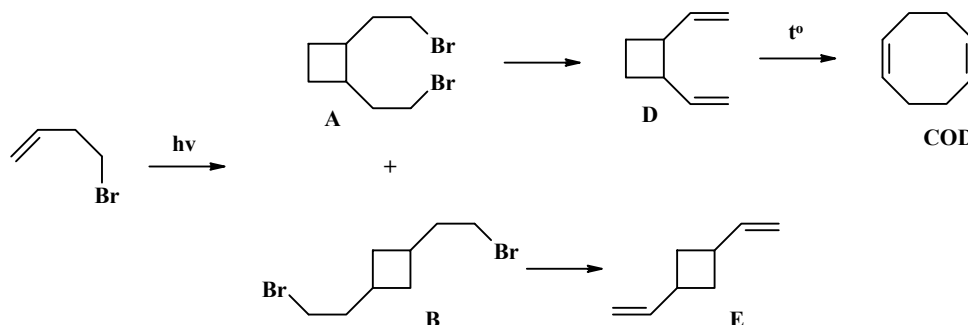
3. Наведіть механізм перегрупування **D** в **COD**.

4. Як найчастіше (наприклад, у промисловості) отримують **COD**?

Використовуйте значення атомних мас елементів з одним знаком після коми.

Розв'язок

1.



2. Оскільки продукт **К** не містить кисню, то логічно, що 1,5-циклооктадієн заміщує CO в молекулі $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Для того щоб визначити, скільки молекул речовини **COD** замістили 4 молекули CO з комплексу родію, проведемо необхідні розрахунки.

Заміщувалися лише молекули CO , а атоми Rh і Cl залишилися незмінними, тому:

$$M(\mathbf{K}) = 2 \cdot M(\text{Rh}) + 2 \cdot M(\text{Cl}) + x \cdot M(\text{COD}),$$

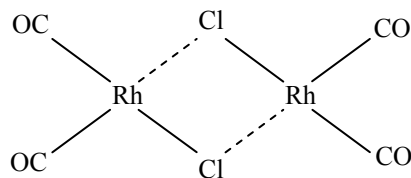
де x – кількість молекул, що замістили CO в комплексі.

Маса карбону в 1 моль речовині **К** становитиме $12,0 \cdot 8 \cdot x = 96,0 \cdot x$, а масова частка

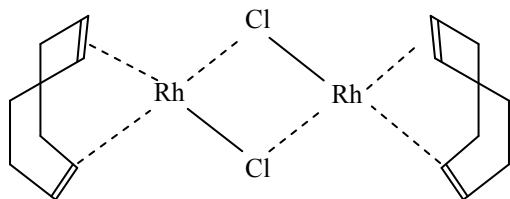
$$w(\text{C}) = 96 \cdot x / (2 \cdot 102,9 + 2 \cdot 35,5 + 108 \cdot x) = 0,3896,$$

звідки $x = 2$, молекулярна формула речовини **К** – $\text{Rh}_2(\text{COD})_2\text{Cl}_2$.

Структурна формула $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$:

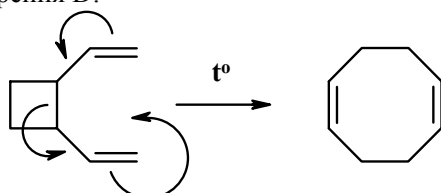


Структурна формула речовини **К**:

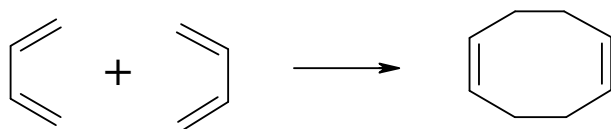


Речовина **К** використовується в металокомплексному каталізі.

3. Механізм утворення **D**:



4.



📖 Задача 6. Зашифровані сполуки

Бінарну сполуку **A** – безбарвний газ з різким неприємним запахом – використовують для синтезу нових солеподібних сполук, що володіють корисними властивостями. Її добувають пропусканням простої газуватої речовини **B** через 2%-й холодний водний розчин NaOH. Сполуку **B**, наприклад, можна використовувати в ядерній енергетиці для вловлювання радіоактивного ксенону. При взаємодії 200 мл (280К; 800 мм рт. ст.) газу **A** з бінарною сполукою **Г**, в якій масова частка деякого елемента дорівнює 56,2%, утворюється 1,227 г речовини **B** і 0,261 г речовини **Б**. При взаємодії 1 моль Хе з 2 моль сполуки **B** утворюється 2 моль O₂ і солеподібна сполука **Д**.

1. Визначте речовини **A–Д**. Напишіть рівняння згаданих реакцій, якщо відомо, що:

- до складу речовин **A–Д** входить один і той же елемент;
- молярна маса катіона в сполуці **Д** дорівнює 150 г/моль;
- катіон у сполуці **B** містить атоми лише одного хімічного елемента, широко поширеного в природі;
- сполука **B** складається з атомів трьох хімічних елементів, причому молярна маса атомів одного з них більше 100 г/моль.

2. Укажіть просторову будову молекул **A**, **Г** та аніона в сполуці **B**, вкажіть стан гібридизації центральних атомів.

3. Наведіть рівняння реакцій речовини **B** з: а) H₂O; б) HNO₃; в) H₂SO₄; г) HCl, якщо відомо, що **B** у даних процесах є окисником.

Розв'язок

1. За умовою газом, який є простою речовиною і здатний окиснювати H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 та HCl , може бути лише F_2 (сполука **Б**).

При пропусканні F_2 крізь 2%-й холодний водний розчин NaOH утворюється OF_2 (сполука **А**). Взаємодію речовин **А** та **Г** можна представити схемою:



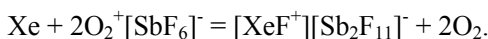
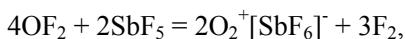
$$n(\text{OF}_2) = p \cdot V / (R \cdot T) = [(1,066 \cdot 10^5 \cdot 2,000 \cdot 10^{-4}) / (8,314 \cdot 280)] = 0,0092 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{F}_2) = m(\text{F}_2) / M(\text{F}_2) = (0,2610 / 38) = 0,0069 \text{ (моль)}.$$

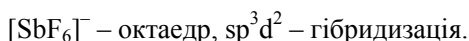
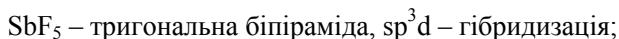
Можна зробити висновок, що флуор входить до складу речовини **В**. Зрозуміло, що речовина **В** також містить кисень і ще один хімічний елемент. Отже, **Г** складається з невідомого елемента та кисню або флуору (це впливає з наведеної вище схеми). При розрахунках за масовою часткою деякого елемента єдиною можливою речовиною **Г**, що задовольняє всім умовам, є SbF_5 .

За наведеною вище схемою розраховуємо, що брутто-формула речовини **В** – SbO_2F_6 , що відповідає речовині $\text{O}_2^+[\text{SbF}_6]^-$. Брутто-формула сполуки **Д** – $\text{XeSb}_2\text{F}_{12}$, $M(\text{катіон}) = 150 \text{ г/моль}$. Отже, речовина **Д** – $[\text{XeF}^+][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$.

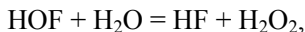
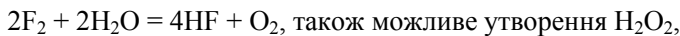
Рівняння реакцій:



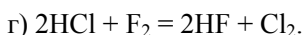
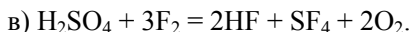
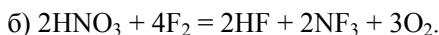
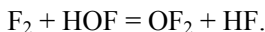
2. OF_2 – кутова форма, sp^3 -гібридизація;



3. а) $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{HOF}$,

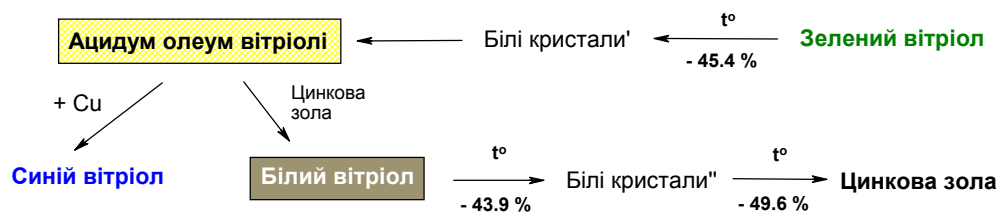


при надлишку F_2

**📖 Задача 7. Вітріюли**

Один з останніх алхіміків Іоганн Рудольф Глаубер (1604–1670) надзвичайно багато зробив для розвитку хімії. Одного разу він проводив у своїй лабораторії дослід. Він заповнив реторту світло-зеленими кристалами («зеленим вітріюлом») та, помістивши її в піч, розпалив сильне вогнище. Спочатку кристали почали плавитися; після цього вся маса знебарвилася, а з відводу реторти почали стікати

краплини прозорої рідини. Коли вогнище розгорілося ще сильніше, в реторті з'явилися густі білі клуби диму і з відводу почала стікати масляниста рідина, яку Глаубер називав «ацидум олеум вітріолі». Цю рідину Глаубер зібрав та до її частини додав мідну руду і підігрів, причому після відстоювання протягом ночі осаджувалися красиві сині кристали («синій вітріол»). Також додаванням до згаданої рідини «цинкової золи» він за аналогічною процедурою отримував добре розчинний у воді «білий вітріол»:



На схемі в процентах подано втрату маси.

1. Що таке реторта? Розшифруйте всі згадані в задачі невідомі речовини, враховуючи, що «білий вітріол» ізоморфний «зеленому вітріолу».

2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.

Головною складовою однієї з мідних руд є бінарний мінерал, який містить за масою 66,5% купруму.

3. Що це за мінерал?

4. Де в наш час знаходиться використання «ацидум олеум вітріолі»?

Розв'язок

1. Реторта – апарат, який використовувався для перегонки або здійснення реакцій, що потребують нагрівання та проходять з виділенням газів чи утворенням легко киплячих рідин, які будуть безпосередньо піддаватися перегонці.

Розшифровку почнемо з «цинкової золи». Оскільки вона утворюється при прожарюванні «білих кристалів^{II}», то, скоріше за все, це ZnO. Визначимо молярну масу «білих кристалів^{II}»:

$$M(\text{«білі кристали}^{\text{II}}\text{»}) = \frac{M(\text{ZnO})}{1 - 0,496} = 161 \text{ (г/моль)}.$$

Якщо «білі кристали^{II}» – це ZnX, то молярна маса аніона $M(X) = 161 - 65 = 96$ (г/моль). Відповідно до значення молярної маси, аніонами X можуть бути SO_4^{2-} або HPO_4^{2-} , але останній варіант є вкрай сумнівним з точки зору доброї розчинності «білого вітріолу». Найбільш імовірно, що «білі кристали^{II}» – це ZnSO_4 , а «білий вітріол» – кристалогідрат $\text{ZnSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, молярна маса якого дорівнює $161 / (1 - 0,439) = 287$ (г/моль). Тоді $z = \frac{287 - 161}{18} = 7$, «білий вітріол» – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

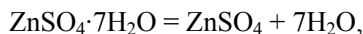
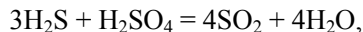
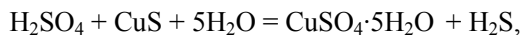
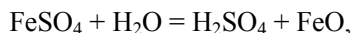
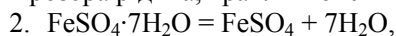
Тепер легко дійти висновку, що «ацидум олеум вітріолі» – сірчана кислота H_2SO_4 , а «синій вітріол» – кристалогідрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (не CuSO_4).

«Зелений вітриол» запишемо як $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Молярна маса «білих кристалів» MSO_4

$$M(\text{MSO}_4) = (7 \cdot 18 / 0,454 - 7 \cdot 18) = 152 \text{ (г/моль)},$$

тобто «зелений вітриол» – це $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Прозора рідина, краплі якої стікали в реторту, – H_2O .



3. Оскільки мінерал є бінарним, то масова частка другого елемента становить 33,5%. За законом еквівалентів,

$$\frac{M_e(\text{Cu})}{M_e(\text{E})} = \frac{w(\text{Cu})}{w(\text{E})},$$

звідки $M_e(\text{E}) = \frac{32 \cdot 33,5}{66,5} = 16 \text{ (г/моль)}$, елемент E – S, мінерал – CuS .

4. Сірчана кислота – важливий продукт хімічної промисловості. Її використовують для отримання фосфорних та азотних добрив, пластмас, барвників, ліків, паперу, вибухових речовин, вона використовується в автомобільних акумуляторах, для очищення нафтопродуктів тощо.

Задача 8. Електроліз

Під час електролізу розчину з масовою часткою HClO_4 50% протягом 1 год. 15 хв. при силі струму 2А на аноді виділилось 516 мл газової суміші 1 (температура 298 К, тиск 1 атм). Газову суміш пропустили через надлишок підкисленого водного розчину KI , а на титрування йоду, що при цьому виділився, пішло рівно 5,00 мл розчину тіосульфату натрію з концентрацією 0,200 моль/л. Якщо початкову суміш 1 ввести в реакцію з газом, що виділився на катоді, то утворюється чиста вода (при цьому спостерігається дуже сильний вибух), а гази з суміші 1 та катода реагують повністю.

1. Розшифруйте склад (в мольних частках) газової суміші 1, якщо до неї входять два компоненти.

2. Яка роль перхлоратної кислоти в цьому експерименті?

3. Запишіть рівняння процесів, що відбуваються на електродах. Який газ виділяється при цьому на катоді? Розрахуйте його об'єм.

4. Розрахуйте виходи продуктів на кожному з електродів.

5. Чому для проведення аналізу використовували саме підкислений розчин KI ?

Розв'язок

1. При електролізі розчину HClO_4 на катоді можливе утворення лише водню (висока концентрація протонів, до того ж семивалентний стан хлору стійкий до відновлення). Тому перше припущення: газ, що виділяється на аноді, – кисень.

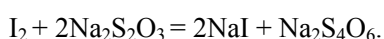
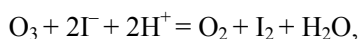
Кількості речовини:

$$n(\text{суміш 1}) = P \cdot V / (R \cdot T) = 101,3 \cdot 0,516 / (8,314 \cdot 298) = 0,0211 \text{ (моль)}.$$

$$n(\text{I}_2) = 0,005 \cdot 0,2 \text{ моль} = 10^{-3} \text{ моль}.$$

Оскільки $n(\text{суміш 1})$ набагато перевищує $n(\text{I}_2)$, очевидно, що за даних умов пропускання кисню через розчин йодиду не викликає окиснення йоду. Отже, суміш 1 містила, окрім кисню, ще й озон (дійсно, після вибуху з воднем утворюється лише вода).

Розрахуємо склад цієї суміші.



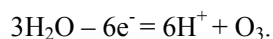
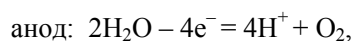
$$2 \cdot n(\text{O}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$n(\text{O}_3) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$\text{мольні частки: } x(\text{O}_2) = 0,98, x(\text{O}_3) = 0,02.$$

2. Роль перхлоратної кислоти полягає у створенні сильноокислого середовища та в утворенні нестійких, але дуже активних аніон-радикалів перхлоратної кислоти у прианодному просторі електролізера, що каталізують утворення озону у помітних кількостях. До того ж, висока концентрація іонів ClO_4^- у розчині (на 5,5 молекул води припадає 1 іон ClO_4^-) зумовлює дуже високу концентрацію цих аніонів у невеликому просторі біля анода, що сповільнює процеси дезактивації активних молекул розчинника.

3. Катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$,



Об'єм водню, що виділився на катоді за умов експерименту:

$$V(\text{H}_2) = (3 \cdot n(\text{O}_3) + 2 \cdot n(\text{O}_2)) \cdot 22,4 \cdot 298 / 273 = 1,044 \text{ (л)}.$$

4. Виходи за струмом на катоді та аноді однакові, що впливає з еквівалентності кількості газів суміші 1 (газів з анода) та катодного газу.

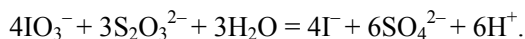
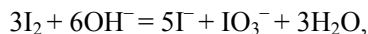
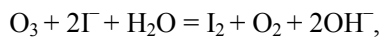
Теоретична кількість продуктів електролізу:

$$n(\text{теор.}) = I \cdot t / F = 2 \cdot 75 \cdot 60 / 96500 = 0,0933 \text{ (моль)},$$

$$\text{практично отримано: } n(\text{практ.}) = 4 \cdot n(\text{O}_2) + 6 \cdot n(\text{O}_3) = 0,0854 \text{ (моль)}.$$

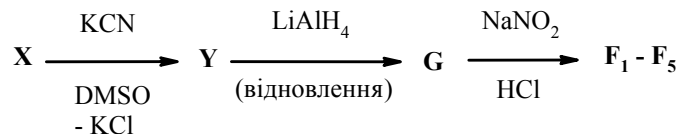
$$\text{Вихід продуктів електролізу дорівнює } 0,0854 / 0,0933 = 0,915.$$

5. Підкислений розчин KI використано для запобігання процесам часткового розчинення йоду, кількість якого прямо впливає на точність подальших вимірювань та розрахунків:



📖 Задача 9. Спирти утворилися!

Пропілен хлорували при 700 К. Отриману монохлоропохідну **X** ввели в такі реакції:

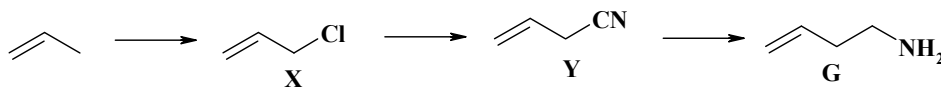


F₁–**F**₅ – ізомерні спирти. Відомо, що всі вони знебарвлюють бромну воду, а **F**₄ та **F**₅ не містять кратних зв'язків. Відомо також, що для молекули **F**₁ можлива *Z,E*-ізомерія, лише **F**₂ містить хіральний атом карбону та жоден з утворених спиртів не є третинним.

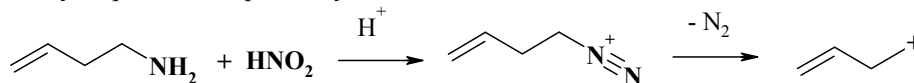
1. Розшифруйте невідомі речовини, наведіть рівняння реакцій.
2. Запропонуйте механізм утворення вказаних спиртів.
3. Зобразьте оптичні ізомери для **F**₂. Назвіть їх за *R,S*-номенклатурою.
4. Наведіть механізм хлорування пропілену за високої температури.

Розв'язок

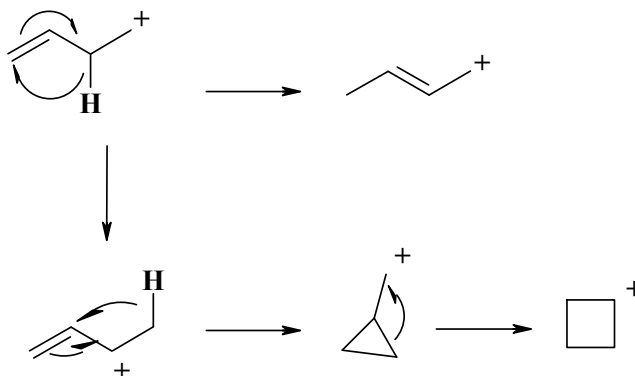
1–3.



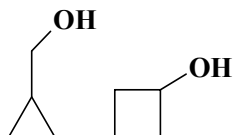
Подальша взаємодія утвореного аміну з нітридом натрію та HCl найцікавіша, оскільки утворюються 5 ізомерних спиртів. Це можна пояснити лише перегрупуванням утвореного інтермедіату:



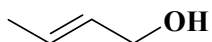
Утворений катіон легко перегрупується у більш стійкі катіони, які можуть перетворюватись один на одній:



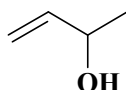
Спирти F_4 та F_5 циклічні:



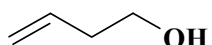
Для спирту F_1 структура встановлюється однозначно:



Оптично активним спиртом F_2 (містить хіральний атом карбону) є



Тоді спирт F_3 – продукт нуклеофільного приєднання води



Оптичні ізомери F_2 :

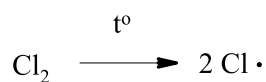


R-бутен-1-ол-3

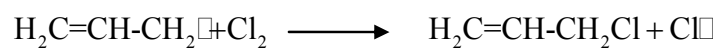
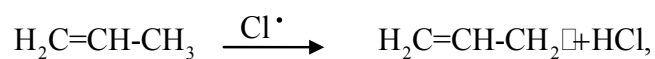
S-бутен-1-ол-3

4. Хлорування пропілену за високої температури відбувається за механізмом радикального заміщення (S_R). Стадії процесу такі:

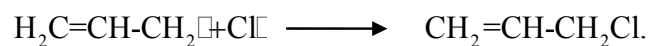
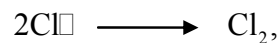
а) ініціювання (зародження) ланцюга:



б) ріст ланцюга:



в) обрив ланцюга:



📖 Задача 10. Простоквашинське титрування

*У одних родителей мальчик был.
Звали его дядя Федор...
Э. Успенский, «Дядя Федор, пес и кот»*

Дядя Федір проводив кислотно-основне титрування слабкої одноосновної органічної кислоти. Взявши 2,88 г кислоти, він приготував 100 мл водного розчину. Взявши аліквоту 25,0 мл, він почав титрувати її розчином NaOH з концентрацією 0,100 моль/л (об'єм бюретки 25 мл), використовуючи рН-метр для визначення рН розчину.

Під час титрування він помітив, що на вулиці корова Мурка почала жувати одяг, який сушився. Залишивши титрування на позначці 11,7 мл, дядя Федір вибіг на вулицю наводити порядок, попросивши kota Матроскіна продовжити титрування.

Кіт, довго не розбираючись, долив у бюретку до нульової відмітки розчин NaOH з концентрацією 0,500 моль/л і почав титрувати. Коли з бюретки було відлито 7,50 мл розчину лугу, Матроскін побачив, що дядя Федір ніяк не може впоратися з його улюбленицею, і побіг допомагати хлопцю, попросивши пса Шарика дотитрувати.

Шарик долив у бюретку розчин HCl з концентрацією 0,172 моль/л і додав 25,0 мл розчину з бюретки в колбу для титрування.

Врешті-решт дядя Федір повернувся, долив в бюретку розчин NaOH з концентрацією 0,1 моль/л, завершив титрування і в результаті отримав залежність $pH = f(V_{NaOH})$. В таблиці наведено частину одержаних даних.

$V_{\text{титранту}}, \text{мл}$	0	8,0	22,0	47,0	53,4	63,0
pH	2,15	2,88	3,74	4,89	8,40	12,11

Точку еквівалентності було досягнуто при загальному об'ємі титранту 53,4 мл.

Вважайте, що в бюретці відбувалося повне перемішування розчину, що знаходився в бюретці, з розчином, який додається.

1. Який об'єм розчину лугу додав дядя Федір при останньому титруванні, щоб досягти точки еквівалентності?
2. Визначте молярну концентрацію кислоти в розчині, приготовленому дядею Федором, та її молярну масу.
3. Визначте константу дисоціації органічної кислоти, виходячи з а) рН у точці еквівалентності, б) рН вихідного розчину.
4. Якби галченя Хапайка викрав рН-метр, який індикатор з наведених нижче слід використати для точного визначення точки еквівалентності? Відповідь обґрунтуйте.

Індикатор / діапазон рН зміни кольору: тимолфталейн / 9,3-10,5; фенолфталейн / 8,1-9,3; бромтимоловий червоний / 6,0-7,6.

Розв'язок

1. Точку еквівалентності було досягнуто при загальному об'ємі 53,4 мл. З них на першому етапі дядя Федір витратив 11,7 мл, на другому Матроскін 7,5 мл, на третьому Шарик ще 25,0 мл, загалом 44,2 мл. До точки еквівалентності дядя Федір додав ще $53,4 - 44,2 = 9,2$ (мл) розчину лугу.

2. З'ясуємо, якими були концентрації лугу при титруванні Матроскіним та Шариком.

Матроскін: після першого титрування дядею Федором в бюретці залишилось 13,3 мл розчину NaOH з концентрацією 0,1 моль/л, кіт додав 11,7 мл розчину NaOH з концентрацією 0,5 моль/л, концентрація лугу становила

$$C_M(\text{NaOH}) = \frac{13,3 \cdot 0,1 + 11,7 \cdot 0,5}{25} = 0,2872 \text{ (моль/л)}.$$

Шарик: після Матроскіна в бюретці залишилося 17,5 мл розчину NaOH з концентрацією 0,288 моль/л (0,00504 моль) і додано 7,5 мл розчину HCl з концентрацією 0,172 моль/л (0,00129 моль). Після нейтралізації в бюретці залишилося 0,00374 моль лугу, концентрація титранту дорівнювала

$$C_{III}(\text{NaOH}) = \frac{0,00374}{0,025} = 0,150 \text{ (моль/л)}.$$

Загальна кількість речовини лугу, що пішла на нейтралізацію кислоти,

$$n(\text{NaOH}) = 0,0117 \cdot 0,1 + 0,0075 \cdot 0,2872 + 0,025 \cdot 0,15 + 0,0092 \cdot 0,1 = 0,008 \text{ (моль)},$$

молярна концентрація кислоти $C(\text{кислота}) = 0,008 / 0,025 = 0,32 \text{ (моль/л)}$.

В 25 мл розчину містилося 0,008 моль кислоти, а в приготовлених дядею Федором 100 мл – 0,032 моль.

Молярна маса кислоти $M(\text{кислота}) = 2,88 / 0,032 = 90 \text{ (г/моль)}$.

3. Позначимо кислоту HA.

а) В точці еквівалентності

$$C(\text{КА}) = 0,008 \text{ моль} / (0,025 + 0,0534) \text{ л} = 0,102 \text{ моль/л}.$$

Оскільки $\text{pH} = 8,4$, $\text{pOH} = 14 - 8,4 = 5,6$; $[\text{OH}^-] = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.



Константа рівноваги реакції (1) $K_1 = (2,51 \cdot 10^{-6})^2 / 0,102 = 6,19 \cdot 10^{-11}$.

Оскільки $K_1 = K_w / K_a$, $K_a = K_w / K_1 = 10^{-14} / 6,19 \cdot 10^{-11} = 1,62 \cdot 10^{-4}$.

б) У вихідному розчині $\text{pH} = 2,15$, $[\text{H}^+] = 7,08 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]} = \frac{[10^{-2,15}]^2}{0,32 - 0,007} = 1,60 \cdot 10^{-4}.$$

4. Оскільки у точці еквівалентності $\text{pH} = 8,4$, в якості індикатору слід використовувати фенолфталеїн.

Задача 11. Закон Гесса

На Землі у вільному стані зустрічаються три оксиди феруму: мінерали іюцит FeO, магнетит Fe₃O₄ та гематит (α-Fe₂O₃).

1. Визначте ступені окиснення феруму в цих сполуках. Наведіть рівняння реакцій отримання цих сполук, у яких не бере участі вільний кисень.

Прожарювання як іоциту, так і магнетиту в атмосфері кисню призводить до утворення гематиту. Відповідні стандартні значення мольних ентальпій для цих реакцій складають $-292,6$ та $-232,4$ кДж/моль.

2. Визначте стандартну ентальпію реакції окиснення іоциту в магнетит.

Нагрівання будь-якого з оксидів феруму в атмосфері водню при температурі $800-1200^{\circ}\text{C}$ призводить до утворення металічного заліза.

3. Визначте стандартну мольну ентальпію утворення гематиту, якщо $\Delta H_{\text{відн}}^{\circ}$ (іоцит) складає $-21,0$ кДж/моль (мольна ентальпія утворення води $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -285,8$ кДж/моль).

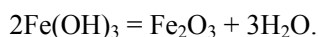
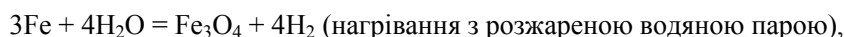
Якщо магнетит окиснювати на повітрі за порівняно низької температури, утворюється інша форма оксиду феруму (III) – маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Цю форму Fe_2O_3 можна також отримати нагріванням гематиту до 680°C ($\Delta_f H^{\circ}(\alpha \rightarrow \gamma) = 0,65$ кДж/моль).

4. Визначте тепловий ефект реакції окиснення магнетиту в маггеміт.

УВАГА! В розв'язку мають бути наведені рівняння усіх реакцій, термо-ефекти яких ви використовуєте для розрахунків.

Розв'язок

1. Fe^{2+}O , $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$, $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$.



$4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta_f H_1^{\circ} = -585,2$ кДж
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta_f H_2^{\circ} = -1394,4$ кДж
$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\Delta_f H_3^{\circ} = 1,5 \cdot \Delta_f H_1^{\circ} - 0,5 \cdot \Delta_f H_2^{\circ} =$ $= -877,8 + 697,2 = -180,6$ (кДж)

2.

$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta_f H_4^{\circ} = -21$ кДж
$4\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta_f H_1^{\circ} = -585,2$ кДж
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	$\Delta_f H_5^{\circ} = -285,8$ кДж
$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta_f H^{\circ}(\text{гематит}) = (-4 \cdot \Delta_f H_4^{\circ} + \Delta_f H_1^{\circ} + 4 \cdot \Delta_f H_5^{\circ}) / 2 =$ $= (84 - (-585,2) - 1143,2) / 2 = -822,2$ (кДж/моль)

3.

Fe_2O_3 (гематит) = Fe_2O_3 (маггеміт)	$\Delta_f H_6^{\circ} = 0,65$ кДж
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	$\Delta_f H_2^{\circ} = -1394,4$ кДж
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (маггеміт)	$Q = -\Delta_f H_7^{\circ} = -(\Delta_f H_2^{\circ} + 6 \cdot \Delta_f H_6^{\circ}) =$ $= 1394,4 - 3,9 = 1390,5$ (кДж)

📖 Задача 12. Вуглеводень

Безбарвний вуглеводень **A** (масова частка карбону 88,8%) є стійким до дії розведеного розчину KMnO_4 . Під дією інтенсивного випромінювання з довжиною хвилі 254 нм за кімнатної температури **A** частково перетворюється на ізомерний вуглеводень **B**, який знебарвлює розведений розчин KMnO_4 . Нагрівання як **A**, так і **B** дає їх ізомер **C** (не реагує з бромною водою і розведеним розчином KMnO_4). Дія бромів на **C** при опроміненні дає суміш речовин, що складається з однієї моно-, чотирьох ди- і семи трибромпохідних сполуки **C**.

1. Розшифруйте речовини та напишіть рівняння згаданих реакцій, якщо **A** також має одну моно-, чотири ди- і сім трибромпохідних (без урахування оптичних ізомерів).

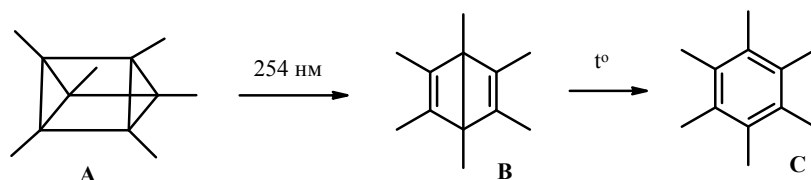
2. Як реагує **B** з бромною водою? Наведіть механізм реакції.

3. Запропонуйте шлях синтезу **C** з ациклічних сполук.

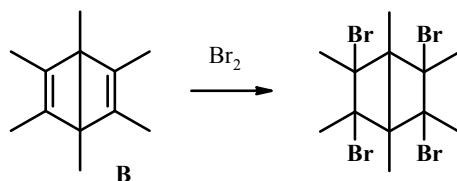
4. Наведіть механізм реакції речовини **C** з бромом при опроміненні (на прикладі утворення монобромпохідної). Який реагент зручніше використати для цього в лабораторії (замість бромовання при опроміненні)? Чому?

Розв'язок

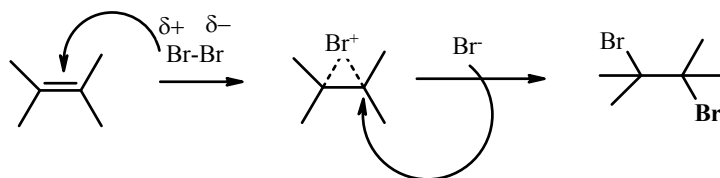
1.



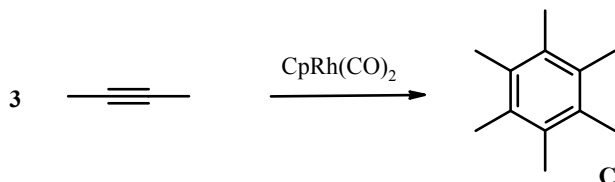
2. **B** реагує з бромною водою:



Загальний механізм бромовання алкенів (A_E):

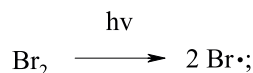


3.

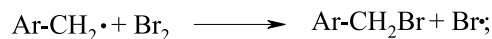
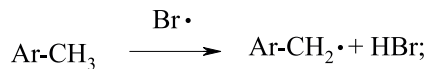


4. Механізм S_R . Позначимо С як $Ar-CH_3$; тоді

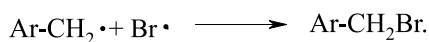
1) ініціювання (зародження) ланцюга:



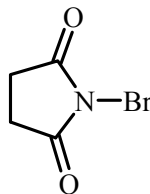
2) ріст ланцюга:



3) обрив ланцюга:



У лабораторній практиці зручніше використовувати N-бромсукцинімід



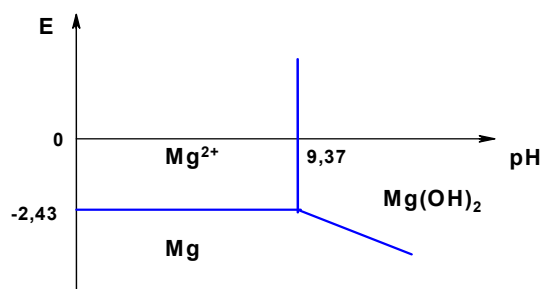
оскільки, на відміну від бромовання при опроміненні, його легше дозувати. До того ж, реакції за участю N-бромсукциніміду легше контролюються, більш селективні та відтворювані.

11 КЛАС

📖 Задача 1. Діаграма Пурбе

Діаграма Пурбе подає залежність окисно-відновного потенціалу (E) від рН розчину. Діаграми Пурбе є дуже зручними для відображення термодинамічно стійких форм іонів чи молекул при заданих рН та E за певної температури.

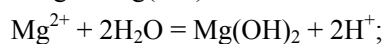
Нижче наведено діаграму Пурбе для магнію (T = 298K), концентрація іонів Mg^{2+} складає 0,02 моль/л.



1. Напишіть рівняння процесів, що мають місце на трьох границях.
2. Чому потенціал пари $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ не залежить від pH, в той час як потенціал пари $\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Mg}$ залежить?
3. Знайдіть стандартний потенціал пари $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ ($T = 298\text{K}$).
4. Розрахуйте добуток розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($T = 298\text{K}$).
5. Знайдіть потенціал границі $\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Mg}$ при $\text{pH} = 12$.
6. Чи буде магній при потенціалі $E = 0$ та $\text{pH} = 13$ піддаватися корозії?

Розв'язок

1, 2. $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}(\text{OH})_2$:



$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$:

$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$ (іони H^+ не беруть участі в процесі, тому E від pH не залежить).

$\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Mg}$:

$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$ (іони H^+ беруть участь в процесі, E залежить від pH).

3. $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$.

Запишемо рівняння Нернста:

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Mg}^{2+}} \Rightarrow E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} - \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Mg}^{2+}},$$

$$E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,43 - \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -2,38 (\text{В}).$$

4. Границя $\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Mg}^{2+}$ існує при $\text{pH} = 9,37$. Нижче цього значення відбувається розчинення гідроксиду.

$$K_{s0}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Mg}^{2+}] \cdot \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)^2 = 2 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-9,37}} \right)^2 = 1,1 \cdot 10^{-11}.$$

5. $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$.

За рівнянням Нернста,

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg [\text{H}^+]^2 = E^0_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}} + 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+] = \\ &= E^0_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}} - 0,059 \cdot \text{pH}. \end{aligned}$$

При підвищенні рН на одиницю потенціал зменшується на 0,059 В, тоді, порівнюючи зі значенням потенціалу при рН = 9,37, для рН = 12 маємо:

$$E = -2,43 - 0,059 \cdot (12 - 9,37) = -2,59 \text{ (В)}.$$

6. При $E = 0$, рН = 13 метал вкритий гідроксидом і пасивується. Корозії не відбувається.

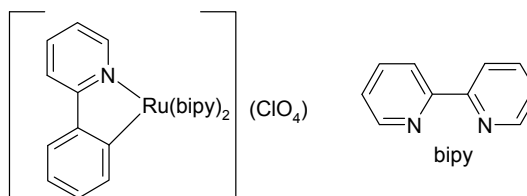
📖 Задача 2. Каталіз

Взаємодія речовини **A**, що є сполукою Ru(II), з H_2O_2 проходить у присутності каталізатора **K** і приводить до утворення сполуки **B**, що є сполукою Ru(III). В одному з дослідів було знайдено таку залежність концентрації **A** від часу:

t, c	10	30	60	120
[A], M	0,170	0,124	0,077	0,029

1. Визначте порядок реакції за **A**. Розрахуйте константу швидкості і концентрацію **A** при $t = 0$.

Сполука **A** має наведену нижче структурну формулу:



2. До якого класу хімічних сполук відноситься **A**? Напишіть рівняння реакції, наведеної в умові задачі, і запропонуйте формулу **B**.

3. Сполука **A** може існувати у формі двох ізомерів і в розчині дуже повільно ізомеризується в сполуку **A'**. Рівноважна суміш містить **A** і **A'** у співвідношенні 1:1. Поясніть відмінність між **A** і **A'**.

4. Якщо для реакції з H_2O_2 використати розчин **A**, який зберігали протягом декількох місяців, швидкість реакції (у присутності каталізатора **K**) зменшується в 1,7 рази у порівнянні зі свіжим розчином (за однакових інших умов). Визначте константу швидкості реакції **A'** з H_2O_2 (k').

5. Наведіть найбільш імовірну причину відмінності між k і k' , якщо каталізатор **K** є природним ферментом – пероксидазою хрому.

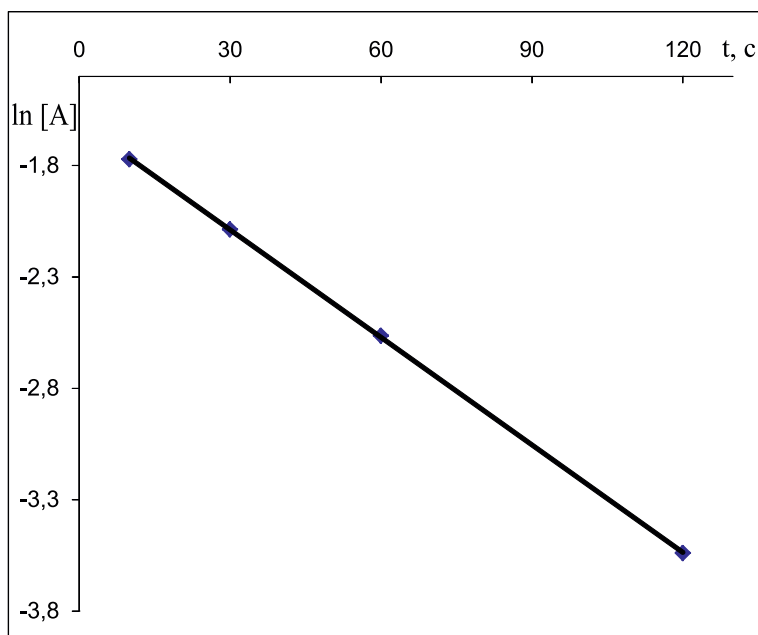
Розв'язок

1. Перевіримо, як описують експериментальні дані кінетичні рівняння різних порядків.

Для реакції першого порядку логарифм концентрації вихідної речовини лінійно залежить від часу реакції.

Час, c	10	30	60	120
ln [A]	-1,772	-2,087	-2,564	-3,540

Експериментально отримали лінійну залежність $\ln [A]$ від часу (t), тобто реакція має перший порядок:



Перевірка показує, що кінетичні рівняння для реакцій інших порядків не описують експериментальні дані.

Константа швидкості реакції дорівнює тангенсу куту нахилу одержаної прямої:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = (3,540 - 1,772) / (120 - 10) = 0,016 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Для розв'язання задачі графік можна не будувати, достатньо розрахувати константу за різними парами експериментальних точок і переконатися, що отримані значення співпадають.

Розрахуємо початкову концентрацію A .

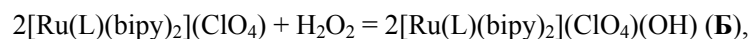
$$\ln [A] = \ln [A]_0 + k \cdot t.$$

Розрахунок, наприклад, за першою точкою дає:

$$\ln [A]_0 = -1,772 + 0,016 \cdot 10 = -1,612, \text{ звідки } [A]_0 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

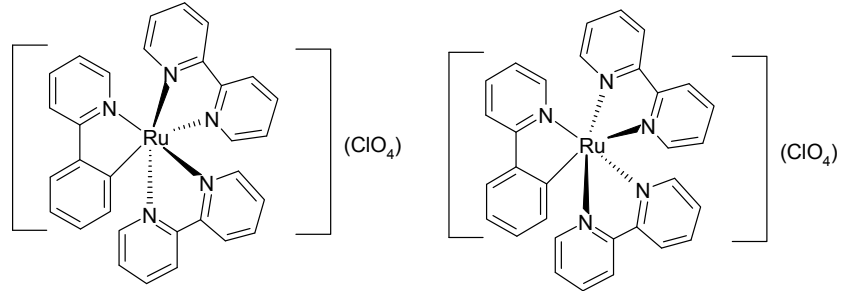
2. A містить зв'язок $\text{Ru}-\text{C}$ і відноситься до металоорганічних сполук.

Рівняння реакцій:



LH – 2-фенілпіридин.

3. **A** і **A'** – оптичні ізомери:



З умови задачі неможливо зробити висновок, який з ізомерів **A**, а який – **A'**.

$$4. v_{\text{початкова}} = k \cdot [A]_{\text{початкова}}$$

$$v_{\text{суміш}} = k \cdot [A]_{\text{рівн.}} + k' \cdot [A']_{\text{рівн.}} = [A]_{\text{рівн.}} \cdot (k + k') = 0,5 \cdot [A]_{\text{початкова}} \cdot (k + k'),$$

$$v_{\text{початкова}} / v_{\text{суміш}} = (k \cdot [A]_{\text{початкова}}) / (0,5 \cdot [A]_{\text{початкова}} \cdot (k + k')) = \\ = 2 \cdot k / (k + k') = 1,7,$$

$$2 \cdot k = 1,7 \cdot k + 1,7 \cdot k',$$

$$2 \cdot k - 1,7 \cdot k = 1,7 \cdot k',$$

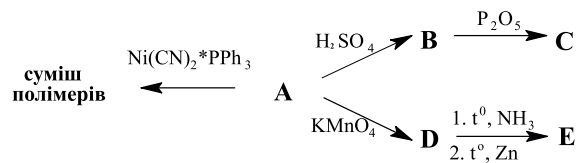
$$k' = 0,176 \cdot k,$$

$$k' = 0,0028 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

5. Імовірно, каталітичний центр ферменту є асиметричним і по-різному реагує з різними оптичними ізомерами **A**.

📖 Задача 3. Полімеризація

Вуглеводень **A** (C_6H_6) за наведеною нижче схемою легко перетворюється в ароматичні сполуки **C** (C_6H_8O) та **E** (C_4H_5N). В присутності комплексу нікель(II) ціаніду з трифенілфосфіном вуглеводень **A** утворює суміш полімерів, які складаються з елементарних ланок двох типів. Цікаво, що полімер, отриманий з гомолога сполуки **A**, який містить 8 атомів карбону та не містить метильних груп, складається з трьох типів елементарних ланок, при цьому поруч з ним утворюється також тример.



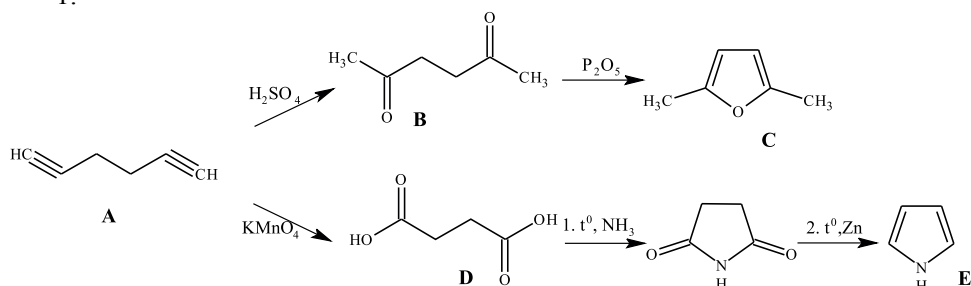
(H_2SO_4 – водний розчин, $KMnO_4$ – підкислений водний розчин при нагріванні)

1. Визначте сполуки **A** – **E**.
2. Наведіть будову елементарних ланок, що входять до складу полімерів, отриманих з вуглеводню **A**.

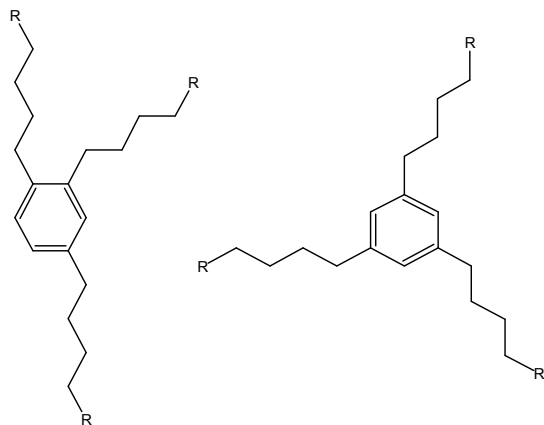
3. Поясніть відмінності в будові полімеру, отриманого з гомолога, що містить 8 атомів карбону, а також утворення тримеру.

Розв'язок

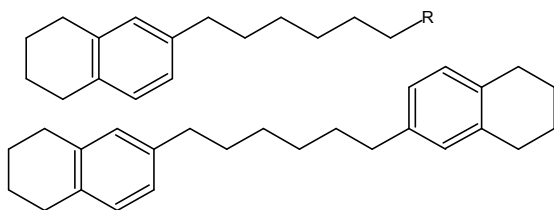
1.



2. Полімери, отримані з вуглеводню А, містять 1,3,5- та 1,3,4-заміщені бензольні кільця, при цьому кожна молекула А бере участь в утворенні двох бензольних кілець, тобто кожне кільце утворюється з трьох молекул А.



3. При утворенні полімеру з відповідного гомолога (окта-2,7-диіну) окрім ланок, що містять 1,3,5-заміщені та 1,3,4-заміщені бензольні кільця, утворюються також ланки, що містять тетрагідронафталінову систему, яка утворилася при взаємодії не трьох, а двох молекул гомолога. Цим також пояснюється утворення тримеру. У випадку сполуки А цей шлях не реалізується завдяки утворенню сильно напруженого циклобутанового кільця.

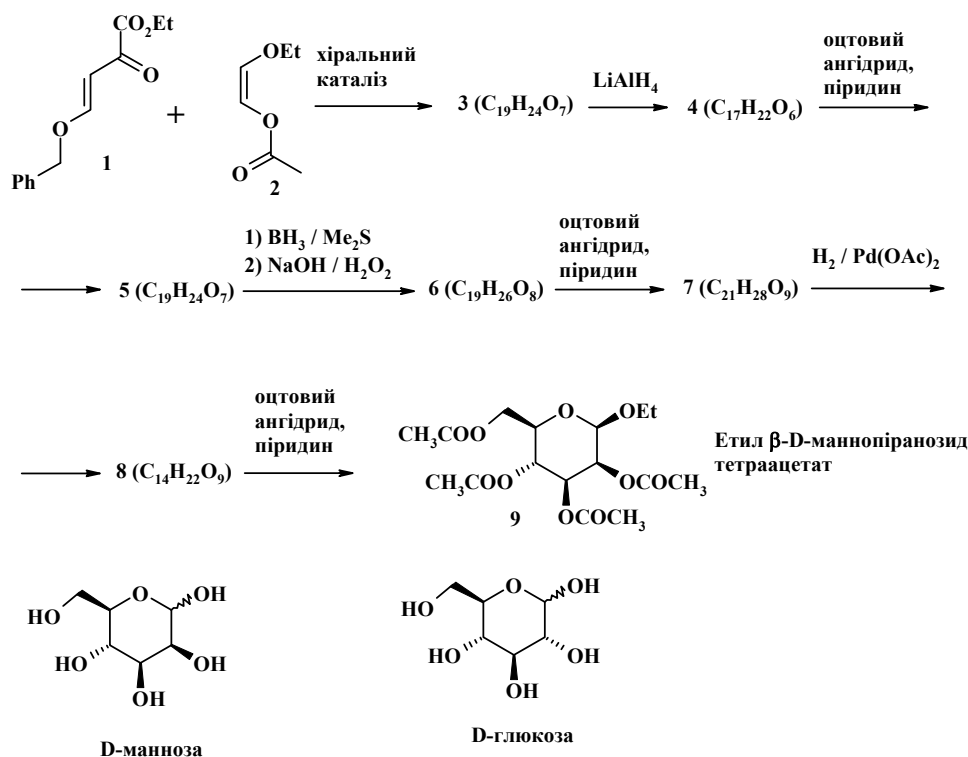


📖 Задача 4. Манноза по-датськи

The professor is just an overgrown boy who has been given the chance to play throughout his life.

Karl Anker Jørgensen

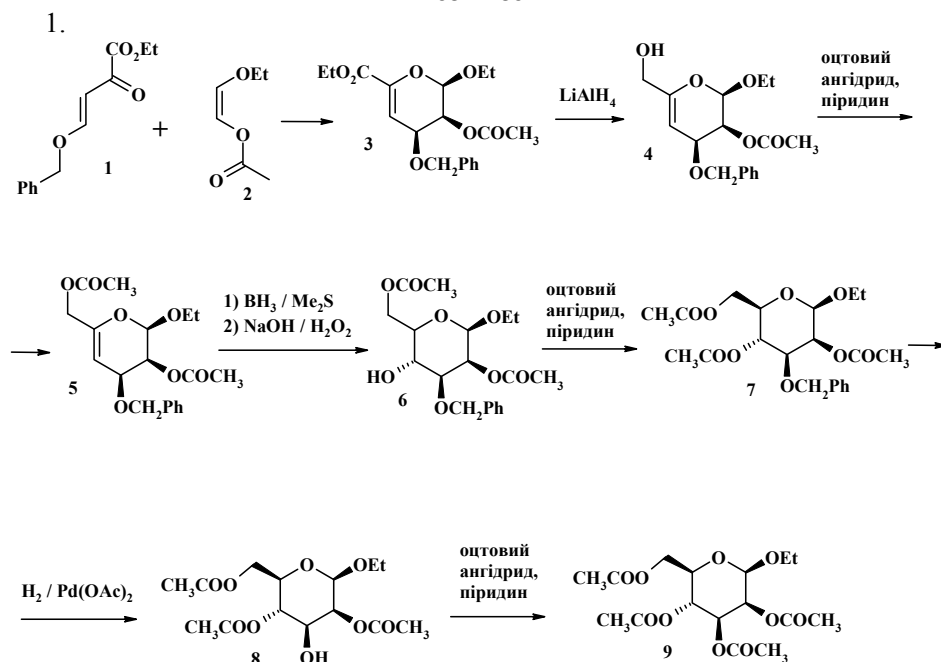
Нещодавно група вчених під керівництвом професора Карла Йоргенсена з Данії запропонувала ефективний метод синтезу похідних вуглеводів. Ключовою стадією, що формує карбоновий скелет сахариду, є так звана гетерореакція Дільса–Альдера між сполуками **1** та **2** з використанням хіральних металокомплексних каталізаторів, що забезпечує утворення лише одного енантіомеру **3**. Нижче наведено використання цього методу для синтезу похідного D-маннози **9**.



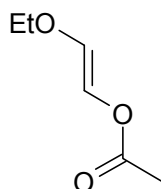
1. Зобразьте (зі стереохімічними деталями) просторову структуру сполук **3-8**.
2. Яку вихідну сполуку треба взяти замість сполуки **2**, щоб одержати (відповідно до наведеної схеми) етил-бета-D-глюкози тетраацетат?
3. Запропонуйте метод одержання маннози із сполуки **9**.
4. Зобразьте (зі стереохімічними деталями) просторову структуру продуктів реакції D-маннози з а) NaBH₄; б) HNO₃ (25%-ва, при нагріванні); в) EtSH, H⁺; г) NH₂OH; д) ацетоном, H⁺; е) бензальдегідом, H⁺.

5. У випадку останніх двох реакцій поясніть, чому з ацетоном селективно утворюється п'ятичленний циклічний кеталь, а з бензальдегідом – шестичленний циклічний ацеталь.

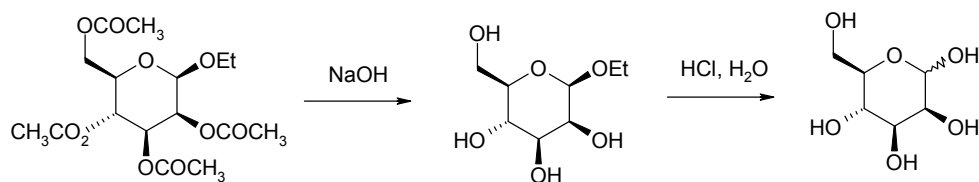
Розв'язок

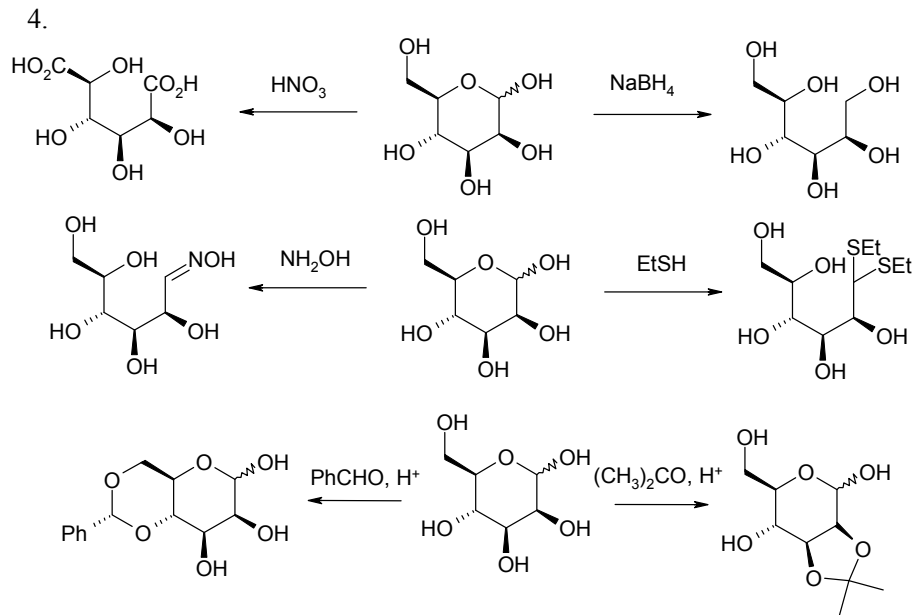


2. Цис-орієнтація 2-етокси- та 3-ацетоксизамісників в продукті **3** обумовлена *цис*-конфігурацією алкену **2**. Для одержання етил-бета-D-глюкози тетраацетату у відповідному продукті гетеро-реакції Дільса-Альдера має бути *транс*-орієнтація 2-етокси- та 3-ацетоксизамісників. Отже, необхідно взяти *транс*-2-етоксивінілацетат.

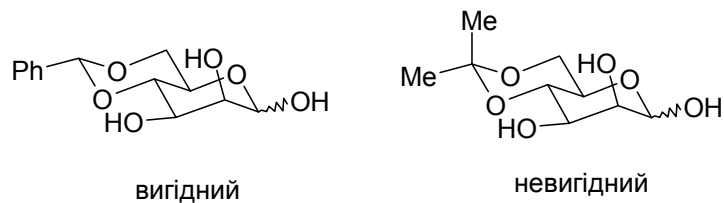


3. Маннозу можна одержати в два етапи: 1) лужний гідроліз ацетокси-груп; 2) кислотний гідроліз ацетальної групи:



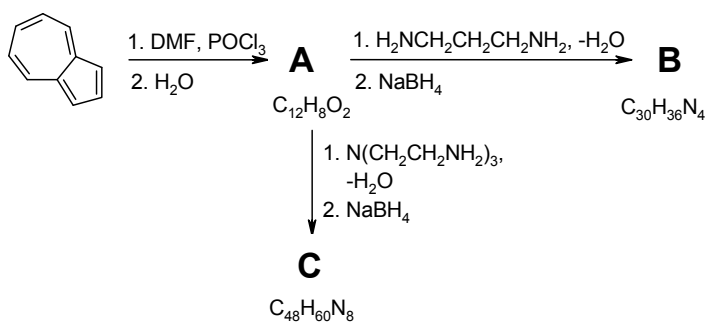


5. Утворення шестичленного ацетального циклу є вигідним у випадку бензальдегіду (фенільний замісник займає екваторіальне положення), але не є вигідним у випадку ацетону (за цих умов один з метильних замісників займе аксіальне положення). Тому у випадку ацетону йде утворення п'ятичленного кетального циклу. В свою чергу, утворення такого кетального циклу можливе лише за умов *цис*-розташування ОН-груп в 1,2-діольному фрагменті, тому реакція йде за гідроксильними групами при С-2 та С-3.



📖 Задача 5. Етюд у синіх тонах

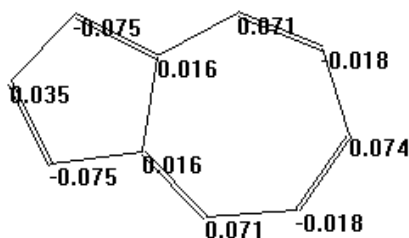
У 2001 році з виходом 56% вперше було отримано коронанд **B**, що містить в основі скелет азулену. Також з виходом 12% було отримано криптант **C**. Нижче наведено схему одержання сполук **B** та **C**, виходячи з азулену (DMF – N,N-диметилформамід; NaBH₄ – борогідрид натрію, відновник).



Скорочений опис сполуки спектра ПМР **B** має такий вигляд:

1,74 (4H, мультиплет), 2,18 (4H, широкий синглет), 2,74 (8H, триплет), 4,17 (8H, синглет), 7,01 (4H, триплет), 7,45 (2H, триплет), 7,67 (2H, синглет), 8,26 (4H, дублет), де числа позначають хімічний зсув сигналів, а у дужках наведено їхні інтегральну інтенсивність та мультиплетність.

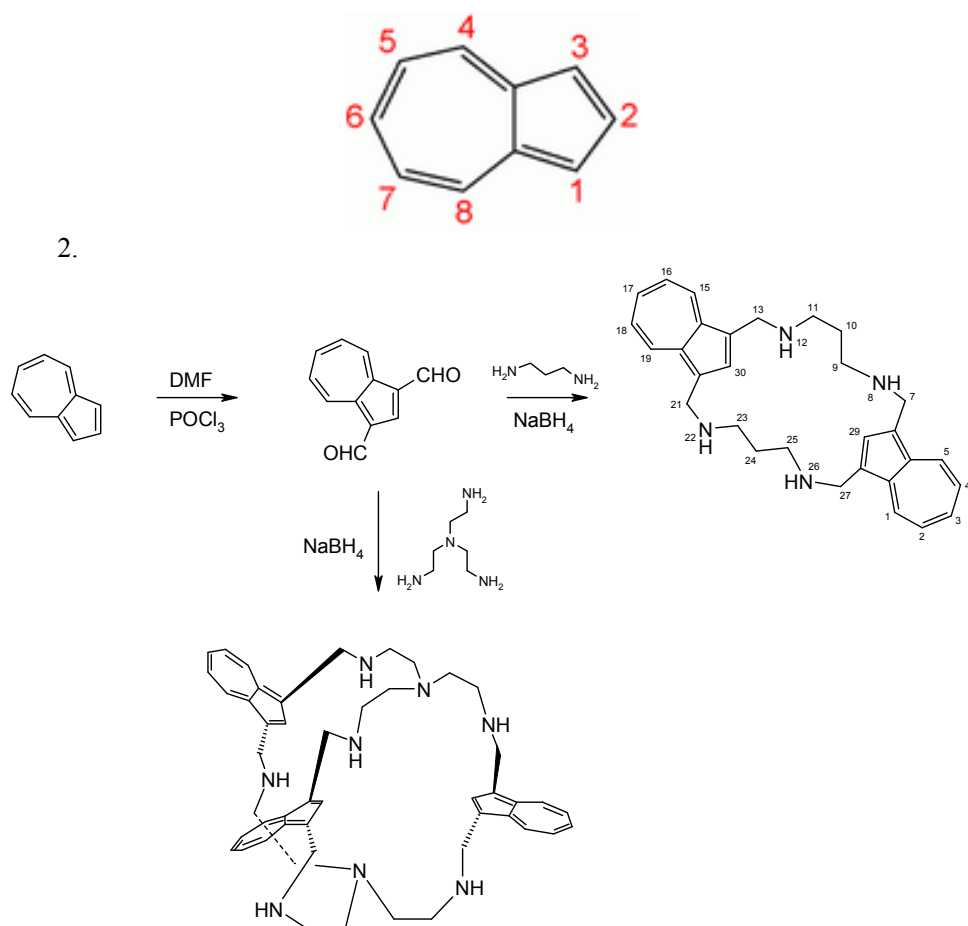
За допомогою методу молекулярних орбіталей у наближенні Хюккеля було виконано розрахунки для молекули азулену та встановлено заряди на атомах карбону:



1. Виходячи з цих даних, передбачте, за якими положеннями буде відбуватися атака молекули азулену електрофільними та нуклеофільними реагентами.
2. Розшифруйте схему та зобразьте структури сполук **A** – **C**. Поясніть різницю у виходах реакцій утворення **B** та **C**.
3. Яка частинка атакує молекулу азулену в реакції одержання сполуки **A**? Вкажіть роль, яку ця частинка виконує у реакції (електрофіл чи нуклеофіл).
4. Якомога повніше співвіднесіть сигнали у спектрі ПМР сполуки **B**. Покажіть, що спектральні дані підтверджують результати квантово-хімічних розрахунків.
5. Що таке криптанди та коронанди? Для чого вони застосовуються?

Розв'язок

1. Очевидно, що атака електрофільними реагентами матиме місце за атомами з найменшим зарядом, нуклеофільними – з найбільшим, тобто електрофіли реагуватимуть за атомами 1 та 3, нуклеофіли – 4, 6 та 8.



Низький вихід у реакції утворення **C** (у порівнянні з **B**) обумовлений помітно нижчим значенням $\Delta S_{\text{акт}}$ при утворенні біциклічної структури порівняно з моноциклічною структурою. Іншими словами, попередня організація реагентів, необхідна для одержання макроциклічної системи **C**, є більш ускладненою.

3. $\text{HC}(\text{Cl})=\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ – це так званий комплекс Вільсмайєра (катион). Він виконує роль електрофіла.

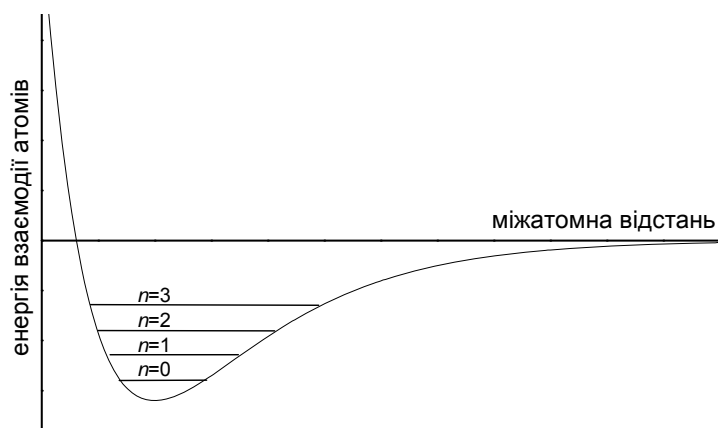
4. 1,74 (10- та 24- CH_2), 2,18 (8-, 12-, 22- та 26- NH), 2,74 (9-, 11-, 23- та 25- CH_2), 4,17 (7-, 13-, 21- та 27- CH_2), 7,01 (2-, 4-, 16- та 18- CH), 7,45 (3- та 17- CH), 7,67 (29- та 30- CH), 8,26 (1-, 5-, 15- та 19- CH).

Аналіз сигналів ароматичних протонів вказує на те, що утворюється саме 1,3-дизаміщений азулен: по-перше, має місце достатньо висока симетрія молекули, по-друге, лише у випадку, коли обидва замісники знаходяться у п'ятичленному кільці, в частині спектра вище 7 м. ч. спостерігається лише один синглет.

5. Коронанди та криптанди – макроциклічні полідентантні сполуки, здатні утворювати стійкі комплекси з катіонами металів. На відміну від коронандів, що містять один макроцикл, макроциклічна система криптандів є бі- або поліциклічною. Використовуються в якості каталізаторів міжфазного переносу, селективних екстрагентів металів тощо.

Задача 6. Двохатомні молекули

На рисунку схематично представлено криву потенціальної енергії двохатомної молекули.



Атоми як квантові об'єкти за співвідношенням невизначеностей Гейзенберга перебувають у постійному русі. У двохатомній молекулі цей рух можна зіставити з коливаннями пружинного маятника з характерною частотою $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (тут k – силова стала молекули, μ – приведена маса, пов'язана з масами m_1 , m_2 атомів: $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$).

Енергія таких коливань визначається формулою $E = \frac{h}{2 \cdot \pi} \omega \cdot (n + \frac{1}{2})$, де h – стала Планка, n – ціле число, що набуває значень 0, 1, 2...

Енергетичні коливальні рівні, відкладені від найнижчої точки графіка, схематично позначені на рисунку горизонтальними лініями.

З ІЧ-спектрів визначено частоти коливань молекул (1 Гц = 1 с⁻¹):

Молекула	H ₂	HD	D ₂	H ³⁵ Cl	D ³⁵ Cl
ω , ТГц	829,4	720,1	588,1	563,8	404,5

1. Дайте визначення кінетичній та потенціальній складовим енергії атомів у двохатомній молекулі. За якого співвідношення між ними відбуватиметься дисоціація молекули?

2. Позначте на графіку енергію дисоціації коливально незбудженої молекули.

3. Обчисліть силові константи наведених у таблиці молекул (вважайте, що відносна атомна маса збігається з нуклонним числом). Поясніть результат.

4. Узявши до уваги, що енергія дисоціації молекули H₂ становить 432 кДж/моль, обчисліть енергії дисоціації молекул D₂ та HD.

5. Обчисліть зміну енергії в реакції HCl + D₂ = DCl + HD. Класифікуйте цю реакцію як екзо- чи ендотермічну.

6. Чому, на вашу думку, температура впливає на тепловий ефект реакції?

Розв'язок

1. Кінетична енергія – це, переважно, енергія руху (внутрішньомолекулярного, тобто коливань) ядер атомів, формулу для її обчислення наведено в тексті умови. Потенціальна енергія – це енергія взаємодії атомів; навіть наближена формула для її обчислення досить складна, тому залежність її від міжатомної відстані в умові наведено в графічному вигляді. В момент дисоціації кінетична енергія має бути не меншою, ніж потенціальна (за абсолютною величиною).

2. Енергія дисоціації коливально незбудженої молекули – це відстань від нульового коливального рівня до рівня відліку енергії, який відповідає атомам, що не взаємодіють.

3. $\mu[\text{кг}] = \mu[\text{а.о.м.}] / (1000 \cdot N_A)$. З обчислених значень силових констант видно, що силові константи не залежать від атомних мас (розбіжність в межах похибки), а залежать лише від електронної оболонки молекули, тобто від заряду ядер та кількості електронів.

Молекула	H ₂	HD	D ₂	H ³⁵ Cl	D ³⁵ Cl
μ , а.о.м.	0,5	0,66667	1,0	0,97222	1,89189
k , кг·с ⁻²	571,3	574,3	574,5	513,3	514,2

4. Енергія дисоціації молекул H₂, D₂ та HD різнитиметься лише за рахунок енергії нульових ($n = 0$) коливань, тоді як потенціальна крива для цих молекул однакова. Отже, слід до енергії дисоціації молекули H₂ додати енергію нульових коливань ($E_0[\text{Дж/моль}] = \frac{h \cdot \pi}{4 \cdot \pi} \cdot N_A$) цієї молекули і відняти енергію нульових коливань молекули D₂ чи HD.

Молекула	H ₂	HD	D ₂	H ³⁵ Cl	D ³⁵ Cl
E_0 , кДж/моль	26,3	22,9	18,7	17,9	12,8
$E_{\text{дис}}$, кДж/моль	432	435,4	439,6		

5. Обчислимо зміну енергії в реакції як різницю енергій дисоціації її учасників:

$$17,9 + 18,7 - 12,8 - 22,9 = 0,9 \text{ (кДж/моль)}, \text{ екзотермічна реакція.}$$

6. За температури, вищої 0 К, заселяються вищі коливальні рівні молекул (збуджуються коливання з $n = 1, 2, \dots$). Оскільки ці рівні у реагентів і продуктів не збігаються, заселятися вони будуть по-різному. Цей факт у нашій схемі веде до зміни енергетики хімічної реакції.

📖 Задача 7. Важливий елемент

При прожарюванні речовини А масою 2,00 г утворюються проста речовина масою 0,25 г, утворена елементом X, та бінарна сполука А₁, в якій масова частка елемента X $w(X) = 42,6\%$. Гідроліз А₁ дає суміш газів Б₁ і Б₂.

При взаємодії Б₁ з аміачним розчином купрум(І) оксиду випадає жовто-бурий осад В. Газ Б₁ вступає в реакцію Кучерова, при цьому утворюється кетон

Г. При додаванні до Г концентрованої сульфатної кислоти утворюється ароматичний вуглеводень Г₁ (масова частка w(X) = 89,9%). Газ Б₂ взаємодіє в кислому середовищі з водою з утворенням речовини Д, яка є нестійкою і перегрупується у Г.

Також відомо, що при нагріванні Б₂ з металічним натрієм у середовищі (C₂H₅)₂O утворюється лише Б₁.

1. Визначте всі зашифровані сполуки і хімічний елемент X.
2. Напишіть рівняння гідролізу А₁.
3. Напишіть структурну формулу аніона, що входить до складу речовини А₁.
4. Які алотропні модифікації елемента X вам відомі? Наведіть не менше п'яти відповідей.

Розв'язок

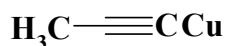
1. Елемент X – карбон, Б₁ – ацетиленовий вуглеводень. Ароматичні вуглеводні в кислому середовищі утворюються з метилкетонів. Отже, Г₁ – C_xH_y,

$$w(C) = 12 \cdot x / (12 \cdot x + y) = 0,899,$$

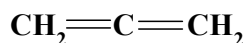
звідки $x = 1,33 \cdot y$, Г₁ – (C₃H₄)_n.

При n = 3 Г₁ – 1,3,5-триметилбензол. Г – ацетон; Б₁ – пропін.

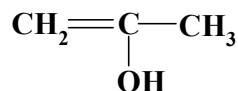
Сполука В:



Речовина Б₂ – аллен:



Речовина Д:



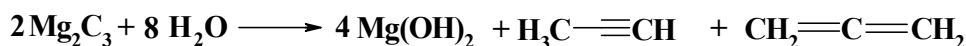
Речовина А₁ – карбід E_xC_y.

$$w(E) = x \cdot M(E) / (x \cdot M(E) + 12 \cdot y) = 1 - 0,426 = 0,574;$$

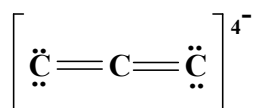
$$0,574 \cdot x \cdot M(E) + 6,89 \cdot y = x \cdot M(E); \quad M(E) = 16 \cdot y / x.$$

Умові задачі задовольняють y = 3 та x = 2. Отже, речовина А₁ – Mg₂C₃. Шляхом нескладних підрахунків отримуємо, що сполука А – MgC₂.

2.



3.



4. Алмаз, графіт, карбін, фулерен, вуглецеві нанотрубки, графен.

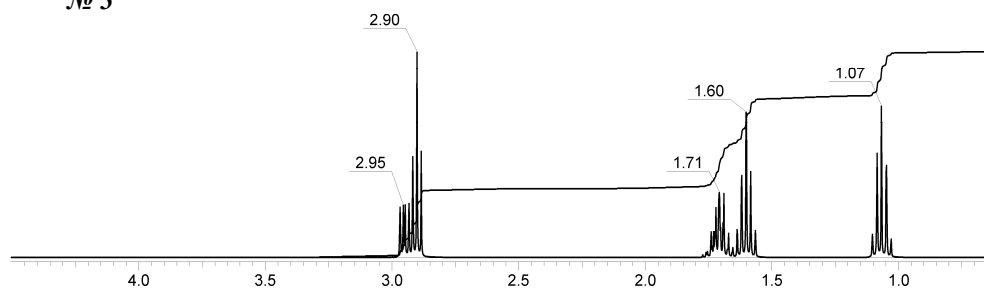
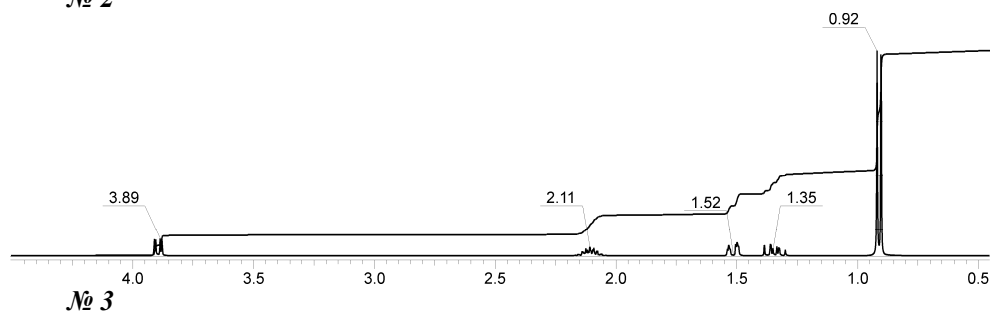
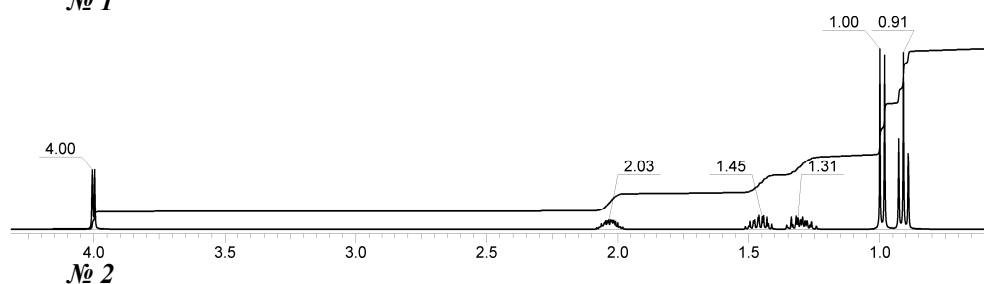
📖 Задача 8. ЯМР спектри

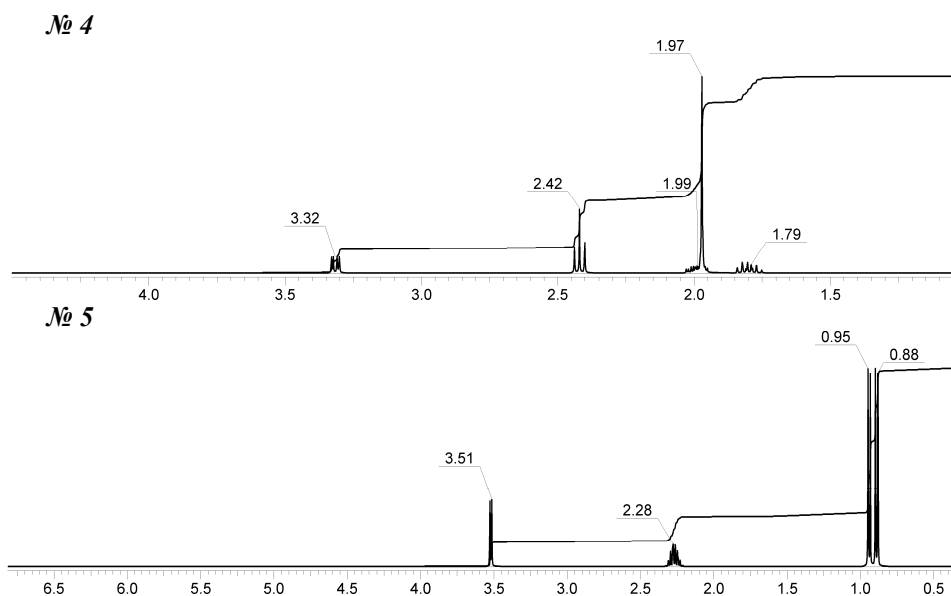
Нижче наведено ^1H ЯМР спектри п'яти природних амінокислот: валіну, метіоніну, ізолейцину, лізину, лейцину. Встановіть, який зі спектрів відповідає кожній з амінокислот. Проведіть також якомога повніше співвіднесення та вкажіть мультиплетність сигналів у спектрах. Для відповіді використовуйте форму, що додається.

Примітка: в експериментах ЯМР як розчинник було використано дейтеровану воду, тому у спектрах не наведено сигнали розчинника та протонів, що здатні до обміну.



№ 1





Форма для відповідей

Спектр № 1

Амінокислота:

Сигнал	4.00	2.03	1.45	1.31	1.00	0.91
Мультиплетність		мультиплет				
Номер(и) протонів		2				

Спектр № 2

Амінокислота:

Сигнал	3.89	2.11	1.52	1.35	0.92
Мультиплетність					
Номер(и) протонів					

Спектр № 3

Амінокислота:

Сигнал	2.95	2.90	1.71	1.60	1.07
Мультиплетність					
Номер(и) протонів					

Спектр № 4

Амінокислота:

Сигнал	3.32	2.42	1.99	1.97	1.79
Мультиплетність					
Номер(и) протонів					

Спектр № 5

Амінокислота:

Сигнал	3.51	2.28	0.95	0.88
Мультиплетність				
Номер(и) протонів				

Розв'язок

Спектр № 1

Амінокислота: Ізолейцин

Сигнал	4.00	2.03	1.45	1.31	1.00	0.91
Мультиплетність	d	m	m	m	d	t
Номер(и) протонів	1	2	3(4)	4(3)	6	5

Спектр № 2		Амінокислота: Лейцин			
Сигнал	3.89	2.11	1.52	1.35	0.92
Мультиплетність	dd	m	m	m	d
Номер(и) протонів	1	4	2(3)	3(2)	5,6
Спектр № 3		Амінокислота: Лізин			
Сигнал	2.95	2.90	1.71	1.60	1.07
Мультиплетність	dd	t	m	quint	quint
Номер(и) протонів	1	5	2	4	3
Спектр № 4		Амінокислота: Метіонін			
Сигнал	3.32	2.42	1.99	1.97	1.79
Мультиплетність	dd	t	m	s	m
Номер(и) протонів	1	4	2(3)	5	3(2)
Спектр № 5		Амінокислота: Валін			
Сигнал	3.51	2.28	0.95	0.88	
Мультиплетність	d	m	d	d	
Номер(и) протонів	1	2	3(4)	4(3)	

📖 Задача 9. Гідрид

Водень розглядають як перспективне пальне. Одним з недоліків такого пального є проблема його зберігання та транспортування. Найпростіше рішення – використати для цього оборотний процес утворення деякого гідриду металу.

Для реакції $\text{Me(тв)} + \text{H}_2(\text{г}) = \text{MeH}_2(\text{тв})$ з рівняння Вант-Гоффа витікає, що $\ln p_{\text{H}_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$. Підібрати метал, твердий стійкий гідрид якого розкладатиметься, скажімо, при 200°C, проблематично, але ситуацію може покращити нанотехнологія.

На рисунку схематично показано залежності $\ln p_{\text{H}_2}$ від $\frac{1}{T}$ для чотирьох зразків з різним розміром наночастинок.



Для довідки: зміна ентропії ΔS в процесі ізотермічного стискання ідеального газу від об'єму $V_{\text{вих}}$ до $V_{\text{кін}}$ обчислюється як $\Delta S = R \cdot \ln \frac{V_{\text{кін}}}{V_{\text{вих}}}$.

1. Обговоріть переваги та вади водню як пального.
2. Запишіть вираз для константи рівноваги згаданої реакції і виведіть записане в умові рівняння для p_{H_2} , пояснивши зміст позначень.

3. Оцініть значення ентальпії згаданої реакції, за якого гідрид розкладається (тиск водню над ним сягне атмосферного) при 200°C. Вважайте, що ентропія цієї реакції цілком визначається стисканням водню до об'єму, який займає гідрид металу (прийміть його густину 1,45 г/см³, як у MgH₂). Чи потрапляє ця величина в технологічно прийнятний інтервал «енергій зв'язку водню» 10-60 кДж/моль?

4. Який вигляд має доданок, що з'являється в правій частині наведеного в умові рівняння, скоригованого для опису хімії наночастинок? Відповідь поясніть, запишіть це рівняння.

5. Яка, на вашу думку, фізична природа цього доданка? Відповідь поясніть.

Розв'язок

1. Водень – екологічно чисте, неутруйне пальне, яке за наявності енергії можна добувати з дуже поширеної на Землі речовини – води. Найбільшими його вадами є леткість, внаслідок якої водень здатен утворювати гримучий газ (вибухонебезпечну суміш з повітрям чи киснем) в широкому інтервалі концентрацій, низька температура кипіння (20 К), низька густина рідкого водню та його текучість. Складні проблеми зберігання та транспортування водню є суто технологічними. За високих (робочих для двигуна внутрішнього згорання) температур проблемою може стати розчинність водню в металах.

2. Константа рівноваги $K = \frac{1}{p_{H_2}}$. Скомбінувавши її з інтегральною формою рівняння Вант-Гоффа $\ln K = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$, дістаємо формулу з умови задачі. В ній ΔH та ΔS – ентальпія та ентропія реакції утворення гідриду, R – універсальна газова стала, T – температура.

3. Обчислимо ентропію стискання водню при 200°C. Для 1 моль газу вихідним об'ємом буде $22,4 \cdot \frac{473}{273} = 38,8$ (л), а кінцевим – $1,45 \cdot 26 = 37,7$ (см³ або мл). Отже,

$$V_{\text{кін}} / V_{\text{поч}} = 37,7 / (38,8 \cdot 1000) = 9,72 \cdot 10^{-4},$$

$$\Delta S = 8,314 \cdot \ln 9,72 \cdot 10^{-4} = -57,7 \text{ (Дж / К} \cdot \text{моль)}.$$

За атмосферного тиску ($p_{H_2} = 1$) атм дістаємо: $\frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R} = 0$, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, звідки $\Delta H = -27,3$ кДж/моль, що потрапляє в технологічно прийнятний інтервал.

2. Лінійність залежності $\ln p_{H_2} - (1 / T)$ не порушується, тому доданок може містити відносно температури тільки члени виду a та/або (a / T) . В першому випадку лінії мають бути паралельними, у другому – проходити через одну й ту саму точку на вертикальній осі. Як видно з графіка, реалізується другий випадок. Оскільки ΔH і кут нахилу негативні, а зменшення розміру частки r веде до зменшення нахилу прямої, доданок має бути позитивним і зростати зі зменшенням r . (До речі, фізичні аргументи дозволяють уточнити: він також має бути пропорційним загальній площі поверхні частинок, яка, в свою чергу,

пропорційна $\frac{V_M}{r}$, де V_M – мольний об'єм твердої речовини, а також коефіцієнту поверхневого натягу, точніше, до його зміни в реакції). Отже, за графіком можна визначити таку форму скоригованого рівняння: $\ln p_{H_2} = \frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R} + \frac{a}{r^n \cdot T}$ в якій, $a > 0, n > 0$.

3. Фактично, доданок коригує ентальпію процесу. Це відбувається внаслідок додаткової енергії поверхневого натягу, яка зростає зі зменшенням наночастинки.

Задача 10. Метал для Форда

Одного разу після автоперегонів в Англії Генрі Форд, майбутній «автомобільний король», розглядав розбитий французький автомобіль. Його зацікавили уламки двигуна, зробленого з міцного, в'язкого та легкого матеріалу. Невдовзі в лабораторії Форда з'ясували, що цим матеріалом була сталь з домішками металу **X**. Після додаткових досліджень Форд впровадив нову сталь у виробництво, що дозволило йому полегшити його автомобілі, збільшити їх міцність, покращити ходові якості і цим зацікавити численних покупців.

Хімія сполук металу **X** є дуже цікавою. При електролізі розчину 1,092 г оксиду **A** цього металу в хлоридній кислоті на аноді виділяється жовто-зелений газ, а на катоді накопичується така ж кількість речовини фіолетового хлориду **B** масою 1,890 г, яка є хлоридом елемента **X**. При відновленні речовини **B** магнієм в атмосфері CO (під тиском 200 атм) утворюється жовта комплексна сполука **C** (масова частка магнію 5,195%, не містить хлору) масою 2,772 г. При обробці розчином хлоридної кислоти речовини **C** виділяється водень і утворюється зелена речовина **D** масою 2,628 г, нагрівання якої в інертній атмосфері дає метал **X**. За низьких температур речовина **D** димеризується.

1. Визначте метал **X**, напишіть рівняння реакції, що відбувається при його взаємодії з сумішшю HNO_3 та HF. Чому реакція не перебігає в присутності лише HNO_3 ?
2. Визначте сполуки **A** – **D**.
3. Напишіть рівняння згаданих перетворень.
4. Наведіть структурну формулу комплексу **C**.
5. Напишіть рівняння взаємодії рідини **D**: а) з воднем; б) з киснем.
6. Як у промисловості з оксиду **A** отримують **X**?
7. Поясніть причину димеризації **D**.

Розв'язок

1-3. Є достатньо даних про електроліз розчину оксиду **A**, щоб визначити невідомий метал. Жовто-зелений газ – це хлор. Оскільки виділяється така ж кількість речовини хлору, що і хлориду **B**, можна зробити висновок, що ступені окиснення металу в хлориді на 2 менше, ніж в оксиді:



Молярна маса оксиду $M(A) = 2 \cdot x + 16 \cdot n$, де x – молярна маса атомів металу,

молярна маса хлориду $M(B) = x + 35,5 \cdot (n - 2)$,

$$\frac{1,092}{1,89} = \frac{2 \cdot x + 16 \cdot n}{2 \cdot (x + 35,5 \cdot (n - 2))},$$

$$x = 29,63 \cdot n - 97,16.$$

n	x, г/моль	Me
4	21,3	
5	51,0	V
6	80,6	
7	108	Ag ???
8	140	

Отже, **A** – V_2O_5 , **B** – VCl_3 .

Визначимо масову частку **V** в комплексі **C**, враховуючи, що весь ванадій з хлориду перейшов до **C**:

$$w(V) = \frac{m(V)}{m(C)} \cdot 100\% = \frac{m(B) \cdot \frac{M(V)}{M(VCl_3)}}{m(C)} \cdot 100\% = \frac{1,89 \cdot \frac{51}{157,5}}{2,772} \cdot 100\% = 22,08\%.$$

Оскільки комплекс не містить хлору, лігандами є CO. Визначимо склад комплексу **C**:

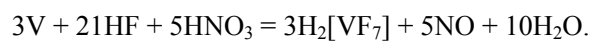
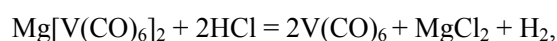
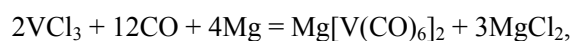
$$n(Mg) : n(V) : n(CO) = \frac{5,195}{24} : \frac{22,08}{51} : \frac{72,727}{28} = 0,216 : 0,433 : 2,597 = 1 : 2 : 12.$$

Отже, **C** – $Mg[V(CO)_6]_2$. В цьому комплексі ванадій має ступінь окиснення –1.

Кількість речовини $n(C) = \frac{2,772}{462} = 0,006$ (моль). Маса речовини **D** менше

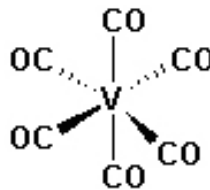
від маси речовини **C** на масу магнію, що містився в **C**. Отже, з 1 моль $Mg[V(CO)_6]_2$ утворюється 1 моль « $V_2(CO)_{12}$ » або 2 моль $V(CO)_6$. Таким чином, **D** – $V(CO)_6$.

Рівняння реакцій:

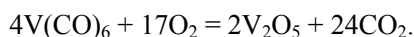
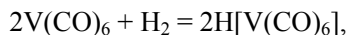


Поверхня ванадію вкрита щільною пасивуючою плівкою, у зв'язку з цим ванадій є стійким в агресивних середовищах. Роль HF зводиться до розчинення цієї плівки.

4.



5. Рівняння реакцій:

6. $\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} = 2\text{V} + 5\text{CaO}.$

7. У комплексі $\text{V}(\text{CO})_6$ ванадій містить 17 електронів, утворення 18-електронної оболонки відбувається при димеризації.

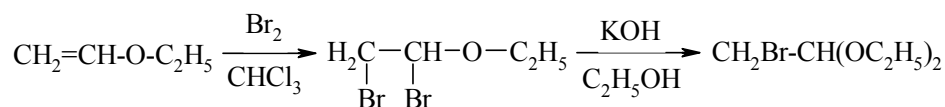
📖 Задача 11. Ланцюжок

Сполуку **A** (масова частка карбону 36,6%) одержують з вінілетилового етеру в дві стадії: спочатку обробляють бромом при охолодженні, а потім спиртовим розчином калій гідроксиду. В присутності сульфатної кислоти **A** активно взаємодіє з метилфеніловим етером при охолодженні. Продукт реакції **B** при нагріванні зі спиртовим розчином луку утворює речовину **C**, а при кип'ятінні в розчиннику з високою температурою кипіння, наприклад, у пентанолі-1, – речовину **D**. В останньому випадку в якості побічного продукту виділяється вода, а температура пари падає через утворення потрійного азеотропу. При взаємодії **D** з бромоводнем може утворюватися лише один продукт. Розчинність та інші фізичні властивості **C** і **D** різко відрізняються, але в їхніх мас-спектрах спостерігаються молекулярні іони однакової маси.

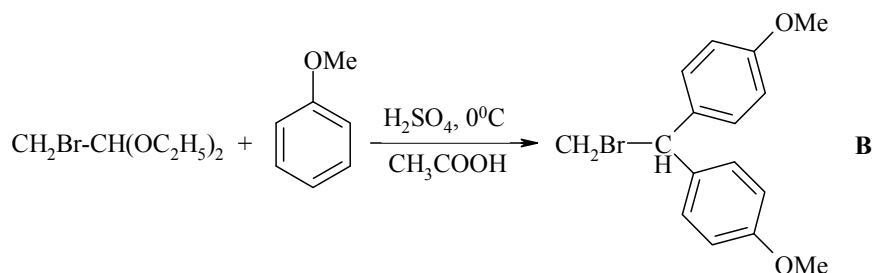
Встановіть будову сполук **A** – **D**. Напишіть рівняння реакцій.

Розв'язок

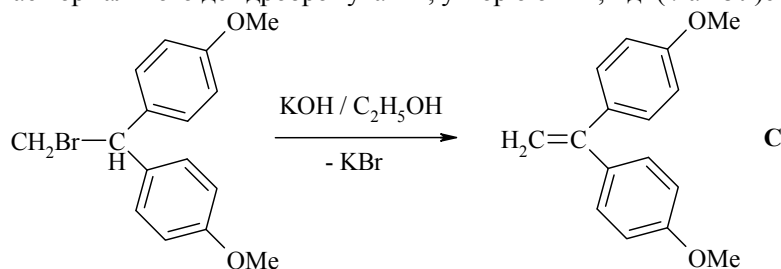
Сполука **A** – диетилацеталь бромацетальдегіду. Схема його одержання:



У присутності сульфатної кислоти він вступає в реакцію електрофільного заміщення з феноловими етерами:

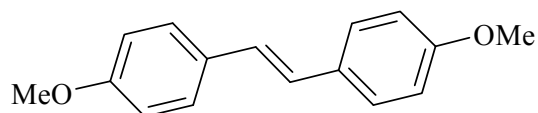


Одержаний 1,1-дизаміщений-2-брометан при взаємодії зі спиртовим розчином луку зазнає нормального дегідробромовання, утворюючи 1,1-ди(*n*-анізіл)етилен:



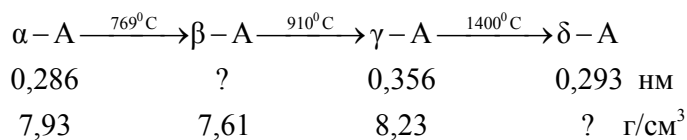
При кип'ятінні **B** у пентанолі також відбувається відщеплення бромоводню. Він миттєво реагує зі спиртом, утворюючи відповідний бромалкан і воду, що і призводить до потрійного азеотропу пентанол-бромпентан-вода. Оскільки молярні маси **C** і **D** однакові, але відрізняються їхні властивості, то **C** і **D** – ізомери.

D – 1,2-ди(*n*-анізіл)етилен (диметоксистильбен):

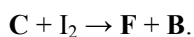
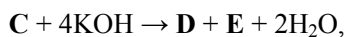
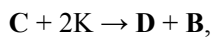


📖 Задача 12. Модифікації металу

Метал **A** утворює декілька модифікацій. Переходи між ними можна зобразити поданою нижче схемою, в якій зазначено параметри елементарних комірок та густину:



При нагріванні **A** у струмені газу **B** при 150°C та тиску 15 атм утворюється жовта летка рідина **C**, нерозчинна у воді, яка розкладається при 300°C. Хімічні властивості **C** описують такі схеми реакцій:



1. Визначте метал **A** та невідомі величини, позначені знаками питання, якщо α -, β -, δ - є модифікаціями з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою (один атом у центрі куба та вісім у вершинах). Яку ґратку має γ -модифікація?

2. Розшифруйте всі сполуки, якщо відомо, що **E** та **D** є солями, а молекула **B**, на відміну від ізоелектронної їй молекули **G₂**, має дипольний момент $\mu = 0,04 \cdot 10^{-29}$ Кл · м (заряд електрона $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл).

3. Опишіть будову молекули **B** методом молекулярних орбіталей та визначте заряди на атомах, якщо між'ядерна відстань становить 1,128 Å.

4. Яку будову має молекула **C** (вказіть стани гібридизації та ступені окиснення всіх атомів, електронну конфігурацію та кількість неспарених електронів центрального атома, геометричну форму молекули)? Яким є дипольний момент молекули **C**?

При розрахунках використовуйте атомні маси елементів з одним знаком після коми.

Розв'язок

1. Маса елементарної комірки для об'ємноцентрованої кубічної ґратки дорівнює $2m_A^0$, об'єм комірки a^3 , звідки $2m_A^0 = \rho \cdot a^3$, молярна маса **A**

$$M_A = \frac{N_A \cdot \rho \cdot a^3}{2} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 7,93 \cdot (0,286 \cdot 10^{-7})^3}{2} = 55,8 \text{ (г/моль)},$$

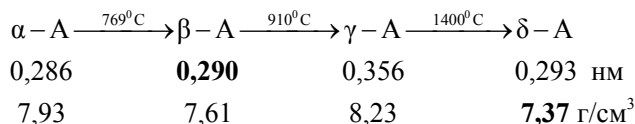
що відповідає Fe.

$$a_{\beta-A} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{N_A \cdot \rho}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 55,8}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 7,61}} = 0,290 \text{ (нм)},$$

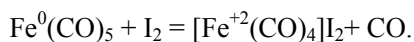
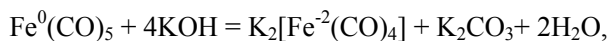
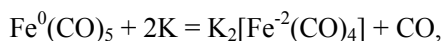
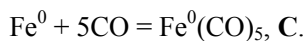
$$\rho_{\delta-A} = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{N_A \cdot a^3} = \frac{2 \cdot 55,8}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (0,293 \cdot 10^{-7})^3} = 7,37 \text{ г/см}^3.$$

$$n = \frac{N_A \cdot \rho \cdot a^3}{M(A)} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 8,23 \cdot (0,356 \cdot 10^{-7})^3}{55,8} = 4,$$

що відповідає гранецентрованій кубічній ґратці (по одному атому в центрі кожної грані куба та вісім у його вершинах).



2. **B** – CO, **G₂** – N₂.



3. Електронна будова молекули CO: $\sigma_{\text{O}}^2 \sigma_{\text{S}}^2 \pi_{\text{x,y}}^4 \sigma_{\text{C}}^2$ (один σ - та два π -зв'язки, дві незв'язуючі орбіталі).

$$\text{Заряди на атомах дорівнюють } \frac{0,04 \cdot 10^{-29}}{1,128 \cdot 10^{-10} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}} = 0,022, \quad {}^{+0,022}\text{C} \equiv \text{O}^{-0,022}.$$

4. $\text{Fe}^0(\text{C}^+ \equiv \text{O}^-)_5$, dsp^3 -гібридизація орбіталей атома Fe, sp -гібридизація орбіталей атомів C і O, молекула має форму тригональної біпіраміди.

Електронна конфігурація центрального атома така: $\text{Fe}^0 - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^0 4p^0$, неспарених електронів немає.

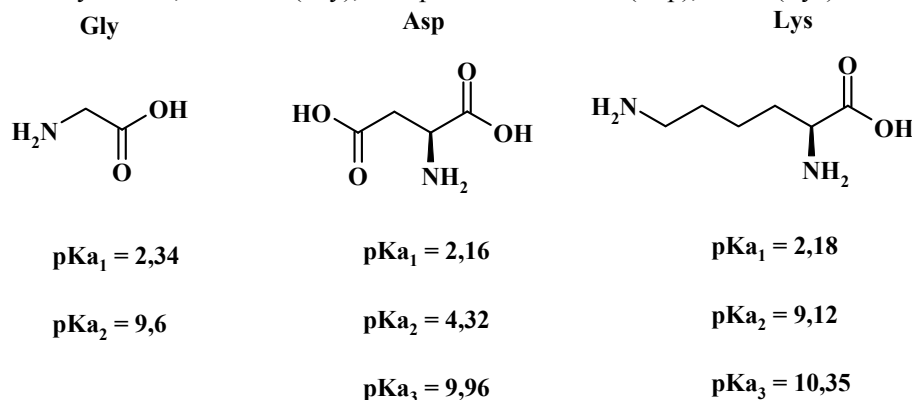
Дипольний момент молекули $\mu = 0$.

📖 Задача 13. Амінокислоти

Амінокислоти (АК) є складовими частинами білків, які відіграють величезну роль у побудові живих організмів. Для встановлення амінокислотної послідовності в природних білках необхідні такі методи розділення амінокислот, які забезпечують виділення АК у чистому виді. Одним з перших та найзручніших методів був і залишається електрофорез. Основа цього методу полягає в тому, що загальний заряд молекули АК і, відповідно, рухливість молекул АК відносно нерухомих електродів залежать від рН середовища.

Однією з базових характеристик молекули АК у цьому методі є ізоелектрична точка (ІТ) – значення рН, при якому молекула амінокислоти в цілому незаряджена.

Представниками найпоширеніших природних амінокислот, які зустрічаються у білках, є гліцин (Gly), аспарагінова кислота (Asp), лізин (Lys):



В розчині молекули АК існують переважно у виді цвіттер-іонів.

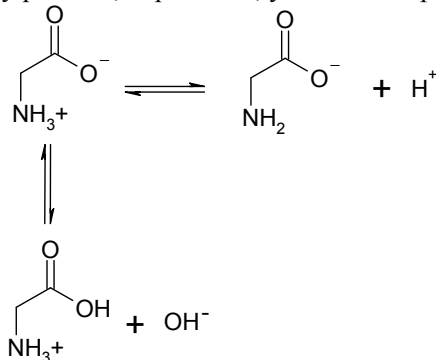
1. Зобразьте схему рівноваг, які встановлюються у розчині гліцину.
2. Зобразьте структури форм лізину, що існують у розчинах, та запишіть вирази для відповідних констант рівноваги.
3. Чому дорівнює рН розчину аспарагінової кислоти з концентрацією 0,01 моль/л?
4. Оцініть значення ІТ для кожної з АК. Зробіть відповідні висновки та запропонуйте спосіб розділення цих АК методом електрофорезу.

5. Скільки можливих трипептидів можна добути з цих трьох АК?

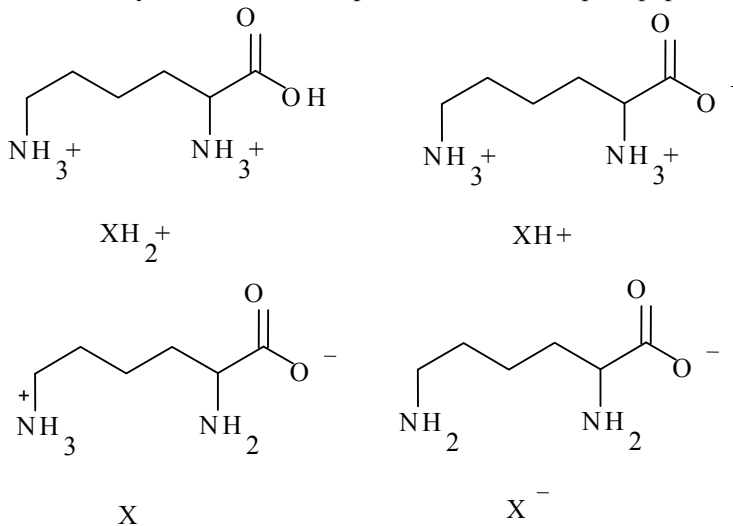
6. При нагріванні гліцину відбувається його поліконденсація. Середня молярна маса отриманого полімеру, за даними аналізу, складає близько 2000 г/моль. Розрахуйте кількість молекул гліцину, потрібних для отримання 1 молекули даного полімеру.

Розв'язок

1. У розчині гліцину існує рівновага між трьома формами гліцину. Вміст кожної з форм змінюється відповідно до зміни pH середовища. Нейтральні молекули АК існують у розчині, переважно, у виді цвіттер-іонів:



2. У розчині лізину встановлюється рівновага між чотирма формами:



Треба звернути увагу на розподіл заряду на аміногрупах Lys в залежності від ступеня протонування. В літературі вказують, що переважною формою в розчині лізину є цвіттер-іон X, в якому позитивний заряд несе ε-аміногрупа («Protonation steps for Lys at the ε- and α-amino groups are not completely separated. ...Lys with the deprotonated α-amino and protonated ε-amino groups predominates over Lys with the protonated α-amino and deprotonated ε-amino groups», O.Yamauchi, A. Odani, Pure Appl. Chem., 1996, vol. 68, No. 2, pp. 469-496).

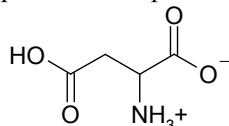
Вирази для констант рівноваги:

$$K_1 = [\text{XN}^+] \cdot [\text{H}^+] / [\text{XN}_2^+],$$

$$K_2 = [\text{X}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{XN}^+],$$

$$K_3 = [\text{X}^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{X}].$$

3. Переважною формою в розчині аспарагінової кислоти є такий цвіттер-іон:



Кислотність розчину обумовлена дисоціацією γ -карбоксигрупи (α -аміногрупа та зв'язана з нею карбоксильна група дезактивовані внаслідок утворення стійкої системи цвіттер-іона завдяки іон-іонній взаємодії й утворенню системи водневих зв'язків). Отже, $[\text{H}^+] \approx (K_2 \cdot c)^{0.5}$, $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 3,16$.

4. Для біфункціональних амінокислот, яким є гліцин,

$$\text{IT} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) / 2 = 5,97.$$

В основу виведення цієї формули покладено рівність концентрацій протонованої та депротонованої форм Gly.

IT для трифункціональних амінокислот теж приблизно дорівнює виразу, аналогічному для Gly, але треба зазначити, що IT для Asp лежить у кислому середовищі, що пояснюється зростанням вмісту цвіттер-іона із зростанням концентрації іонів H^+ , для Asp

$$\text{IT} \approx (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) / 2 = 3,24.$$

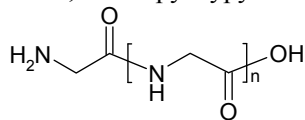
IT для лізину лежить у лужному середовищі. Наявність кінцевої аміногрупи викликає протонування молекули Lys, що надає молекулі деякого сумарного позитивного заряду. Для того щоб молекула була електронейтральною, необхідно дезактивувати позитивний заряд. Саме це реалізується у середовищах з високим значенням pH, для Lys

$$\text{IT} \approx (\text{p}K_2 + \text{p}K_3) / 2 = 9,74.$$

Отже, якщо необхідно розділити суміш цих АК, можна створити певне значення pH (оптимальний варіант 5,97), а в розчин внести два електроди. Відповідно, за даного значення pH молекули Asp будуть, переважно, рухатись у напрямку позитивно зарядженого електрода, а молекули Lys рухатимуться до іншого електрода. Молекули Gly не будуть рухатись до жодного з електродів. На цьому й ґрунтується один з методів розділення АК. Також будуть різнитися відносні швидкості руху молекул АК.

5. $27 = 3^3$.

6. Молекула, що утворилася, має структуру



Легко показати, що $n = 33$. Для отримання 1 молекули даного полімеру необхідно 34 молекули Gly.

48 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЛУГАНСЬК, 2011 рік)

8 КЛАС

📖 Задача 1. Чудові гази

Елементи **A** і **B** утворюють один з одним низку бінарних сполук № 1–7. Вміст **A** у цих сполуках наведено у таблиці:

№ сполуки	1	2	3	4	5	6	7
Масова частка A , %	36,4	53,3	63,1	69,6	69,6	74,1	63,1*

*Існування сполуки 7 теоретично передбачено у 1993 р.; синтезована у 2010 р., стійка при -40°C .

За н.у. сполуки 1, 2, 4 – гази, 3 у значній мірі розкладається, 5 – рідина, 6 – тверда речовина, прості сполуки, утворені елементами **A** і **B**, – гази. Молярна маса сполуки 7 вдвічі перевищує молярну масу сполуки 3.

1. Встановіть невідомі елементи **A** та **B**. Відповідь підтвердіть розрахунками.
2. Запишіть структурні формули сполук № 1–6 за н.у. Вкажіть тип гібридизації некінцевих атомів та геометрію частинок.
3. Порівняйте (якісно) розчинність у воді сполук № 1–6, у разі протікання хімічних реакцій запишіть їхні рівняння.
4. Вкажіть, чи отруйні речовини 1–6 («так» / «ні»), зазначте колір зашифрованих сполук.
5. Запропонуйте можливу будову молекули сполуки 7, якщо відомо, що вона містить два типи атомів елемента **B**, а дипольний момент молекули дорівнює нулю.

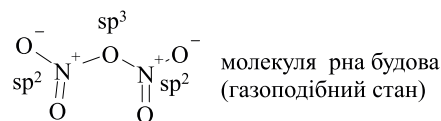
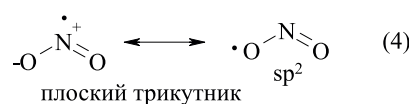
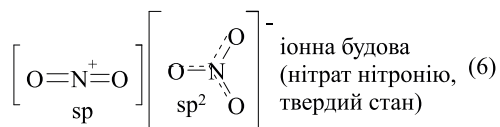
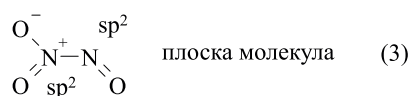
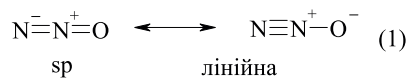
Розв'язок

1. Оскільки прості речовини, утворені елементами **A** і **B**, за н.у. є газами, цими елементами можуть бути H, N, O, F, Cl. Виходячи з масових часток елемента **A**

у сполуках, гідроген можна відкинути. Флуор з N, O чи Cl не утворює сім сполук, тому його теж відкидаємо. Тепер вже легко дійти до висновку, що елемент **A** – кисень. Хлор не підходить, оскільки утворює з киснем лише п'ять сполук: Cl₂O, ClO₂, Cl₂O₄, Cl₂O₆, Cl₂O₇. Отже, **A** – O, **B** – N.

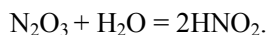
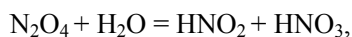
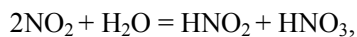
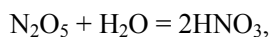
2.

№ сполуки	1	2	3	4	5	6	7
Масова частка N, %	36,4	53,3	63,1	69,6	69,6	74,1	63,1
Сполука	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅	N ₄ O ₆



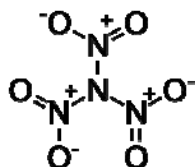
3. NO та N₂O не реагують з водою. Найгірше розчиняється NO, розчинність N₂O більша за рахунок полярності молекули.

Сполуки 3–6 з водою реагують, їхня розчинність значно вища. За спаданням розчинності:



4. Сполуки 2–6 отруйні, NO, N₂O, N₂O₄, N₂O₅ – безбарвні, N₂O₃ – блакитний.

5. Сполука 7 – N(NO₂)₃:



📖 Задача 2. Закон Генрі, або гази теж розчиняються

Протягом тривалої еволюції живі організми пристосувалися до різних умов існування. Одним з найцікавіших та найменш досліджених на даний момент середовищ існування залишається водний світ. У воді присутні ті ж гази, що й у повітрі, але в іншому співвідношенні. Розчинність газів у воді та їх тиск над розчином пов'язані між собою законом Генрі: концентрація розчиненого газу прямо пропорційна його парціальному тиску. Саме наявність розчинених газів у воді і дозволяє існувати живим організмам у водному середовищі.

Дані щодо розчинності основних компонентів повітря у воді при парціальному тиску даного газу 1 Бар та температурі навколишнього середовища 0°C наведено нижче (вказано об'єм газу в мл, який поглинається 1 л дистильованої води):

Таблиця 1

Газ	Розчинність
Азот	42
Аргон	102
Вуглекислий газ	1712
Кисень	53

1. Розрахуйте вміст вуглекислого газу в атмосфері (в мольних та масових частках), якщо за нормальних умов масова частка розчиненого вуглекислого газу становить 0,0001%.

2. Запропонуйте склад газової суміші (в мольних та масових частках), яка складається з чотирьох основних компонентів повітря, якщо при її розчиненні у чистій воді утворюється розчин, в якому масові частки цих газів рівні між собою.

Розчин, насичений повітрям певного лабораторного приміщення за н.у., нагріли. Газ, що виділився, мав склад (в об'ємних частках):

Таблиця 2

Газ	Об'ємна частка
Азот	0,62
Аргон	0,015
Вуглекислий газ	0,015
Кисень	0,35

3. Розрахуйте склад (у масових частках) газової суміші, що виділилася з цього розчину.

4. Розрахуйте склад повітря (в об'ємних частках), яким був насичений даний розчин.

5. Дією сухого льоду вдалося різко охолодити насичений водний розчин аргону (об'єм розчину складає 1 л, а тиск газу над розчином приблизно 1 Бар). В результаті отримали приблизно 650 мг безбарвних кристалів, що містять весь аргон з розчину. Вкажіть найпростішу формулу отриманих кристалів (у сполуці міститься 1 атом аргону). Яка валентність аргону в даній сполуці?

Середню молярну масу повітря вважайте рівною 29 г/моль.

Розв'язок

1. Вважаючи, що масова частка вуглекислого газу в розчині дуже мала, можна припустити, що у 1 л води (або в 1000 г розчину) міститься $1000 \cdot 0,0001 / 100 = 0,001$ (г) CO_2 . При парціальному тиску 1 Бар розчиняється $1712 / 22400 = 0,0764$ (моль) газу. У нашому випадку розчинено лише $0,001 / 44,01 = 2,27 \cdot 10^{-5}$ (моль), тобто парціальний тиск CO_2 складає $2,27 \cdot 10^{-5} / 0,0764 = 2,97 \cdot 10^{-4}$ (Бар). Отже, мольна частка CO_2 в атмосфері складає $3 \cdot 10^{-4}$ (0,03%), масова частка – $0,000297 \cdot 44,01 / 29 = 4,5 \cdot 10^{-4}$ (0,045%).

2. Припустимо, що в розчині міститься по 1 г кожного газу. Проведемо необхідні розрахунки (на прикладі азоту N_2): кількість речовини азоту

$$n(\text{N}_2) = m(\text{N}_2) / M(\text{N}_2) = 1 / 28,02 = 0,0357 \text{ (моль)}.$$

За парціального тиску 1 Бар розчиняється приблизно $42 / 22400 = 0,001875$ (моль) азоту. Для розчинення необхідної кількості азоту потрібно створити його тиск $0,0357 / 0,001875 = 19,04$ (Бар).

Для інших газів тиски будуть такими: кисень – 13,21 Бар, аргон – 5,49 Бар, вуглекислий газ – 0,30 Бар. Отже, склад газової суміші:

$$\text{мольні частки: } x(\text{N}_2) = 0,501, x(\text{O}_2) = 0,347, x(\text{Ar}) = 0,144, x(\text{CO}_2) = 0,0080.$$

$$\text{масові частки: } w(\text{N}_2) = 0,449, w(\text{O}_2) = 35,6, w(\text{CO}_2) = 0,011\%, w(\text{Ar}) = 0,184.$$

$$3. w(\text{N}_2) = 0,582, w(\text{O}_2) = 0,376, w(\text{CO}_2) = 0,022, w(\text{Ar}) = 0,020.$$

4. Склад газу, що виділився, відповідає складу розчину. Тому з розрахунків, аналогічних наведеним у п. 2, знаходимо об'ємні частки газів:

$$x(\text{N}_2) = 0,685, x(\text{O}_2) = 0,307, x(\text{Ar}) = 0,0068, x(\text{CO}_2) = 0,0004.$$

5. Розрахуємо масу аргону, що містився в насиченому розчині:

$$m = 102 / 22400 \cdot 40 = 0,182 \text{ (г)}.$$

Залишок маси кристалів припадає на воду, яка кристалізувалася разом з аргонем. Її маса $650 - 182 = 468$ (мг). Мольне співвідношення аргону та води $\sim 5,7 : 1$. Отже, формула сполуки $\text{Ar} \cdot 5,7\text{H}_2\text{O}$. Ця речовина є клатратом. В ній аргон знаходиться у клітці з молекул води. Отже, валентність аргону в цій сполуці 0.

▣ Задача 3. Розчинність

У таблиці наведено розчинність оксиду барію у воді:

Температура, °С	0	20	50	80
Розчинність BaO , г / 100 г води	1,5	3,84	11,75	90,8

При охолодженні насиченого при 80°C розчину до більш низької температури в осад випадає лише продукт **X** (масові частки $w(\text{Ba}) = 43,49\%$, $w(\text{O}) = 50,79\%$).

1. Розшифруйте **X**.

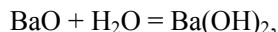
2. Розрахуйте розчинність $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та **X** при 0°C , 20°C , 50°C , 80°C .

3. Яка маса X утвориться при охолодженні 100 г насиченого розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ від 70°C до 10°C ?

Вважайте температурну залежність розчинності $\text{Ba}(\text{OH})_2$ лінійною від 0°C до 30°C та від 50°C до 90°C .

Розв'язок

- $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
- При розчиненні оксиду барію у воді утворюється гідроксид:



тому частина води переходить до складу гідроксиду барію. Результати:

Температура, $^\circ\text{C}$	0	20	50	80
Розчинність $\text{Ba}(\text{OH})_2$, г / 100 г води	1,68	4,31	13,31	113,6

Температура, $^\circ\text{C}$	0	20	50	80
Розчинність $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, г / 100 г води	3,14	8,24	27,6	>200 (не можна встановити точно)

3. Скористаємося лінійністю залежності розчинності $\text{Ba}(\text{OH})_2$ від 0°C до 30°C та від 50°C до 90°C :

$$S(10^\circ\text{C}) = (1,68 + 4,31) / 2 = 3,0 \text{ г / 100 г води,}$$

$$S(70^\circ\text{C}) = 113,6 - (113,6 - 13,31) / 3 = 80,2 \text{ г / 100 г води.}$$

$$\text{Масові частки дорівнюють: } w(10^\circ\text{C}) = 0,0291, w(70^\circ\text{C}) = 0,458.$$

Для 100 г вихідного розчину складемо вираз для масової частки $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$\frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2)_{70} - w(\text{Ba}(\text{OH})_2)_X \cdot m}{100 - m} = w(10^\circ\text{C}),$$

де m – маса осаду $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, звідки

$$\frac{45,8 - 0,543 \cdot m}{100 - m} = 0,0291, m(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 80,9 \text{ г.}$$

📖 Задача 4. Дефект маси

Утворення ядра з елементарних частинок пов'язано з помітним зменшенням маси (дефект маси). Це означає, що розглянутий процес повинний супроводжуватися колосальним енергетичним ефектом. Одній атомній одиниці у дефекті маси відповідає енергія в 931 МеВ. Якщо загальну енергію утворення ядра з елементарних часток поділити на його масу, то отримують величину «ядерної енергії зв'язку».

1. Визначте склад природної міді, що складається з двох нуклідів (^{63}Cu та ^{65}Cu).

2. Відомо, що «однойменні заряди відштовхуються». Чому протони не полишають ядро, відштовхуючись один від одного?

Для міді відома низка нестійких радіоактивних нуклідів. Наприклад, для нукліду ^{64}Cu одночасно перебігають процеси К-захвату, β -розпаду та β^+ -розпаду (позитронний розпад).

3. Напишіть рівняння ядерних реакцій, за якими відбувається розпад нукліда ^{64}Cu .

Для довідки: $m_p = 1,0073$ а.о.м., $m_n = 1,0087$ а.о.м., $m_e = 5,4858 \cdot 10^{-4}$ а.о.м., «ядерна енергія зв'язку» для природної міді дорівнює $8,6$ МеВ / а.о.м, середня атомна маса купрум у природній міді $63,546$ а.о.м.

Розв'язок

1. Знайдемо масу ядер нуклідів без дефекту маси:

$$\text{Для } ^{63}\text{Cu} : m(63) = 29 \cdot 1,0073 + (63 - 29) \cdot 1,0087 = 63,5075 \text{ (а.о.м.)},$$

$$\text{Для } ^{65}\text{Cu} : m(65) = 29 \cdot 1,0073 + (65 - 29) \cdot 1,0087 = 65,5249 \text{ (а.о.м.)}.$$

Знайдемо загальну енергію утворення з елементарних частинок:

$$E(^{63}\text{Cu}) = 63,5075 \cdot 8,6 = 546,16 \text{ (МеВ)},$$

$$E(^{65}\text{Cu}) = 65,5249 \cdot 8,6 = 563,51 \text{ (МеВ)}.$$

Знайдемо дефект маси:

$$\Delta m(^{63}\text{Cu}) = 546,16 \text{ МеВ} \cdot 1 \text{ а.о.м.} / 931 \text{ МеВ} = 0,5866 \text{ а.о.м.},$$

$$\Delta m(^{65}\text{Cu}) = 563,51 \text{ МеВ} \cdot 1 \text{ а.о.м.} / 931 \text{ МеВ} = 0,6053 \text{ а.о.м.}$$

Знайдемо масу ядер нуклідів з урахуванням дефекту маси:

$$m_1(^{63}\text{Cu}) = 63,5075 - 0,5866 = 62,9209 \text{ (а.о.м.)},$$

$$m_1(^{65}\text{Cu}) = 65,5249 - 0,6053 = 64,9196 \text{ (а.о.м.)}.$$

Знайдемо масу атомів нуклідів з урахуванням дефекту маси:

$$m(^{63}\text{Cu}) = 62,9209 + 29 \cdot 5,4858 \cdot 10^{-4} = 62,9368 \text{ (а.о.м.)},$$

$$m(^{65}\text{Cu}) = 64,9196 + 29 \cdot 5,4858 \cdot 10^{-4} = 64,9355 \text{ (а.о.м.)}.$$

Визначимо мольні частки нуклідів у природній міді (x – мольна частка нукліду ^{63}Cu):

$$62,9368 \cdot x + 64,9355 \cdot (1 - x) = 63,546, 1,3895 = 1,9987 \cdot x, x = 0,6952.$$

Отже, природна мідь містить $69,52\%$ ^{63}Cu і $30,48\%$ ^{65}Cu .

2. Стабільність ядер обумовлена так званою сильною взаємодією. На відстанях близько 10^{-15} м (що відповідає відстаням між нуклонами в ядрі) енергія взаємодії протонів настільки велика, що її величина дозволяє навіть не враховувати кулонівську взаємодію зарядів протонів.

3. β -розпад: $^{64}_{29}\text{Cu} \rightarrow ^{64}_{30}\text{Zn} + ^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$,

β^+ -розпад: $^{64}_{29}\text{Cu} \rightarrow ^{64}_{28}\text{Ni} + ^0_{+1}\text{e} + \nu_e$,

К-захват: $^{64}_{29}\text{Cu} + \text{e}^- \rightarrow ^{64}_{28}\text{Ni} + \nu_e$.

📖 **Задача 5. Хімічна історія**

Бал

Астрономія

1 Назва цього елемента співзвучна з назвою супутника Сатурна, хоча походження назви пов'язане з міфологією.

2 Ці елементи отримали свої назви на честь **трьох** найбільш віддалених планет Сонячної системи.

3 **Два** елементи, названі на честь астероїдів.

Географія

4 Відразу **4** елементи отримали свої назви на честь маленького містечка у Швеції поблизу Стокгольма.

5 А цей елемент отримав назву на честь самої столиці Швеції.

6 Ці **2** елементи назвали на честь Франції.

7 А цей елемент – на честь її столиці.

8 Елемент, названий на честь Росії.

Що приховують назви елементів? (Поясніть походження назв)

9 Гелій _____ Криптон _____

Неон _____ Ксенон _____

Аргон _____ Радон _____

10 Самарій _____

Тулій _____

Індій _____
 Фосфор _____
 Цезій _____
 Іридій _____

Поставте у відповідність формули і назви речовин:

11 **Сода:** NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3

Кристалічна _____ Питна _____
 Каустична _____ Кальцинована _____

12 **Купорос:** $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Мідний _____ Цинковий _____
 Залізний _____ Взагалі не купорос _____

13 **Селітра:** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3

Норвезька _____ Аміачна _____
 Чилійська _____ Індійська _____

14 **Кислота:** HCl , H_2SO_5 , HNO_3 , H_2SO_4

Купоросна _____ Каро _____
 Мурієва _____ Селітряна _____

15 **Сіль:** $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Жовта кров'яна сіль _____
 Червона кров'яна сіль _____
 Залізоамонійні галуни _____
 Сіль Мора _____

Загальні питання

16 Яке дерево можна виростити за 1 день (оливкове, бонсай, сатурнове, залізне)? Напишіть рівняння реакції.

--

- 17 Цей елемент відомий людині з давнини, проте за відкриття однієї з його модифікацій була присуджена Нобелівська премія з хімії в 1996 році, а за дослідження властивостей іншої – з фізики в 2010 році. Назвіть елемент і ці модифікації.
- 18 В давнину люди не вміли добувати цей метал. Тому доводилося чекати, коли впаде з неба. Що це за метал?
- 19 Єдиний з шести металів платинової групи, який розчиняється в нітратній кислоті.
- 20 У 1825 р. цей метал коштував набагато дорожче за золото і в 1500 разів дорожче, ніж залізо, а зараз з нього перестали виготовляти навіть ложки.

Розв'язок

Астрономія

- 1 Назва цього елемента співзвучна з назвою супутника Сатурна, хоча походження назви пов'язане з міфологією.
Титан **Ti**, на честь давньогрецьких богів другого покоління
- 2 Ці елементи отримали свої назви на честь **трьох** найбільш віддалених планет Сонячної системи.
Уран **U**, Нептуній **Np**, Плутоній **Pu**
- 3 **Два** елементи, названі на честь астероїдів.
Паладій **Pd** (від *Палада, Pallas*) і Церій **Ce** (від *Церепа, Ceres*)

Географія

- 4 Відразу **4** елементи отримали свої назви на честь маленького містечка у Швеції поблизу Стокгольма.
Тербій **Tb**, Ітербій **Yb**, Ербій **Er**, Ітрій **Y**
- 5 А цей елемент отримав назву на честь самої столиці Швеції.
Гольмій **Ho** (від лат. *Holmia*), на честь Стокгольма
- 6 Ці **2** елементи назвали на честь Франції.
Францій **Fr** і Галій **Ga** (від лат. *Gallia*)
- 7 А цей елемент – на честь її столиці.

Лютецій **Lu** (від *Lutetia Parisorum*, латинської назви Парижа)

8 Елемент, названий на честь Росії.

Рутеній **Ru** (від лат. *Ruthenia*)

Що приховують назви елементів? (поясніть походження назв)

9 Гелій *hēlios* Сонце Криптон *kryptós* Прихований

Неон *néos* Новий Ксенон *xénos* Чужий

Аргон *argos* Недіяльний Радон «народжений Радієм»,
«**Radium emanation**»

10 Самарій – від мінералу самарскіту, що названий на честь Самарського-Биховця

Тулій – *Thulé*, «край землі», римська назва Скандинавії

Індій – за кольором синіх ліній (кольору **індиго**) в його спектрі

Фосфор – від грецької *Phōsphóros* (світлоносний)

Цезій від лат. *Caesius* (небесно-блакитний) – за кольором ліній в його спектрі

Іридій від грецької *Iris, Iridos* (веселка) через кольорову гаму сполук

Поставте у відповідність формули і назви речовин:

11 **Сода:** NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3

Кристалічна $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Питна NaHCO_3

Каустична NaOH Кальцинована Na_2CO_3

12 **Купорос:** $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Мідний $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Цинковий $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Залізний $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Взагалі не купорос $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

13 **Селітра:** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3

Норвезька $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Аміачна NH_4NO_3

Чилійська NaNO_3 Індійська KNO_3

14 **Кислота:** HCl , H_2SO_5 , HNO_3 , H_2SO_4

Купоросна H_2SO_4 Каро H_2SO_5

	Мурієва	HCl	Селітряна	HNO ₃	<input type="checkbox"/>
15	Сіль: NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O, Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O, K ₃ [Fe(CN) ₆], K ₄ [Fe(CN) ₆]				
	Жовта кров'яна сіль		K ₄ [Fe(CN) ₆]		<input type="checkbox"/>
	Червона кров'яна сіль		K ₃ [Fe(CN) ₆]		<input type="checkbox"/>
	Залізоамонійний галун		NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		<input type="checkbox"/>
	Сіль Мора		Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O		<input type="checkbox"/>

Загальні питання

- 16 Яке дерево можна виростити за 1 день (оливкове, бонсай, сатурнове, залізне)? Напишіть рівняння реакції.
Сатурнове дерево: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb} \downarrow$
- 17 Цей елемент відомий людині з давнини, проте, за відкриття однієї з його модифікацій була присуджена Нобелівська премія з хімії в 1996 році, а за дослідження властивостей іншої – з фізики в 2010 році. Назвіть елемент і ці модифікації.
Карбон **C**, фулерени, графен
- 18 У давнину люди не вміли добувати цей метал. Тому доводилося чекати, коли впаде з неба. Що це за метал?
Залізо **Fe** метеоритного походження
- 19 Єдиний з шести металів платинової групи, який розчиняється в нітратній кислоті.
Паладій **Pd**
- 20 У 1825 р. цей метал коштував набагато дорожче за золото і в 1500 разів дорожче, ніж залізо, а зараз з нього перестали виготовляти навіть ложки.
Алюміній **Al**

📖 Задача 6. Тверда речовина

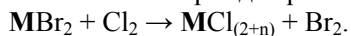
На сіль MBr_2 масою 8,64 г подіяли надлишком хлору. Утворилося два продукти реакції, серед яких – одна тверда речовина масою 6,5 г. Після розчинення цієї речовини у воді й додавання надлишку NH_3 розчин набув темно-коричневого забарвлення.

1. Визначте елемент **M**.
2. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
3. Чому концентровані водні розчини йодоводню швидко набувають забарвлення? Чи можливий подібний процес з водним розчином HBr ? З газоподібним HBr на повітрі? Напишіть рівняння реакцій.

4. Уявіть, що вам необхідний кристалічний йод, а в лабораторії з йодовмісних речовин є тільки концентрований водний розчин HI . Запропонуйте швидкий та кількісний метод отримання йоду з концентрованого водного розчину HI . Запишіть рівняння реакцій.

Розв'язок

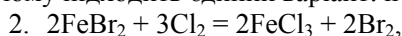
1. Загальний вираз для реакції MBr_2 з хлором:



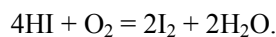
При $n = 0$ ступінь окиснення не змінилася, при $n = 1 - 6$ елемент M зазнав додаткового окиснення. Вираз для знаходження молярної маси атомів $\text{A}(\text{M})$ має вигляд:

$$\frac{8,64}{\text{A}(\text{M})+160} = \frac{6,5}{\text{A}(\text{M})+71+35,45 \cdot n},$$

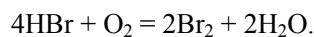
причому підходить єдиний варіант: $n = 1$, $\text{A}(\text{M}) = 56$ г/моль, $\text{M} \equiv \text{Fe}$.



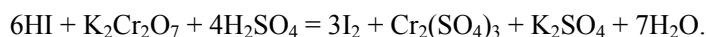
3. HI окиснюється киснем повітря:



Розчини HBr майже не набувають забарвлення при зберіганні, а газоподібний HBr швидко набуває бурого забарвлення завдяки подібній реакції:



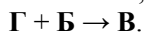
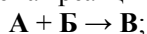
4. Наприклад, окиснення HI сильними окисниками:



Йод завдяки низькій розчинності у воді випадає в осад, його фільтрують та промивають надлишком води від вихідних речовин та інших продуктів реакції.

📖 Задача 7. Твердий, життєдайний, смертельний, шипучий

Між чотирма речовинами **A**, **B**, **B** та **Г** можливі такі перетворення (коефіцієнти у схемах реакцій не вказано):



Відомо, що три з перелічених речовин – гази, а їхні молярні маси відносяться як 1,57 : 1,14 : 1.

1. Встановіть **A–Г**.

2. Запишіть рівняння відповідних реакцій.

3. Які з речовин **A–Г** небезпечні для людського організму? Чому?

4. Які з наведених реакцій переважно відбуваються при: а) 500 К; б) 1300 К за умови наявності всіх речовин?

Розв'язок

1. Логічно припустити, що однією зі сполук (вірогідно, **А** чи **Б**) є кисень. Розрахунки за молярними масами доводять, що **А** – C , **Б** – O_2 , **В** – CO_2 , **Г** – CO .
2. $C + O_2 = CO_2$ (1), $CO_2 + C = 2CO$ (2), $2CO + O_2 = 2CO_2$ (3).
3. Небезпечний лише CO . Він блокує перенос кисню у людському організмі.
4. При 500 К переважно відбуватимуться реакції (1) та (3), а при 1300 К переважає реакція (2).

📖 Задача 8. Підробка

Одного разу в Німеччині затримали групу злочинців, які підробляли алмази, що використовуються для технічних цілей. Візуально підробку було неможливо відрізнити ні за кольором, ні за міцністю. Навіть хімічно вона була більш інертна за алмаз.

На підпільному складі знайшли дві речовини – скловидну речовину **А** та темно-сіру просту речовину **В** з металічним блиском. Ці дві речовини і використовувалися безпосередньо для синтезу «псевдо-алмазу» спіканням.

Якщо взяти стехіометричні кількості речовин: 3,08 г **А** та 1,848 г **В**, то їх взаємодія приводить до утворення 1,232 г «псевдо-алмазу», а як побічний продукт виділяється газ **С** об'ємом 2,957 л (н.у.). При 800°C утворений «псевдо-алмаз» реагує з хлором, при цьому утворюється 10,34 г хлориду **Д** та речовина **В**.

1. Яке технічне використання знаходить алмаз?
2. Визначте формули «псевдо-алмазу» та речовин **А–Д**, якщо молекула газу **С** має дипольний момент.
3. Які ще алотропні модифікації карбону ви знаєте?
4. Поясніть причину того, що алмаз набагато твердіший за графіт.

Розв'язок

1. Твердість алмазу знаходить своє використання в промисловості, його використовують для виготовлення ножів, різців, сверدل, як абразив для виготовлення ріжучих та точильних дисків тощо.

2. За першою реакцією, використовуючи закон збереження маси, можемо розрахувати масу газу і, знаючи його об'єм, молярну масу.

$$m(\text{газ}) = 3,08 + 1,848 - 1,232 = 3,696 \text{ (г)},$$

$$M(\text{газ}) = \rho \cdot V_M = \frac{3,696}{2,957} \cdot 22,4 = 28 \text{ (г / моль)}.$$

Така молярна маса відповідає N_2 , CO , C_2H_4 , B_2H_6 . Полярною є молекула CO . Тоді проста речовина – алотропна модифікація карбону, **А** – оксид. Можна зробити висновок, що карбон також входить до складу «псевдо-алмазу», адже при хлорванні утворюється речовина – алотропна модифікація карбону **В** (графіт).

Знаючи масу кисню в СО та масу оксиду, можемо розрахувати молярну масу еквівалентів невідомого елемента в оксиді. Отже, $\frac{3,08}{\frac{16}{28} \cdot 3,696} = \frac{M_e + 8}{8}$,

$$M_e = 3,67 \text{ г/моль.}$$

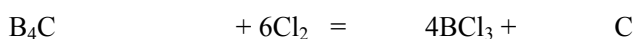
Ступінь окиснення	M_e , г/моль	Елемент
1	3,67	-
2	7,33	-
3	11	В
4	14,67	-
5	18,33	-
6	22	-

Таким чином, А – B_2O_3 , В – С, С – СО.

Знаючи кількості речовин реагентів, можемо скласти рівняння реакції



Формула псевдо-алмазу B_4C . Правильність виведеної формули можна перевірити за реакцією хлорування:

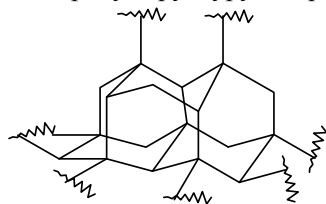


0,022 моль

0,088 моль

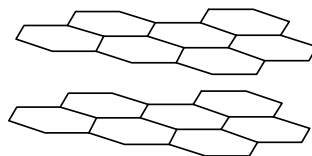
3. Карбін, фулерен тощо.

4. В молекулі алмазу всі атоми карбону з'єднані міцними σ -зв'язками, графіт має шарову структуру з порівняно слабкою взаємодією між шарами.



sp^3

Алмаз



sp^2

Графіт

Задача 9. Таблиця Менделєєва

У Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва знайдено багато залежностей. Випробуйте і ви свої сили.

1. Розшифруйте закодовані позначення:

а) F, Cl, Br, **X1**.

б) Ar, Ca, Ti, Cr, Fe, **X2**.

в) H, He, Ne, Cl, O, F, Ar, Kr, Xe, Rn, **X3**.

г) Be, Al, Ge, **X4**, Po.

д) К–Аг, Ni–Co, Te–X5.

е) за н.у. серед усіх простих речовин рідкими є лише X6 та X7.

Відповіді поясніть.

2. Напишіть, які сполуки може утворювати X1 з флуором? Вкажіть геометрію молекул та тип гібридизації центральних атомів.

3. Гідроген знаходиться в 1-й групі Періодичної системи, але сильно походить і на елементи 17-ї групи. Заповніть таблицю, вказавши необхідні величини.

	Гідроген	Елементи 1-ї групи	Елементи 17-ї групи
Електронна будова			
Найбільш притаманна валентність			
Найбільш притаманний ступінь окиснення			
Тип зв'язку у простій речовині та агрегатний стан простої речовини за н.у.			

4. Чому інертні гази названі «інертними»? Чи можуть вони утворювати хімічні сполуки з іншими елементами? Якщо так, наведіть два приклади.

Розв'язок

1. а) I (галогени); б) Ni (послідовність через один елемент); в) N (прості речовини цих елементів є газами); г) Sb (діагональна подібність); д) I (лише для трьох пар природних нерадіоактивних елементів, що розташовані один за одним, атомна маса елемента, що має менший порядковий номер, більша за наступний); е) Hg, Br₂.

2. IF; IF₃ (Т-подібна, sp³d); IF₅ (викривлена квадратна піраміда (квадратна біпіраміда, в одній з вершин якої замість атома флуору знаходиться електронна пара), sp³d²); IF₇ (пентагональна біпіраміда, sp³d³).

Здатність віддавати один електрон (s¹ → s⁰, гідроген та елементи 1-ї групи) забезпечує стабільну електронну будову частинки; здатність приймати електрон (для гідрогену s¹ → s², для галогенів s²p⁵ → s²p⁶) також забезпечує стабільну електронну будову.

3.

	Гідроген	Елементи 1-ї групи;	Елементи 17-ї групи;
Електронна будова	s ¹	s ¹	s ² p ⁵
Найбільш характерна валентність	I	I	I
Найбільш характерний ступінь окиснення	+1	+1	-1
Тип зв'язку у простій речовині, агрегатний стан простої речовини за н.у.	Ковалентний, газоподібний	Металічний, твердий	Ковалентний. Газоподібний (F ₂ , Cl ₂), рідина (Br ₂), твердий (I ₂)

4. Інертні гази мають повністю завершені електронні оболонки (s^2 для He, s^2p^6 для Ne–Rn), що, загалом, обумовлює енергетичну невідгідність утворення будь-яких сполук. Відомі сполуки криптону, ксенону та радону з найбільш електронегативними елементами, наприклад, KrF_2 , XeO_3 , RnF_2 .

📖 Задача 10. Прості перетворення

За підвищеної температури проста речовина **A** (за н.у. газ) реагує з простою речовиною **B** бурого кольору (за н.у. рідина), утворюючи безбарвну сполуку **B** (за н.у. газ). При взаємодії **B** з газом **Г** утворюється безбарвна сіль **Д**. При розчиненні металу **E** у гарячому концентрованому водному розчині речовини **Д** поступово виділяється 10,08 л (н.у.) газової фази, що містить гази **A** та **Г**, а маса розчину зменшується на 1,77 г.

1. Розшифруйте невідомі речовини та напишіть рівняння хімічних реакцій, що відбуваються, якщо відомо, що густина газу **B** за газом **B** близька до 2.

2. Як у промисловості отримують речовини **A–Г**, **E**? Наведіть по одному рівнянню реакцій.

3. Наведіть будову молекули **Г** та складного іона в сполуці **Д**. Вкажіть геометрію частинок та тип гібридизації центрального атома.

Розв'язок

1. Співвідношення $M(B) / M(A) \approx 2$ виконується, якщо газ **A** дуже легкий (як водень) у порівнянні з газом **B**. Проста летка рідина бурого кольору може бути лише бромом. Тобто **A** – H_2 , **B** – Br_2 , **B** – HBr .

Якщо сіль **Д** утворюється з бромоводню, який є кислотою, то **Г** – газувата за н.у. основа. Найперше, що спадає на думку, – аміак. Тоді **Г** – NH_3 , **Д** – NH_4Br .

Залишилося знайти метал **E**, для цього запишемо рівняння реакції розчинення:



За цим рівнянням, $n(H_2) = (1/3) \cdot (10,08 / 22,4) = 0,15$ (моль), тому молярна маса атомів $M(Me) = (n / 2) \cdot \{m(Me) / 0,15\}$.

Залишилося знайти масу металу. Маса розчину зменшується за рахунок виділення газу, але це частково компенсується за рахунок введення металу, тому:

$$m(Me) = m(\text{газ}) - 1,77 \text{ г},$$

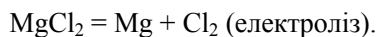
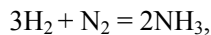
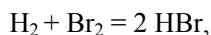
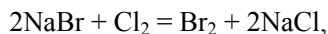
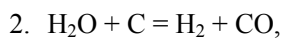
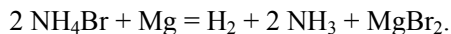
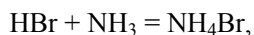
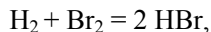
$$m(\text{газ}) = 0,15 \cdot 2,016 + 0,3 \cdot 17,034 = 5,413 \text{ (г)},$$

$$m(Me) = 3,643 \text{ г}.$$

n	M(Me), г/моль	Me
1	12	C?
2	24	Mg
3	36	Cl?
4	48	Ti (не підходить з хімічних причин)

Отже, **E** – Mg.

Рівняння реакцій:



3. Γ – рівностороння трикутна піраміда, sp^3 ; NH_4^+ (Д) – тетраедр, sp^3 .

📖 Задача 11. Кислота

Двохосновна кислота **X** є сполукою карбону. Масова частка кальцію в середній солі цієї кислоти становить 50,0 %.

1. Визначте формулу кислоти **X**.

2. Зобразьте графічні формули молекули **X** і молекули сполуки **Y**, яка має таку саму хімічну формулу, але іншу, так звану «симетричну» будову (сполуки **X** та **Y** є ізомерами). В обох сполуках карбон виявляє свою найбільш притаманну валентність.

3. Складіть рівняння реакції кальцієвої солі кислоти **X** із водою, якщо вона не є окисно-відновною, а одним із її продуктів є газ.

Розв'язок

1. Формула солі – CaZ . Молярна маса кислотного залишку Z $M(Z) = 40$ г/моль, з яких 12 г/моль припадає на карбон. Отже, $Z - \text{CN}_2$, кислота **X** – H_2CN_2 .

2. Графічні формули: **X** – $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$; **Y** – $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$.

3. $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$.

📖 Задача 12. Мінерал

Природний мінерал ферроантофіліт містить (вказано масові частки) 0,201% водню, 38,34% кисню, а також елементи Fe та Si. Внаслідок близькості іонних радіусів та відповідних хімічних властивостей деяка кількість іонів Fe^{2+} в кристалічній ґратці ферроантофіліту може заміщуватись на іони Mg^{2+} без суттєвої зміни параметрів кристалічної ґратки (так зване ізоморфне заміщення). При рівномірному заміщенні в кристалічній ґратці частини іонів Fe^{2+} на Mg^{2+} утворився антофіліт, що містить за масою 16,0% магнію.

1. Виведіть найпростішу формулу мінералу ферроантофіліту, а також формулу вказаного зразка магнієвісного антофіліту. Останню формулу представити у вигляді $(\text{Mg}_{1-a}\text{Fe}_a)_n\text{Si}_m\text{O}_k\text{H}_t$, де чотири нижні індекси – цілі числа.

2. Для виготовлення хімічних приладів, прозорих для ультрафіолетового випромінювання, а також стійких до високих температур, використовують певний мінерал. Скло, виготовлене з цього мінералу, може бути прозорим чи матовим. Як

зветься цей мінерал та яка його формула? З чим пов'язана непрозорість скла, що з нього виготовляється? Чи впливає вона на хімічну стійкість скла?

3. Відомо, що силікати є нестійкими до плавикової кислоти та ще до дії деяких хімічних агентів, внаслідок чого скло стає непрозорим та менш стійким механічно. Запишіть рівняння реакції діоксиду силіцію з плавиковою кислотою. Які ще розповсюджені реагенти призводять до суттєвого псування скла? Наведіть два приклади.

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з двома знаками після коми.

Розв'язок

1. Для 100 г ферроантофіліту ($\text{Fe}_n\text{Si}_m\text{O}_k\text{H}_t$): $k = 2,4$, $t = 0,2$.

З умови електронейтральності (рівняння (1)) та масових часток (рівняння (2)), маса ферроантофіліту 100 г) складемо систему рівнянь:

$$2 \cdot n + 4 \cdot m + 0,2 = 2 \cdot 2,4, \quad (1)$$

$$55,85 \cdot n + 28,09 \cdot m = 61,5, \quad (2)$$

звідки $n = 0,7$, $m = 0,8$. Отже, формула ферроантофіліту: $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_2$.

З виразу для масової частки Mg визначимо індекс a ($y = 7a$):

$$[24,3 \cdot (7 - y)] / [24,3 \cdot (7 - y) + 55,85 \cdot y + 610,74] = 0,16, \quad a = 0,22.$$

Отже, формула магнезіамішеного ферроантофіліту ($\text{Mg}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}$) $\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_2$.

2. Кварц (SiO_2). Непрозорість матового кварцового скла, що не впливає на його хімічну стійкість, пов'язана з наявністю в масі дуже дрібних бульбашок повітря, що не видаляються через високу в'язкість розплаву кварцу.

3. $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Скло, що найчастіше вживається у лабораторії, нестійке до тривалої дії лугів, ортофосфатної кислоти, розтоплених лужних металів тощо.

9 КЛАС

📖 Задача 1. Сіль Шліппе

Кип'ятіння суміші, що містить взяті у стехіометричному співвідношенні 2,34 г бінарної солі **A** (масова частка сульфуру 41,08%), 0,64 г дрібнодисперсної сірки та 3,40 г бінарного сульфідів **B**, приводить до утворення лише осаду світло-жовтих кристалів солі Шліппе тетраедричної форми масою 9,62 г (вихід 100%). В солі Шліппе масова частка сульфуру 26,65%.

1. Встановіть формулу сполук **A** та **B** і солі Шліппе, якщо відомо, що молярні маси солей **A** і **B** співвідносяться як $M(\mathbf{A}) : M(\mathbf{B}) = 0,2297$.

2. Запишіть рівняння реакції, що відбувається при утворенні солі Шліппе. Поясніть роль кожного компонента в реакційній суміші.

3. Запишіть рівняння взаємодії солі Шліппе з:

- а) концентрованою нітратною кислотою;
 б) концентрованою хлоридною кислотою при нагріванні.

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з двома знаками після коми.

Розв'язок

1. З масової частки сульфору в солі А знаходимо молярну масу еквівалентів другого елемента X:

$$M_e(X) = 16,03 \cdot (100 - 41,08) / 41,08 = 22,99 \text{ (г/моль)}.$$

Отже, елемент X – натрій, сіль А – Na₂S.

Молярна маса солі В

$$M(B) = M(\text{Na}_2\text{S}) / 0,2297 = 78,04 / 0,2297 = 339,7 \text{ (г/моль)}.$$

До складу сульфїду В входять сульфур та елемент Y. Позначимо склад сульфїду Y_mS_n. Маємо рівняння з трьома невідомими:

$$32,06 \cdot n + M(Y) \cdot m = 339,7.$$

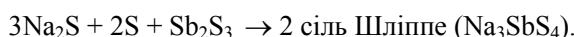
Розв'язуємо рівняння методом підбору:

n	m	M(Y), г/моль	Елемент Y	Сульфїд
1	1	307,6	–	–
1	2	153,8	–	–
1	3	102,5	Rh	Rh ₃ S?
2	1	275,6	–	–
2	2	137,8	Ba	Ba ₂ S ₂ ?
2	3	91,9	Zr	Zr ₃ S ₂ ?
3	1	243,5	–	–
3	2	121,8	Sb	Sb₂S₃
3	3	81,2	–	–

Отже, єдиний розв'язок, прийнятний з хімічної точки зору, такий: елемент Y – Sb, сульфїд В – Sb₂S₃.

Кількості речовини реагентів становлять: n(Na₂S) = 0,03 моль, n(S) = 0,02 моль, n(Sb₂S₃) = 0,01 моль.

Ці відомості дають можливість записати схему реакції утворення солі Шліппе:

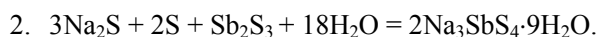


Але масова частка сульфору в сполуці Na₃SbS₄ становить 40,20%, що значно перевищує 26,61%. Беручи до уваги, що синтез проводили у водному середовищі, можна припустити, що сіль Шліппе – кристалогідрат Na₃SbS₄·zH₂O.

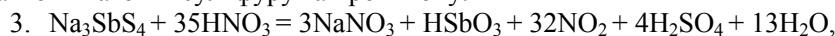
З масової частки сульфору в солі Шліппе

$$w(\text{S}) = \frac{4 \cdot 32,06}{3 \cdot 22,99 + 121,76 + 4 \cdot 32,06 + z \cdot (2 \cdot 1,008 + 16)} = 0,2665$$

знаходимо: z = 9, сіль Шліппе – Na₃SbS₄·9H₂O.



Сірка – окисник, стибій сульфід – відновник, натрій сульфід – джерело додаткових атомів сульфуру та протийону.



$\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 8\text{HCl} = 3\text{NaCl} + \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$ (при надлишку HCl можливе також утворення частинок складу $\text{H}_n[\text{SbCl}_{3+n}]$).

📖 Задача 2. Вуглеводень

Для визначення складу газуватого (за н.у.) нециклічного вуглеводню **A** його певну кількість розділили на дві рівні частини. Одну вичерпно прогідрували, що привело до утворення сполуки **B**, другу пробромували дією розчину броду в CCl_4 при -10°C в темряві й отримали речовину **C**. Співвідношення мас сполук **C** і **B** склало 3,724.

1. Визначте речовини **A**, **B**, **C**.

2. Зобразьте будову всіх можливих ізомерів зашифрованих сполук. Чи всі вони задовольняють умові задачі? Обґрунтуйте відповідь.

3. Наведіть реакцію приєднання HCl до **A**. Зобразьте будову продуктів реакції.

4. Після проведення дослідження речовини **A** речовини **B** та **C** змішали і перевели в газоподібний стан. Визначте середню молярну масу отриманої суміші та масові частки компонентів у суміші.

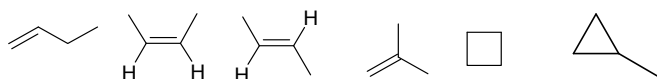
Розв'язок

1. Після бромовання та гідрування утворюються рівні кількості речовини насичених сполук із загальними формулами $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-x}\text{Br}_x$ та $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Маємо рівняння:

$$\frac{12 \cdot n + 2 \cdot n + 0 - x + 80 \cdot x}{12 \cdot n + 2 \cdot n + 2} = 3,724,$$

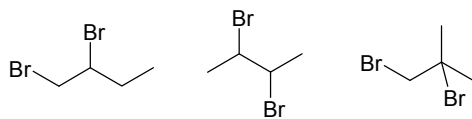
звідки $n = 2,07 \cdot x - 0,14$. При $x = 2$ знаходимо: $n = 4$. Отже, формули продуктів гідрування та бромовання – $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ та C_4H_{10} , а формула вихідного вуглеводню – C_4H_8 .

2. Ізомери C_4H_8

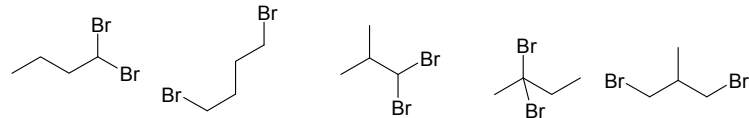


(циклічні сполуки не задовольняють умові).

Ізомери $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$:



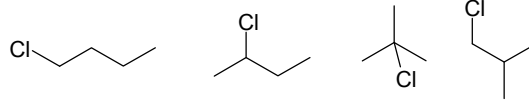
(задовольняють умові)



умові)

(не задовольняють

Ізомери C_4H_{10} :



4. $n(C_4H_8Br_2) = n(C_4H_{10})$,

$M(C_4H_8Br_2) = 216 \text{ г/моль}$,

$M(C_4H_{10}) = 58 \text{ г/моль}$,

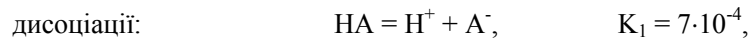
$w(C_4H_8Br_2) = 216 \cdot / (216 + 58) = 0,788$,

$w(C_4H_{10}) = 100 - 0,788 = 0,212$,

$M_{\text{суміш}} = (216 + 58) / 2 = 137 \text{ (г/моль)}$.

📖 Задача 3. Неорганічна кислота

У водному розчині бінарної неорганічної кислоти НА встановлюються дві основні рівноваги:



1. Встановіть формулу кислоти, якщо відомо, що масова частка гідрогену в ній складає 5%.

2. В газовій фазі НА знайдено циклічний гексамер $(HA)_6$. Укажіть його структуру.

3. Запишіть вирази для констант рівноваги K_1 та K_2 та наведіть їх розмірність.

4. Розрахуйте рН розчину НА з концентрацією 1 моль/л, не враховуючи рівновагу гомосупраження.

5. Поясніть, як розраховане вами в п. 4 значення рН співвідноситься з істинним значенням (збігається, є меншим, є більшим).

Розв'язок

1. HF.

2. Гексамер є дванадцятичленним циклом, утвореним за рахунок водневих зв'язків.

3. $K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-] / [\text{HF}]$; $K_2 = [\text{HF}_2^-] / ([\text{HF}] \cdot [\text{F}^-])$, обидві константи мають розмірність моль/л.

4. $K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-] / [\text{HF}] = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$, де C – молярна концентрація кислоти, α – ступінь дисоціації.

$7 \cdot 10^{-4} = \alpha^2 / (1 - \alpha)$, звідки $\alpha = 0,026$, $[\text{H}^+] = 0,026$ моль/л, $\text{pH} = 1,58$.

5. З виразу для константи дисоціації маємо: $[\text{H}^+] = K_1 \cdot \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]}$. При

проходженні реакції гомосупряження зв'язується по x моль/л HF і F^- ($0 < x < 0,026$).

Тоді $[\text{H}^+]_{\text{new}} = K_1 \cdot \frac{[\text{HF}] - x}{[\text{F}^-] - x} = K_1 \cdot \frac{0,97 - x}{0,026 - x}$. За рахунок реакції гомосупряження

відносна зміна чисельника менше, ніж знаменника, й очевидно, що при всіх можливих значеннях x $\frac{0,97 - x}{0,026 - x} > \frac{0,97}{0,026}$. Отже, розраховані значення зміняться

так: $[\text{H}^+]$ збільшиться, pH зменшиться.

📖 Задача 4. АБВГД...

Лаборант знайшов закрити банку з напівстертим надписом: «водний розчин...». Вирішивши з'ясувати, яка речовина знаходиться у розчині (сполука **A**), він провів декілька дослідів.

Дія цього розчину на лакмусовий папірець приводила до почервоніння останнього. При стоянні на повітрі розчин поступово набував бурого кольору. При дії на розчин **A** концентрованим розчином сильної кислоти **B** відбувається виділення бурого газу **B** та утворення прозорого розчину, обережне випаровування якого приводить до одержання безбарвних кристалів сполуки **Г**, які при помірному нагріванні розкладаються з виділенням парів речовини **Д** та твердої речовини **Е** (оксид з масовою часткою кисню 23,95%). Нагрівання **Е** до 300°C приводить до утворення газової суміші сполук **Ж** та **З** фіолетового кольору, яка при охолодженні до -20°C знебарвлюється. При цьому відбувається осадження темної кристалічної сполуки **Ж**.

1. Розшифруйте речовини **A–З**. Де використовуються речовини **Ж** та **З**?
2. Напишіть рівняння всіх реакцій, згаданих в умові.
3. Чому розчин **A**, залишений у пробірці, стає бурим?
4. Наведіть три принципово різні методи отримання **A**.
5. Відомо, що газ **B** при охолодженні знебарвлюється. Чому?

Розв'язок

1. Нехай формула **E** X_2O_y . Масова частка кисню

$$w(\text{O}) = 16 \cdot y / (2 \cdot M(\text{X}) + 16 \cdot y),$$

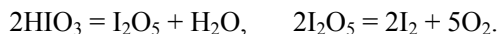
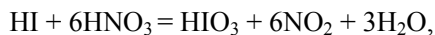
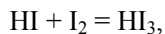
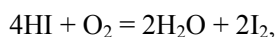
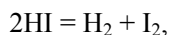
де $M(\text{X})$ – молярна маса атомів X ,

$$M(\text{X}) = 16 \cdot y \cdot (1 - w) / (2 \cdot w).$$

При $y = 5$ $M(\text{X}) = 127$ г/моль, що відповідає йоду. Таким чином, **A** – HI , **B** – HNO_3 , **B** – NO_2 , **Г** – HIO_3 , **Д** – H_2O , **Е** – I_2O_5 , **Ж** – I_2 , **З** – O_2 .

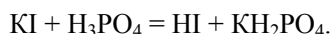
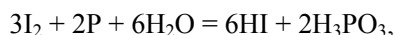
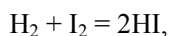
Йод та кисень використовуються в медицині, промисловості (наприклад, для очищення деяких металів), органічному синтезі тощо.

2. Рівняння реакцій:



3. Йде утворення вільного йоду, який з надлишком йодоводневої кислоти дає сполуку HI_3 , розчин якої забарвлений у бурий колір.

4. HI можна отримати за такими, наприклад, реакціями:



5. При сильному охолодженні NO_2 димеризується. Мономер забарвлений, а димер – ні. При зниженні температури частка димеру зростає, що веде до знебарвлення.

📖 Задача 5. Бінарні сполуки

Елемент **X** утворює низку бінарних сполук **A–G**, молекули яких складаються з чотирьох атомів.

Сполука	A	B	C	D	E	F	G
Масова частка $w(\text{X})$, %	90,64	74,74	88,38	71,72	45,81	52,59	38,38
Тип гібридизації центрального атома	?	?	?	?	?	?	?
Просторова будова молекули	?	?	?	?	?	?	?

1. Визначте сполуки **A–G**, якщо відомо, що сполуки **C**, **D** та **E** складаються з однакових елементів.

2. Визначте тип гібридизації центрального атома в молекулах сполук **A–G**.

3. Наведіть просторову будову молекул сполук **A–G**.

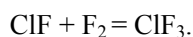
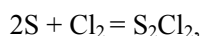
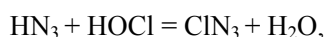
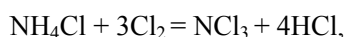
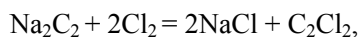
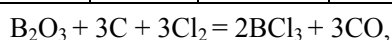
4. Наведіть рівняння реакцій отримання сполук **A–G**.

Розв'язок

Можливі варіанти бінарних молекул з чотирьох атомів – YX_3 , Y_2X_2 , Y_3X . З умови випливає, що існує елемент, для якого разом з елементом **X** всі можливі варіанти бінарних молекул з чотирьох атомів реалізовані, причому сполука **C** (з найбільшим вмістом **X**) – YX_3 . Для цієї сполуки $\frac{88,38}{M(\text{X})} \cdot \frac{11,62}{M(\text{Y})} = 3 : 1$, звідки

$M(Y) = 0,395 \cdot M(X)$. Єдиний прийнятний варіант (**X** – одновалентний, **Y** – тривалентний) для сполуки **C** – це NCl_3 , тобто елемент **X** – хлор. Тоді маємо:

Сполука	A	B	C	D	E	F	G
	BCl_3	C_2Cl_2	NCl_3	N_2Cl_2	ClN_3	S_2Cl_2	ClF_3
w(Cl), %	90,64	74,74	88,38	71,72	45,81	52,59	38,38
Тип гібридизації центрального атома	sp^2	sp	sp^3	sp^2	sp	sp^3	sp^3d^2
Просторова будова молекули							



Задача 6. Електроліз

Через дві послідовно з'єднані електролітичні комірки 5 хв. пропускали електричний струм силою 2 А. У першій комірці знаходився 1 л води, підкисленої розчином сульфатної кислоти, а в другій – 1 л розчину, підкисленого сульфатною кислотою до рН 1. Цей розчин містив 528,1 мг еквімолярної суміші хлоридів **X** (масова частка хлору 52,73%) та **Y**.

1. Визначте **X** та **Y**, якщо вони є бінарними, а співвідношення молярних мас **X** та **Y** складає 1,0375.

2. Напишіть рівняння електрохімічних реакцій, які відбувалися під час електролізу, та розрахуйте маси речовин, що виділилися на електродах (вихід за струмом 100%, перенапрягою на електродах знехтуйте).

3. З якого матеріалу могли бути виготовлені електроди для проведення описаних процесів?

4. Складіть дві схеми гальванічних елементів, в одній з яких елемент, що входить до складу **Y**, був би катодом, а в іншій – анодом.

Розв'язок

1. Нехай формула хлориду **X** – ACl_q . Розрахуємо молярну масу еквівалентів А:

$$M_e(A) = 47,27 \cdot 35,45 / 52,73 = 31,78 \text{ (г/моль)}.$$

q	M(елемент), г/моль	Елемент
1	31,78	–
2	63,56	Cu
3	95,34	–
4	127,12	Te?
5	158,90	Tb?
6	190,68	–

Отже, елемент А – купрум, хлорид X – CuCl_2 .

Молярна маса хлориду Y

$$M(Y) = M(\text{CuCl}_2) / 1,0375 = 134,45 / 1,0375 = 129,59 \text{ (г/моль)}.$$

Нехай формула хлориду Y – VCl_p .

p	M(V), г/моль	Елемент
1	94,14	–
2	58,69	Ni
3	23,24	–

Таким чином, хлорид Y – NiCl_2 .

2. Рівняння реакцій, що відбувалися в розчинах при проходженні електричного струму:

Комірка 1 Катод: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ Анод: $2\text{OH}^- - 2e = 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$	Комірка 2 Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$; $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ Анод: $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$; $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2$; $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Кількість струму, що пройшла через комірки,

$$Q = I \cdot t = 2 \cdot 300 = 600 \text{ (Кл)}.$$

Кількість еквівалентів речовини, що виділилася на електродах,

$$n_e = Q / F,$$

де F – число Фарадея, $n = 600 \text{ Кл} / 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} = 6,22 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$.

В **комірці 1** виділилося:

$$\text{катод: } m(\text{H}_2) = 1,008 \cdot 6,22 \cdot 10^{-3} = 6,27 \cdot 10^{-3} \text{ (г)},$$

$$\text{анод: } m(\text{O}_2) = 8,00 \cdot 6,22 \cdot 10^{-3} = 49,8 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Розглянемо процеси, що відбувалися в **комірці 2**.

Кількості речовини CuCl_2 та NiCl_2 в розчині

$$n = 0,5281 / (129,59 + 134,45) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

На катоді **комірки 2** спочатку іони Cu^{2+} повністю відновлюються до металічної міді. Маса $m(\text{Cu}) = 2,00 \cdot 10^{-3} \cdot 63,55 = 0,1271 \text{ (г)}$, кількість речовини еквівалентів $n_e(\text{Cu}) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$.

Оскільки середовище розчину сильно кисле, після відновлення іонів Cu^{2+} будуть відновлюватися іони H^+ . Кількість їх речовини становить

$$n_e(\text{H}^+) = n_e - n_e(\text{Cu}) = 6,22 \cdot 10^{-3} - 4,00 \cdot 10^{-3} = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Маса водню, що утворився на катоді, $m(\text{H}_2) = 2,22 \cdot 10^{-3} \cdot 1,008 = 2,224 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}$.

На аноді окиснилося $6,22 \cdot 10^{-3}$ моль іонів Cl^- . Маса хлору, що утворився на аноді,

$$m(\text{Cl}_2) = 6,22 \cdot 10^{-3} \cdot 35,45 = 0,2205 \text{ (г)}.$$

3. Для проведення електролізу в першій комірці можна використати електроди, виготовлені з платини, сталі, багатьох інших металів. Електроди для проведення електролізу у другій комірці повинні бути інертними по відношенню до хлору. Це, наприклад, графітові електроди.

4. Користуючись рядом напруг металів, можна запропонувати такі схеми:

Ni катод: $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$

Ni анод: $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$

Задача 7. Що? Де? Коли?

ООН та ЮНЕСКО оголосили 2011 рік Роком хімії, у зв'язку з чим одну з передач «Що? Де? Коли?» присвятили хімічній тематиці. «Знавці» з тріском програли глядачам, оскільки не змогли правильно відповісти на наведені нижче питання. Тепер ви спробуйте надати правильні відповіді.

1. Яку (які) з наведених речовин можна використовувати як індикатори при йодометричному титруванні: а) ЕДТА, б) калію бромід, в) фенолфталеїн, г) крохмаль? Чому?

2. Яка (які) з наведених частинок не є нуклеофілом: а) H_2O , б) HO^- , в) H_3O^+ , г) HO^\cdot , д) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$, е) Vr^+ , ж) Vr^- ?

3. Яка (які) з формул можуть відповідати вуглеводням, в яких всі атоми карбону знаходяться в стані sp^3 гібридизації: а) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, б) C_nH_{2n} , в) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$? Наведіть по одному прикладу відповідних речовин.

4. Каталізатор змінює: а) стан рівноваги, б) швидкість прямої і зворотної реакцій, в) швидкість лише прямої реакції, г) енергію Гіббса, д) ентальпію, е) механізм реакції.

5. Яка (які) з солей при нагріванні не виділяють аміак: а) NH_4Cl , б) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в) NH_4NO_3 , г) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$?

6. Швидкість реакції між газами А та В з підвищенням температури збільшується, оскільки а) збільшується концентрація молекул; б) підвищується тиск у реакційній суміші, в) зменшується енергія активації, г) збільшується частка активних молекул, що мають надлишкову енергію.

Відповіді

1. г). 2. в), е). 3. б), в). 4. б), е). 5. в). 6. г).

📖 Задача 8. Радіуси

Як відомо, радіуси атомів та іонів значною мірою визначають їх хімічну поведінку. Часто для пояснення тих чи інших властивостей цих частинок зовсім не обов'язково знати точне значення їх радіусів. Користуючись гарним знанням Періодичного закону, хімікам вдається розібратися в багатьох питаннях. Давайте і ми спробуємо відповісти на деякі з них.

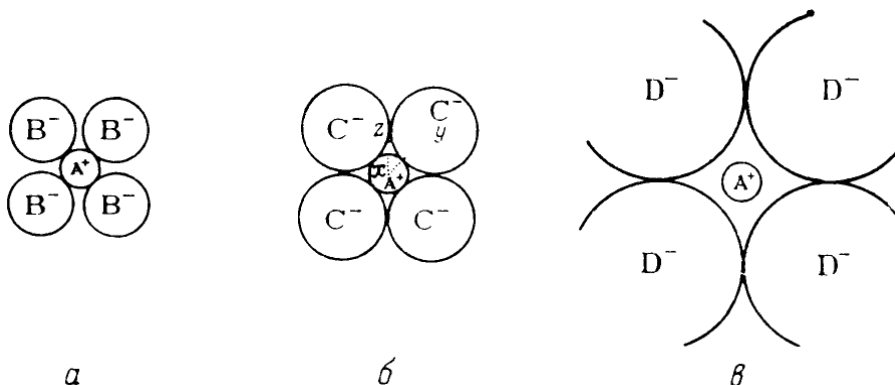
Іон	Li ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
R, пм	60	133	148	169

В таблиці наведені значення іонних радіусів (R) металів першої групи:

- Оцініть радіус Na⁺. Побудуйте та поясніть залежність іонних радіусів катіонів лужних металів від номера періоду. Чому ця залежність не є лінійною?
- Як змінюються атомні радіуси в ряду Li – Ne? Яка причина цих змін?
- Розрахуйте іонний радіус Ca²⁺, якщо відомо, що між'ядерна відстань для KF становить 266 пм, а для CaF₂ – 232 пм.
- Радіуси яких частинок більше? Чому?
 - Na⁺ і Mg²⁺,
 - Cl і Cl⁻,
 - Ba і Ba²⁺.

На рисунку наведені можливі варіанти октаедричного оточення (для спрощення аксіальні йони не показані) катіона A⁺ аніонами з різними радіусами.

- Яка з наведених структур найбільш стійка? Розрахуйте граничне значення відношення радіуса катіона до радіуса аніона (R₊/R₋), при якому ще можлива октаедрична координація. Спираючись на свої розрахунки, передбачте, чи можливе координаційне число Ti⁴⁺ шість у TiO₂. R(Ti⁴⁺) = 68 пм, R(O²⁻) = 140 пм.



- Чи існують бінарні іонні сполуки з різними координаційними числами катіона та аніона? Чим це зумовлено?

Розв'язок

- Радіус Na⁺ розраховуємо як середнє арифметичне радіусів Li⁺ і K⁺:

$$R(\text{Na}^+) = (60 + 133) / 2 = 97 \text{ (пм)}.$$

2. В ряді Li – Ne радіуси атомів зменшуються, що пов'язано зі збільшенням заряду ядра.

$$3. R(F^-) = 266 - 133 = 133 \text{ (пм)}, R(Ca^{2+}) = 232 - 133 = 99 \text{ (пм)}.$$

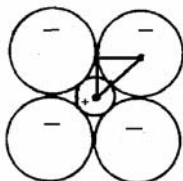
4. а) $R(Na^+) > R(Mg^{2+})$. Частинки ізoeлектронні, але у Mg^{2+} більший заряд ядра.

$$б) R(Cl) < R(Cl^-).$$

$$в) R(Ba) > R(Ba^{2+}).$$

5. Найбільш стійкою є структура а, оскільки однойменні іони віддалені один від одного. Структура б являє собою граничний випадок, при якому ще можлива подібна координація.

Відношення радіусів легко знайти з відповідного прямокутного рівнобедреного трикутника.



$$\sin 45^\circ = R(\text{аніон}) / \{R(\text{аніон}) + R(\text{катіон})\},$$

звідки

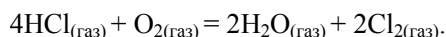
$$R(\text{катіон}) / R(\text{аніон}) = 2^{1/2} - 1 = 0,414.$$

Для TiO_2 можливе координаційне число 6, оскільки $R(Ti^{4+}) / R(O^{2-}) = 0,486 > 0,414$.

6. Координаційні числа катіона та аніона відрізняються у всіх сполуках A_mB_n , в яких $m \neq n$, виходячи зі стехіометричних міркувань та електронейтральності елементарної комірки.

📖 Задача 9. Рівновага

До герметичного термостатованого при температурі 625°C реактора ввели 0,8 моль HCl та 0,2 моль O_2 . Початковий тиск у реакторі становив 1 Бар. З часом встановилася рівновага реакції



За умов рівноваги парціальний тиск кисню становить 0,077 Бар.

1. Запишіть вирази для констант рівноваги даної реакції K_p (через парціальні тиски), K_x (через мольні частки) та для стандартної константи рівноваги K_a . Вкажіть розмірності констант.

2. Розрахуйте мольні частки та парціальні тиски газів за умов рівноваги.

3. Розрахуйте значення K_p , K_x та K_a даної реакції.

4. Розрахуйте термодинамічні параметри $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ та $\Delta_r S^0$ реакції, якщо відомо, що стандартні ентальпії утворення (вважайте їх незалежними від температури) складають: $\Delta H_f^0(HCl_{(\text{газ})}) = -91,6 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_f^0(H_2O_{(\text{газ})}) = -216,3 \text{ кДж/моль}$.

5. Як вплине на вихід продуктів:
 а) зменшення об'єму реактора;
 б) підвищення температури;
 в) введення каталізатора?

Розв'язок

1. Вирази для констант рівноваги:

$$K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot p(\text{Cl}_2)^2}{p(\text{HCl})^4 \cdot p(\text{O}_2)}, \text{ має розмірність тиск}^{-1} \text{ (Бар}^{-1} \text{ або Па}^{-1}\text{)},$$

$$K_x = \frac{x(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot x(\text{Cl}_2)^2}{x(\text{HCl})^4 \cdot x(\text{O}_2)}, \text{ безрозмірна,}$$

$$K_a = \frac{\{p(\text{H}_2\text{O})/P_0\}^2 \cdot \{p(\text{Cl}_2)/P_0\}^2}{\{p(\text{HCl})/P_0\}^4 \cdot \{p(\text{O}_2)/P_0\}} = K_p \cdot P_0, \text{ де } P_0 \text{ – стандартний тиск (1 Бар} = 10^5 \text{ Па)}.$$

2. Позначимо кількості речовини (моль): n_0 – початкові; Δn – зміни під час реакції; n_{\square} – рівноважні, n_{Σ} – загальна (сумарна). Позначимо парціальні тиски (Бар) p_i , загальні тиски (Бар) – P_{Σ} .

	4HCl	+	O ₂	=	2H ₂ O	+	2Cl ₂
n_0	0,8		0,2		0		0
Δn	-4x		-x		+2x		+2x
$[n]$	0,8-4x		0,2-x		2x		2x

Загальна кількість речовини за умов рівноваги

$$n_{\Sigma}^{\text{рівн}} = (0,8 - 4 \cdot x) + (0,2 - x) + 2 \cdot x + 2 \cdot x = 1 - x \text{ (моль)}.$$

Рівноважна кількість речовини O₂ за умов рівноваги $[n_{\text{O}_2}]^{\text{рівн}} = 0,2 - x$ (моль), мольна частка O₂ за умов рівноваги

$$x_{\text{O}_2}^{\text{рівн}} = (0,2 - x) / (1 - x).$$

Загальний тиск за умов рівноваги

$$P_{\Sigma}^{\text{рівн}} = P_{\Sigma}^{\text{початковий}} \cdot \{(1 - x) / (0,8 + 0,2)\} = P_{\Sigma}^{\text{початковий}} \cdot (1 - x).$$

Парціальний тиск O₂ за умов рівноваги

$$p_{\text{O}_2}^{\text{рівн}} = P_{\Sigma}^{\text{початковий}} \cdot (1 - x) \cdot \{(0,2 - x) / (1 - x)\} = P_{\Sigma}^{\text{початковий}} \cdot (0,2 - x).$$

Підставляючи числові значення, маємо:

$$0,077 = 1 \cdot (0,2 - x),$$

звідки $x = 0,123$ (моль), $n_{\Sigma}^{\text{рівн}} = 1 - 0,123 = 0,877$ (моль).

Тепер легко знайти мольні частки та парціальні тиски учасників реакції:

$$x_{\text{O}_2}^{\text{рівн}} = (0,2 - x) / (1 - x) = 0,088,$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}} = x_{\text{Cl}_2}^{\text{рівн}} = 2 \cdot x / (1 - x) = 0,281,$$

$$x_{\text{HCl}}^{\text{рівн}} = 1 - (x_{\text{O}_2}^{\text{рівн}} + x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}} + x_{\text{Cl}_2}^{\text{рівн}}) = 0,350.$$

Загальний тиск за умов рівноваги

$$P_{\Sigma}^{\text{рівн}} = 1 \cdot (1 - 0,123) = 0,877 \text{ (Бар)},$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}} = p_{\text{Cl}_2}^{\text{рівн}} = P_{\Sigma}^{\text{рівн}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}} = 0,877 \cdot 0,281 = 0,246 \text{ (Бар)},$$

$$p_{\text{HCl}}^{\text{рівн}} = P_{\Sigma}^{\text{рівн}} - (p_{\text{O}_2}^{\text{рівн}} + p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{рівн}} + p_{\text{Cl}_2}^{\text{рівн}}) = 0,308 \text{ (Бар)}.$$

3. Підставляючи числові значення у вирази для констант, знаходимо:

$$K_x = \frac{0,281^2 \cdot 0,281^2}{0,350^4 \cdot 0,088} = 4,72,$$

$$K_p = \frac{0,246^2 \cdot 0,246^2}{0,308^4 \cdot 0,077} = 5,29 \text{ (Бар}^{-1}\text{)},$$

$$K_a = K_p \cdot P_0 = 5,29.$$

4. $\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_a = -12439 \text{ Дж/моль},$

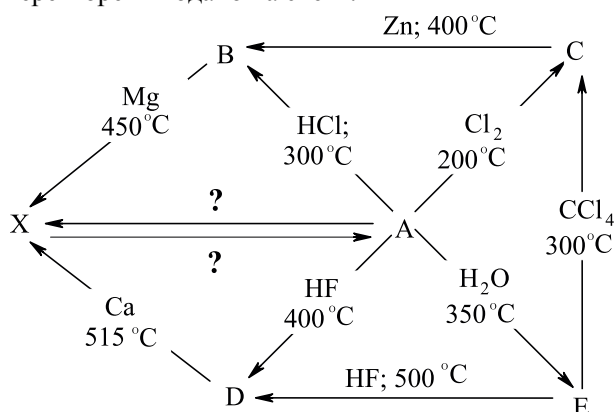
$$\Delta_r H^0 = 2 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}) - 4 \cdot \Delta_f H^0(\text{HCl}_{(\text{газ})}) = -66,2 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta_r S^0 = (\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0) / T = (-66200 + 12439) / 898,15 = -59,9 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}.$$

5. Вихід продуктів а) збільшиться, б) зменшиться, в) не зміниться.

📖 Задача 10. Бінарні речовини

Речовина **A** є ключовою сполукою для синтезу багатьох похідних елемента **X**. Деякі з цих перетворень подано на схемі:



Відомо, що сполуки **A** – **E** є бінарними, масова частка **X** в **A** складає 98,7455%, а співвідношення молярних мас $M(\text{C}) : M(\text{B}) = 1,103$.

1. Розшифруйте схему, якщо **X** має однакові ступені окиснення в **E** та **C**, а при відновленні еквімолярної суміші сполук **B** та **D** маса утвореної простої речовини **X** менше маси вихідної суміші на 27,70%.

2. Запишіть рівняння реакцій, наведених на схемі, та вкажіть умови перетворень, позначені знаками питання.

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з двома знаками після коми.

Розв'язок

1. Сполука **A** може бути лише гідридом, оскільки в інших випадках молярна маса **X** перевищуватиме атомну масу будь-якого з відомих елементів. Тоді:

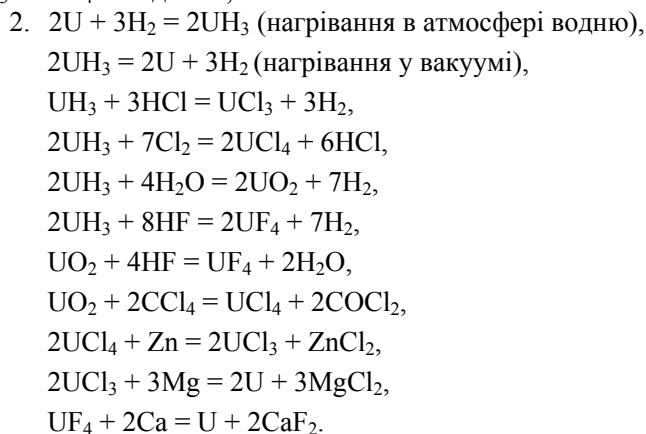
$$98,7455 / M_e(X) = 1,254 / 1,008,$$

де $M_e(X)$ – молярна маса еквівалентів **X**,

$$M_e(X) = 79,34 \text{ (г/моль)},$$

що відповідає ступеню окиснення урану +3. Таким чином, **X** – уран U, а **A** – гідрид UH_3 .

Відповідно до схеми, сполуки **C** та **B** є хлоридами урану, причому молярна маса **C** більше. Можна припустити, що **B** – це UCl_3 , а **C** – UCl_4 . Молярні маси: $M(\text{UCl}_3) = 344,38 \text{ г/моль}$, $M(\text{UCl}_4) = 379,83 \text{ г/моль}$, $M(\text{UCl}_4) / M(\text{UCl}_3) = 1,103$, що відповідає даним, наведеним в умові. Тоді **E** – оксид UO_2 , **D** – UF_4 . Перевірка розрахунком підтверджує, що втрата маси при відновленні еквімолярної суміші UCl_3 та UF_4 складає 27,70%.



📖 Задача 11. Дзеркальна бінарність

Бінарні речовини **X** і **Z** мають однаковий якісний, але «дзеркальний» кількісний склад. При взаємодії з хлороводнем газу **X** утворюється біла кристалічна речовина, що покриває нальотом скло витяжних шаф у багатьох хімічних лабораторіях. Розчин надзвичайно вибухонебезпечної речовини **Z** можна отримати обережним окисненням нітритом натрію в кислому середовищі бінарної речовини **Y**. Водні розчини **Y** отримують в промисловості окисненням гіпохлоритом натрію речовини **X**. Відомо також, що концентрований розчин хлоридної кислоти та **Z** подібний до «царської горілки», а найважливішу роль у вивченні сполуки **Z** відіграв Т. Курциус.

1. Розшифруйте речовини **X**, **Y** і **Z**, наведіть рівняння згаданих хімічних реакцій. Які хімічні перетворення відбуваються у підкисленому водному розчині нітриту натрію? У водному розчині речовини **Y**?

2. Наведіть структурні формули молекул речовин **X**, **Y** і **Z**, вкажіть тип гібридизації некінцевих атомів.

3. Що таке «царська водка»? Чим обумовлена її надзвичайно висока хімічна активність? Запропонуйте рівняння реакції, що відбувається у концентрованому розчині хлоридної кислоти та речовини **Z**, що пояснює схожість цієї суміші з «царською водкою».

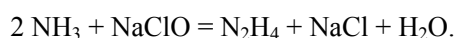
Розв'язок

1. Білий наліт на склі витяжних шаф у хімічних лабораторіях зумовлений NH_4Cl , що утворюється у результаті взаємодії з хлороводнем аміаку – речовини **X**:

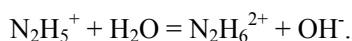


Речовина **Z**, що має «дзеркальний» склад відносно NH_3 , – це HN_3 . Тоді якісний склад **Y**, вірогідно, аналогічний складу **X** та **Y**, причому нітроген знаходиться у проміжному ступені окиснення (між -3 та $-1/3$).

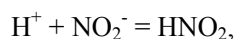
Окисненням аміаку гіпохлоритом натрію у промисловості отримують гідразин – речовину **Y** (метод Рашіга):



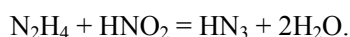
У водному розчині гідразин виявляє слабкі основні властивості:



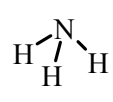
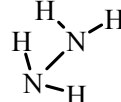
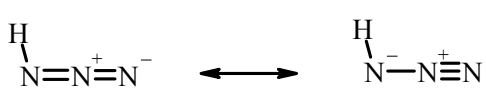
При помірному підкисленні розчину нітриту натрію утворюється слабка нітритна кислота:



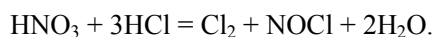
здатна до м'якого окиснення гідразину до азидоводню:



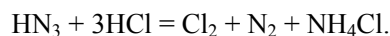
2.

X	Y	Z
NH_3	N_2H_4	HN_3
		
$\text{N} - \text{sp}^3$	$\text{N} - \text{sp}^3$	$\text{N}_{(\text{NH})} - \text{sp}^2, \text{N}_{(\text{NN})} - \text{sp}$

3. «Царська водка» – це суміш концентрованих нітратної та хлоридної кислот в об'ємному співвідношенні 1 : 3. Висока хімічна активність даного розчину обумовлена присутністю хлору, що визначає окислювальні властивості «водки», а також наявністю хлорид-іонів, здатних до участі у комплексоутворенні:



У суміші хлоридної та азидоводневої кислот хлор також присутній:



📖 Задача 12. Переможці надр

У романі «Победители недр» відомого радянського письменника Григорія Адамова (1886–1945) розповідається про експедицію науковців, які відправилися у надра землі для побудови підземної теплової станції. Під час експедиції у них виникла проблема утікання газу **В** в кабіні. От деякі уривки цієї події:

«... Володя захопав в ладоши.

– Вот это – работа!

Он не мог усидеть на месте. Что-то подмывало его, вызывало желание прыгать, скакать, кричать, петь, смеяться.

– Я буду учёным! – кричал он в каком-то упоении. – Я буду геологом! Я буду учёным-геологом! Во что бы то ни стало! Нина, слышишь? Это будет очень весело!

Он пустился в пляс, вскрикивая и размахивая руками. Малевская громко смеялась. Щеки у неї порозовели, глаза вспыхивали.....

.... Волна веселья захватила и Брускова. Забыв про свою болезнь, с покрасневшими ушами и блестящими глазами, он схватил оказавшуюся под рукой стеклянную колбу и, стуча по ней изо всех сил ложкой, заорал диким голосом что-то, отдалённо напоминающее боевую ирокезскую песню. Его неудержимо тянуло присоединиться к пляске.....».

Існує чимало методів добування газу **В**. Газ **В** можна отримати з оксигеновмісної солі **А**. 0,24 г солі **А** при нагріванні утворює 0,0672 л (н.у.) газу **В** та іншу речовину **С** у мольному співвідношенні 1 : 2. Масова частка гідрогену в солі в сім разів менша, ніж одного з елементів. При взаємодії солі **А** з хлоридною кислотою утворюється речовина **Д**, яка в чистому виді є відомим сильним окисником, який при розкладанні утворює газ **В**. Речовина **С** активно реагує з галогенами. Газ **В** безбарвний і важчий за повітря.

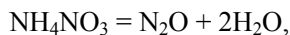
1. Визначте невідомий газ **В** та інші зашифровані речовини, якщо молекула **В** не має дипольного моменту.

2. Напишіть рівняння реакцій.

3. Напишіть ще 4 реакції отримання газу **В**.

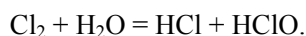
Розв'язок

1, 2. Сіль **А** складається з трьох елементів – оксигену, гідрогену та невідомого елемента, атомна маса якого за умовою задачі є кратною 7. Це можуть бути Li, N, Si ... Важливо зазначити, що якщо сіль містить гідроген – це кисла сіль або сіль амонію. Третій елемент може бути нітрогеном. Катіон амонію містить 4 атоми гідрогену, тому в формулі солі мають бути 2 атоми нітрогену. Оскільки газ **В** може веселити людей, одразу спадає на думку, що газ **В** – N₂O, сіль **А** – NH₄NO₃, речовина **С** – вода. Треба перевірити це.

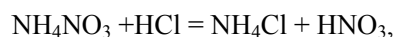


Кількість речовини $n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{0,24}{80} = 0,003$ (моль), що відповідає об'єму газу $V(\text{N}_2\text{O}) = 0,003 \cdot 22,4 = 0,0672$ (л).

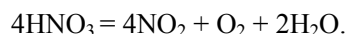
Проаналізуємо інші дані умови. Вода дійсно активно реагує в фтором і взаємодіє з іншими галогенами, наприклад,



Можна вважати, що при дії соляної кислоти на NH_4NO_3 утворюється HNO_3



але при розкладі HNO_3 газ N_2O не утворюється:



Крім того, молекула N_2O має дипольний момент, що суперечить умові задачі. Отже, N_2O не може бути газом **B**.

Передивимось знову дані про сіль **A**.

Сіль **A** складається з трьох елементів – кисню, гідрогену та невідомого елемента, атомна маса якого за умовою задачі є кратною 7. Такими елементами можуть бути Li, N, Si...

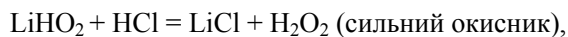
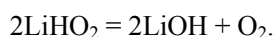
Оскільки **A** є сіллю, вона містить метал. Якщо невідомий елемент літій, це сіль, до формули якої входить атом літію, один атом гідрогену та кисню. Перевіримо варіанти LiHO , LiHO_2 , LiHO_3 . Перша речовина не є сіллю, друга – це сіль пероксиду гідрогену. Молярна маса $M(\text{LiHO}_2) = 40$ г/моль, кількість речовини солі

$$n(\text{LiHO}_2) = \frac{0,24}{40} = 0,006 \text{ (моль)},$$

кількість речовини газу **B**

$$n(\text{B}) = \frac{0,0672}{22,4} = 0,003 \text{ (моль)},$$

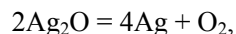
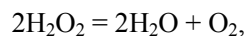
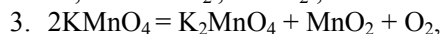
мольне співвідношення 2 : 1, що відповідає рівнянню реакції



молекула O_2 не має дипольного моменту.

Витікання кисню призводить до того, що його частка в повітрі збільшується, внаслідок чого людина стає більш активною.

Отже, **A** – LiHO_2 , **B** – O_2 , **C** – LiOH , **D** – H_2O_2 .



📖 Задача 13. Солі бувають різні

Неорганічна сіль **A** – безбарвні кристали, що забарвлюють полум'я пальника у фіолетовий колір. Наважку **A** масою 2,000 г обробили надлишком сильно-кислого розчину речовини **B**. При цьому утворилося 1,097 л (за н.у) забарвленого газу **C** (проста речовина) з дуже різким запахом. При нагріванні до 500°C у присутності каталізатора сіль **A** повністю розкладається, при цьому утворюється сіль **F** (маса **F** менше маси **A** на 39,17%) та газ **D**.

1. Розшифруйте речовини **A** – **F**, якщо відомо, що відношення молярних мас $M(\mathbf{C})/M(\mathbf{D}) = 2,216$.

2. Запишіть рівняння згаданих в умові реакцій.

3. При нагріванні солі **A** без каталізатора втрата маси менша, ніж 39,17%.

Поясніть, чому.

4. Де використовуються солі **A** та **F**?

5. Яка тривіальна назва **A**?

6. Як реагує **A** з концентрованим розчином H_2SO_4 ; **S**; P_2O_3 ? Наведіть рівняння відповідних реакцій.

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з двома знаками після коми.

Відповіді

1. **A** – KClO_3 , **B** – HCl , **C** – Cl_2 , **D** – O_2 , **F** – KCl .

2. $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$,

$2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$.

3. KClO_3 розкладається паралельно за реакцією, що проходить без втрати маси:

$4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$.

4. Сіль **A** використовується для виготовлення різноманітних вибухівок, запалювальних сумішей. Хлорид калію – добриво, лікарський засіб, харчова добавка (емульгатор), використовується при виробництві KOH .

5. Бертолетова сіль.

6. $3\text{KClO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,

$2\text{KClO}_3 + 3\text{S} = 2\text{KCl} + 3\text{SO}_2$,

$2\text{KClO}_3 + 3\text{P}_2\text{O}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{P}_2\text{O}_5$.

10 КЛАС

📖 Задача 1. Борани

Газ **A** містить три елементи. При спалюванні 1,000 г **A** утворюється 0,624 г твердого залишку бінарної речовини **X**, 1,204 л (за н.у.) безбарвного газу **Y**, що не знебарвлює підкислений розчин KMnO_4 , але поглинається розчином лугу, а на стінках посудини сконденсувалося приблизно 1,45 мл води.

1. Встановіть молекулярну формулу **A**, якщо 1,26 г цього газу при температурі 300 К та тиску $2 \cdot 10^5$ Па займають об'єм 281,6 мл.
2. Запишіть рівняння хімічної реакції згоряння **A**.
3. Наведіть структурні формули всіх можливих ізомерів **A**.
4. Запропонуйте спосіб отримання одного (будь-якого) з ізомерів **A**.

Розв'язок

1. Розрахуємо молярну масу газу **A** за рівнянням Менделєєва–Клайперона:

$$n \cdot R \cdot T = P \cdot V,$$

$$m / M = P \cdot V / (R \cdot T),$$

$$M = m \cdot R \cdot T / (P \cdot V) = 55,8 \text{ (г/моль)}.$$

При спалюванні **A**, окрім **X** (скоріш за все, оксид), утворюється CO_2 (**Y**) та вода в мольному співвідношенні

$$(1,204 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) / (1,45 \text{ г} / 18 \text{ г/моль}) = 0,667,$$

а мольне співвідношення Н : С для газу **A** складає 3 : 1, тому маса третього елемента в цій речовині

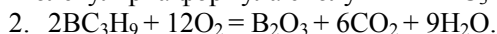
$$1,000 - 1,204 / 22,4 \cdot 12 - 1,45 / 18 \cdot 2 = 0,194 \text{ (г)}.$$

Сполука **X** – оксид, тому за законом еквівалентів молярна маса еквівалентів невідомого елемента

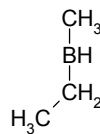
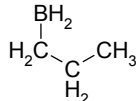
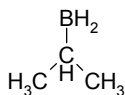
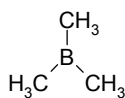
$$M_e = 0,194 \cdot 8 / (0,624 - 0,194) = 3,61 \text{ (г/моль)},$$

що відповідає В у ступені окиснення +3.

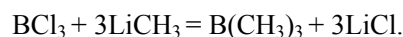
Молекулярна формула сполуки **A** – BC_3H_9 .



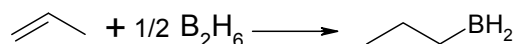
3. Чотири можливі структурні формули **A**:



4. Отримання триметилборану:



Отримання *n*-пропілборану:



📖 Задача 2. Рідкий аміак

При внесенні будь-якого лужного металу у рідкий аміак розчин моментально забарвлюється у блакитний колір. При обережному випаровуванні даного розчину залишається метал у незмінному стані. Відомо, що забарвлення розчину майже не залежить від природи лужного металу (воно змінюється від

блакитного до сріблястого), проте суттєво залежить від концентрації лужного металу. Густина утвореного розчину менша за густину чистого аміаку, а електропровідність концентрованих розчинів (більше 3 моль/л) майже не відрізняється від електропровідності чистого металу, який використали для експерименту. При введенні каталізатора до такого розчину починає виділяється газ X, і після цього виділити метал вже не вдається.

1. Запишіть рівняння автопротолітичної рівноваги аміаку.
2. Наведіть приклад основи й кислоти в рідкому аміаку. Наведіть приклад реакції нейтралізації у даному розчиннику.
3. Порівняйте силу HCN у таких розчинниках: H₂SO₄, NH₃, H₂O.
4. Поясніть принципову відмінність між протонним і апротонним розчинниками.
5. Поясніть, чому концентровані розчини з умови задачі проводять електричний струм. Як буде змінюватись електропровідність при зменшенні концентрації металу?
6. Як змінюється електропровідність чистого металу при зростанні температури?
7. Як буде змінюватись електропровідність розчину лужного металу невисокої концентрації зі зростанням температури?
8. При внесенні золота до одного з блакитних розчинів, згаданих в умові задачі, утворюється бінарна сполука з масовою часткою аурому 59,7%. Наведіть формулу цієї сполуки.
9. Запишіть рівняння утворення газу X.

Відповіді

1. $2\text{NH}_3 = \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$.
2. Основа – NaNH₂, кислота – NH₄Cl.
3. В рідкому аміаку HCN буде досить сильною кислотою, у воді дуже слабкою, в сірчаній кислоті її кислотні властивості взагалі не проявляються.
4. При дисоціації молекул протонних розчинників утворюються іони H⁺.
5. При розчиненні у рідкому аміаку виникає контактна пара M⁺(NH₃)_xe⁻, тобто у середовищі з'являються електрони. При низьких концентраціях розчин практично не проводить струм, а при збільшенні концентрації обмін електронами стає ймовірнішим, і провідність зростає.
6. Електропровідність знижується.
7. Електропровідність суттєво зростає через збільшення рухливості іонних пар та полегшення відриву електрона від них.
8. Утворюється Cs⁺Au⁻.
9. $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$.

Задача 3. Бромовання

При дії бромоводню на деякий алкен X переважно утворюється продукт Y₁. Якщо ж реакція відбувається в присутності молекулярного кисню на світлі, можна отримати продукт Y₂. Y₁ та Y₂ в присутності хлориду алюмінію легко реагують з бензолом, утворюючи в обох випадках однаковий вуглеводень Z (т. кип. 158 °C), який має важливе промислове значення. Нагрітий до кипіння Z

вступає в каталітичну реакцію з киснем. При обробці утвореного продукту розведеною кислотою отримують дві важливі рідини **A** та **B**, які легко розділюються. Рідину **B** можна отримати з **Y₁** послідовною дією водного розчину лугу та суміші CrO_3 і піридину.

1. Встановіть структури невідомих речовин, якщо молярні маси $M(\text{Y}_1) / M(\text{X})$ співвідносяться як 2,93 : 1.

2. Поясніть результати реакції алкену з бромоводнем в залежності від умов проведення реакції. Чи відрізняються при цьому механізми?

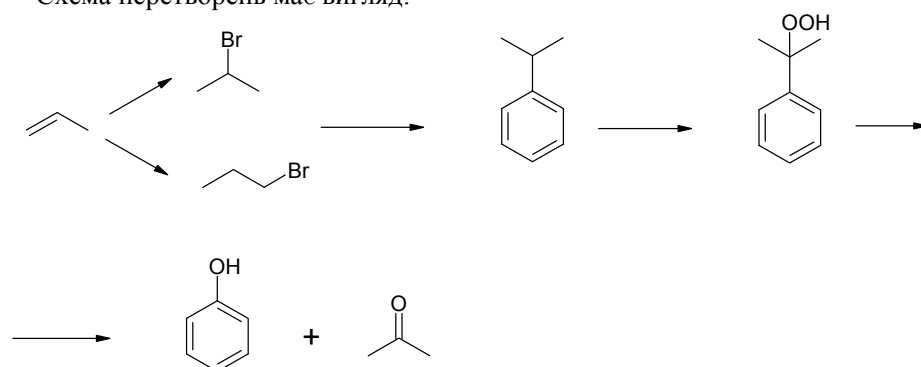
3. Чому при реакції **Y₁** та **Y₂** з бензолом утворюється єдиний продукт?

4. Який механізм гідролізу проміжного продукту (масова частка кисню 21,05%) окиснення **Z**?

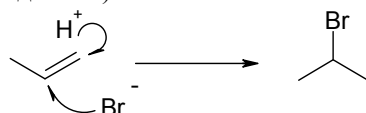
Розв'язок

1. При реакції C_nH_{2n} з бромоводнем утворюється лише $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$. Зі співвідношення молярних мас знаходимо $n = 3$. **X** – пропен, **Y₁** – 2-бромпропан, **Y₂** – 1-бромпропан.

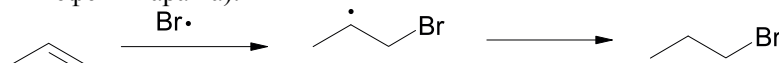
Схема перетворень має вигляд:



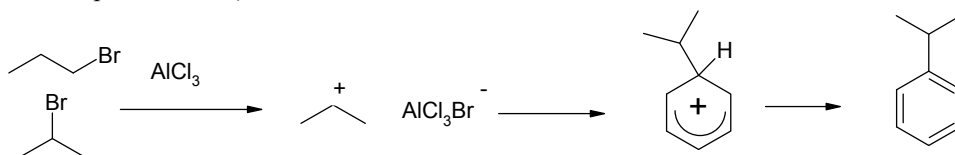
2. Звичайне приєднання бромоводню дає лише 2-бромпропан (за механізмом електрофільного приєднання):



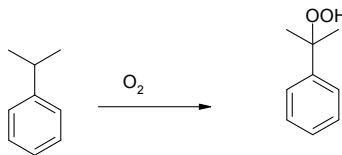
В присутності кисню механізм змінюється і переходить на радикальний (перекисний ефект Хараша):



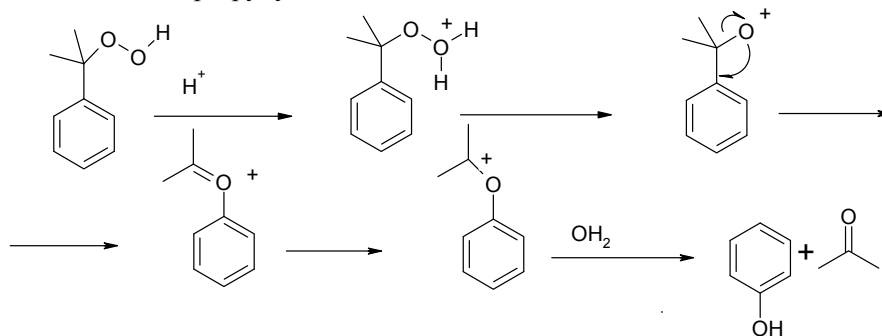
3. В реакції Фріделя–Крафтса (взаємодія арилів з галогеналкілами) утворюється лише ізопропілбензол, що впливає з механізму (ізопропіл-катион набагато стійкіший за пропіл-катион):



Каталітичне окиснення дає перекис кумолу (ізопропилбензолу):

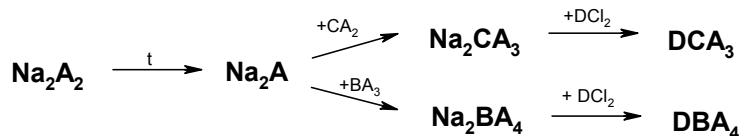
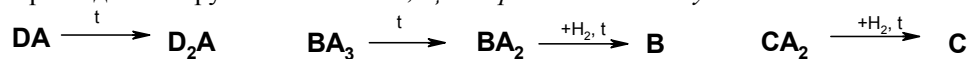


4. Механізм перегрупування:



📖 Задача 4. Чотири елементи

Чотири елементи **A**, **B**, **C** та **D** мають атомні маси, які відносяться як 1 : 2 : 3 : 4 (відповідність у співвідношеннях – необов'язкова). Два з цих елементів – неметали, які знаходяться в одній групі (за короткою формою Періодичної системи елементів). Переклад назви групи з латини – *ті, що споріднені до металу D*.



DA	чорна, тверда речовина
D ₂ A	нерозчинна у воді, переводиться в розчин дією водного розчину аміаку
B	тверда речовина, розчинна в розчині лугу
Na ₂ BA ₄	біла сіль
C	сплав простої речовини цього елемента з залізом широко використовується в промисловості

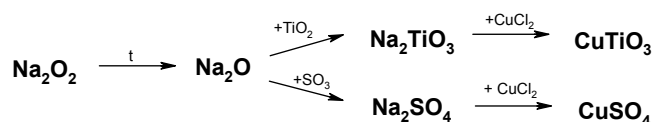
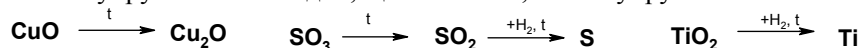
1. Розшифруйте елементи.
2. Напишіть рівняння всіх згаданих перетворень.
3. Чи існують ще бінарні сполуки, до складу яких входять Na та A, крім Na₂A₂ та Na₂A?

Розв'язок

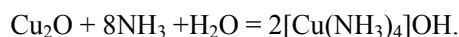
1. Два елементи входять до однієї групи. Є декілька підходів до розв'язання задачі.

Можна згадати, що назва групи «халькогени» перекладається як ті, що споріднені до купруму, і стає зрозумілим, дивлячись на кратність атомних мас, що два неметали – це кисень та сульфур, а третій елемент тоді має атомну масу 48 а.о.м. Це титан.

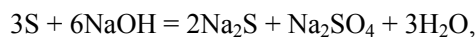
Інший метод полягає в тому, що можна зрозуміти, що **A** – неметал, його ступінь окиснення (див. на сполуку Na_2A) може бути -2 , тоді **C** має ступінь окиснення $+4$, а **B** – ступені окиснення $+4$ та $+6$. З умови випливає, що **A** – тверда і розчинна у лузі речовина. Отже, **B** – неметал, причому 6-ї групи, як і **A**. Тому логічним виявляється висновок про те, що **A** – O, а **B** – S (кратність атомних мас $1 : 2$). Отже, ряд атомних мас може бути $8 : 16 : 24 : 32$ (елемента з молярною масою атомів 8 г/моль не існує) або $16 : 32 : 48 : 64$, тоді інші невідомі елементи – це титан та купрум. Зі схем видно, що **C** – титан, а **D** – купрум:



Остаточна перевірка за даними таблиці: CuO – чорний. Cu_2O – розчинний в розчині аміаку та нерозчинний у воді:

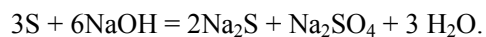
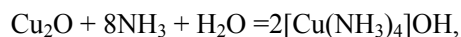
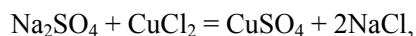
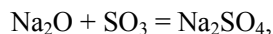
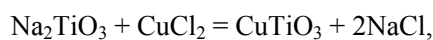
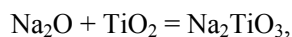
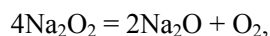
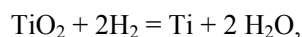
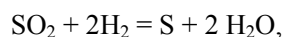


Сірка тверда, розчинна в розчинні лугу:



Na_2SO_4 – біла сіль, Ti – додають у сплави для підвищення міцності.

2. Рівняння реакцій:



3. NaO_2 .

📖 Задача 5. Кінетика окиснення

Вода з природних джерел часто містить солі феруму(II) або мангану(II), які є причиною утворення забарвлених осади́в при стоянні такої води на повітрі. Для дослідження таких процесів було проведено модельне окиснення іонів Fe^{2+} в карбонатному буфері. Перебіг реакції контролювали шляхом зважування осаду, що утворювався при стоянні відкритого розчину на повітрі. Результати вимірювань наведено в таблиці. Об'єм розчину дорівнює 1 л, а вихідна концентрація іонів Fe^{2+} становила $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Протягом експерименту об'єм розчину, його рН, склад осаду, що випадає, та інші істотні параметри залишаються або підтримуються незмінними.

Час, діб	1	2	3	4	25
Маса осаду, мг	35,6	57,9	71,8	80,5	95,0

1. Визначте порядок реакції та розрахуйте константу її швидкості. Запишіть кінетичне рівняння реакції окиснення Fe^{2+} .
2. Чи може змінитися кінетичне рівняння, якщо реакцію проводити в закритому контейнері? Чому і як?
3. Який склад може мати осад, що утворюється?

Розв'язок

1. З умови невідоме співвідношення між кількістю осаду і концентрацією Fe^{2+} в розчині, але буде логічним припустити, що через 25 діб реакція майже закінчиться. Нехай 95 мг осаду відповідатимуть витраті $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л іонів Fe^{2+} . Тоді можна скласти таку таблицю (третій рядок розраховуємо за співвідношенням

$$n(t) = 6 \cdot m(t) / m(\text{max}),$$

де m – маса осаду, а четвертий – за співвідношенням $n_{\text{розчин}} = 6 - n_{\text{осад}}$, де n – кількості речовини):

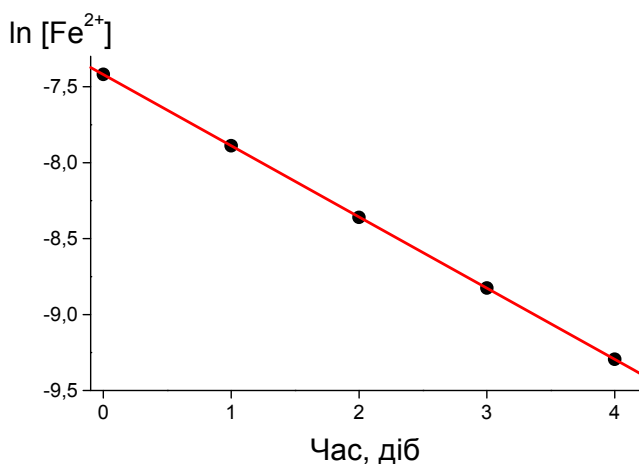
Час, діб	0	1	2	3	4	25
$m(\text{осад}), \text{мг}$	0	35,6	57,9	71,8	80,5	95,0
$n(\text{Fe}^{2+})$ в осаді, 10^{-4} моль	0	2,25	3,66	4,53	5,08	6
$n(\text{Fe}^{2+})$ в розчині, 10^{-4} моль	6	3,75	2,34	1,47	0,92	0

Перевіримо, чи відповідають отримані дані кінетиці реакцій першого порядку. Для реакції першого порядку

$$\ln [\text{Fe}^{2+}] = \ln [\text{Fe}^{2+}]_0 - k \cdot t,$$

де k – константа швидкості реакції, t – час.

Час, діб	0	1	2	3	4	25
$c(\text{Fe}^{2+})$ в розчині, 10^{-4} моль/л	6	3,75	2,34	1,47	0,92	0
$\ln [\text{Fe}^{2+}]$	-7,42	-7,89	-8,36	-8,83	-9,30	-



Залежність $\ln [\text{Fe}^{2+}]$ від часу є лінійною, $k = 0,47 \text{ діб}^{-1}$.

Кінетичне рівняння: $v = 0,47 \cdot [\text{Fe}^{2+}] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{доба}^{-1}$.

2. Окиснення феруму(II) відбувається під дією кисню повітря. Коли контейнер відкритий, концентрація кисню залишається сталою. Фактично, реакція описується рівнянням псевдопершого порядку, а константа швидкості в неявній формі включає концентрацію кисню: $k = k' \cdot [\text{O}_2]^m$. Якщо реакцію проводити в закритому контейнері, кисень буде витрачатися, а рівняння матиме вигляд $v = k' \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]^m$. Зрозуміло, що значення m можна визначити експериментально.

3. Наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2,85\text{H}_2\text{O}$. Можливе утворення основних карбонатів з молярною масою 158 г/моль.

📖 Задача 6. Солі

Солі **A** та **B** забарвлюють полум'я пальника в фіолетовий колір. Чорно-фіолетові кристали солі **A** добре розчиняються в воді з утворенням фіолетового розчину. При нагріванні 0,158 г **A** виділяється 11,2 мл (за н.у.) газу **X**. Тверда речовина **C** – один з продуктів термічного розкладу **A** – є каталізатором розкладу солі **B**. Якщо нагрівати 0,245 г солі **B** у присутності сполуки **C**, то утворюється 0,149 г солі **D** та 67,2 мл (за н.у.) газу **X**. Якщо сіль **B** піддати розкладу за відсутності сполуки **C**, то газ **X** виділяється не буде. Солі **A** та **B** реагують з хлоридною кислотою, при цьому в обох випадках виділяється газ **Y** та утворюється сіль **D**.

1. Розшифруйте сполуки **A–D** та газу **X** та **Y**.
2. Запишіть рівняння реакцій, про які йде мова в задачі, та рівняння взаємодії сполуки **C** з хлоридною кислотою.
3. Яку сіль – **A** чи **B** – більш вигідно використовувати для добування 6 л газу **X**, якщо його вихід складає 89,3%? Відповідь підтвердіть розрахунком.
4. Які ще способи добування газу **X** в лабораторії вам відомі?
5. Яку просторову будову має аніон солі **B**? Якими є стан гібридизації орбіталей центрального атома і кратність зв'язків?

Розв'язок

1. Сіль **A**, що забарвлює полум'я в фіолетовий колір, містить іон калію. При розчиненні цієї солі утворюється фіолетовий розчин. Це дає підставу припустити, що сіль **A** – це калій перманганат або калій феррат. Якщо прийняти перший варіант, тоді газ **X** – це кисень. Перевіримо цю гіпотезу розрахунками.



$$\text{Кількість речовини } n(\text{O}_2) = V / V_m = 0,0112 / 22,4 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)},$$

$$\text{кількість речовини } n(\text{KMnO}_4) = 2 \cdot n(\text{O}_2) = 0,001 \text{ моль},$$

$$\text{маса } m(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot n(\text{KMnO}_4) = 158 \cdot 0,001 = 0,158 \text{ (г)},$$

що відповідає умові задачі.

Знайдемо сполуки **B** та **D**. Для розрахунків доцільно скористатися законом еквівалентів.

$$m(\text{D}) / M_e(\text{D}) = V(\text{O}_2) / V_e(\text{O}_2),$$

де M_e – молярна маса еквівалентів, г/моль, V_e – еквівалентний об'єм, л/моль, звідки

$$M_e(\text{D}) = m(\text{D}) \cdot V_e(\text{O}_2) / V(\text{O}_2) = (0,149 \text{ г} \cdot 5,6 \text{ л/моль}) / 0,0672 \text{ л} = 12,4 \text{ (г/моль)}.$$

Оскільки реакція є окисно-відновною, підставляючи кількість переданих електронів, знаходимо молярну масу солі **D**.

Кількість переданих електронів	1	2	3	4	5	6	7	8
Молярна маса	12,4	28,8	37,25	49,7	62,1	74,5	87	99
Формула солі						KCl		

Співвідношення кількостей речовини калій хлориду та кисню

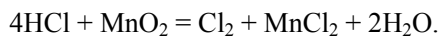
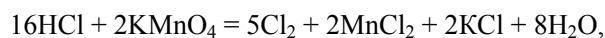
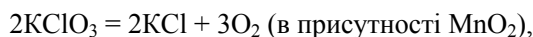
$$n(\text{KCl}) : n(\text{O}_2) = (1,49 / 74,5) : (0,672 / 22,4) = 0,02 : 0,03 = 2 : 3$$

вказує на те, що сіль **B** – калій хлорат KClO_3 (бертолетова сіль).

Бертолетова сіль розкладається з виділенням кисню в присутності MnO_2 . Отже, сполука **C** – MnO_2 .

При взаємодії сильних окисників з хлоридною кислотою виділяється хлор (**Y**).

2. Рівняння реакцій:



3. Об'єм кисню (теоретичний) дорівнює:

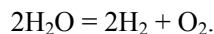
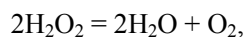
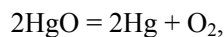
$$V_{\text{теор}} = 6 / 0,893 = 6,72 \text{ (л)}, \text{ кількість речовини } n(\text{O}_2) = 6,72 / 22,4 = 0,3 \text{ (моль)}.$$

Для добування 0,3 моль кисню потрібно 0,2 моль KClO_3 або 0,6 моль KMnO_4 . Знаходимо маси солей:

$$m(\text{KClO}_3) = M(\text{KClO}_3) \cdot n(\text{KClO}_3) = 122,5 \cdot 0,2 = 24,5 \text{ (г)},$$

$$m(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot n(\text{KMnO}_4) = 158 \cdot 0,6 = 94,8 \text{ (г)}.$$

4. В лабораторії кисень можна добути розкладанням нітратів лужних металів, меркурій (II) оксиду, гідроген пероксиду, електролізом води тощо.



5. Аніон ClO_4^- – тетраedr. Стан гібридизації орбіталей атома хлору – sp^3 , кратність зв'язків 5/3.

Задача 7. Електрофільне заміщення

Ароматичні вуглеводні (арени) порівняно легко вступають у реакції електрофільного заміщення (S_EAr), але такі реакції потребують тривалого нагрівання та дуже часто відбуваються неселективно. Наприклад, при дії на толуол суміші HNO_3 з H_2SO_4 (активним компонентом цієї суміші є частинка I_1 , в якій масова частка кисню складає 69,56%), утворюються три ізомерні речовини: X_1 (вихід 58,4%), X_2 (37,2%), X_3 (4,4%).

1. Встановіть молекулярну формулу речовин X , якщо відомо, що масова частка карбону в них 61,31%.

2. Запропонуйте структурні формули сполук $X_1 - X_3$ та поясніть виходи цих сполук.

3. Розшифруйте структурну та молекулярну формули частинки I_1 та запропонуйте механізм утворення X .

4. Запишіть рівняння утворення I_1 та поясніть роль HNO_3 та H_2SO_4 у цій суміші.

При взаємодії толуолу з сумішшю неорганічної кислоти Y та H_2SO_4 (під час реакції в даній суміші генерується частинка I_2 , подібна за складом до I_1 , але масова частка кисню в ній 38,55%) утворюється переважно вуглеводень Y_1 .

5. Встановіть формулу кислоти Y та частинки I_2 . Запишіть рівняння її утворення.

6. Яку структуру має Y_1 (молекулярна формула $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, у ПМР спектрі є сигнали: синглет 2,09 м.ч. (3H), синглет 3,8 м.ч. (2H), мультиплет 7,05 – 7,12 м.ч. (5H), дублет 7,25 м.ч. (2H), дублет 7,35 м.ч. (2H))? Який можливий механізм її утворення?

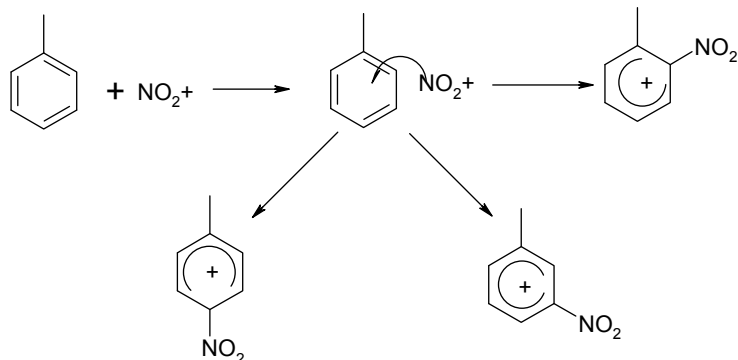
Розв'язок

1. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$.

2–4. В суміші нітратної та сульфатної кислоти встановлюється рівновага:



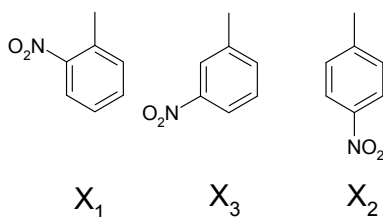
В даній реакції H_2SO_4 виконує донора протонів, а нітратна кислота – акцептора протонів. Активним компонентом цієї суміші є нітроній-катион: NO_2^+ (частинка I_1), який виступає в реакції в ролі електрофіла, атакуючи молекулу толуолу з утворенням π -комплекс, який перегрупується у відповідні σ -комплекси за трьома можливими положеннями ароматичного кільця:



Відповідні перехідні стани нестійкі, тому втратою протону утворюються *орто*-, *мета*- та *пара*-нітротолуоли.

Сполука X_1 – *о*-ізомер, що можна пояснити його найбільшим вмістом, ґрунтуючись на стабільності перехідного стану (**термодинамічний контроль**): метильна група, маючи +I ефект, стабілізує позитивний заряд, створений нітрогрупою на атомі C_1 в найбільшій мірі. **Кінетичний контроль**: в молекулі толуолу є два *о*-положення, по яких можливе приєднання нітрогрупи.

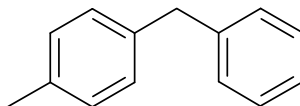
Найменшим є вміст ізомеру, утвореного з перехідного стану з найбільшою енергією, тобто найменш стабільного. Це – *м*-ізомер. Відповідні сполуки:



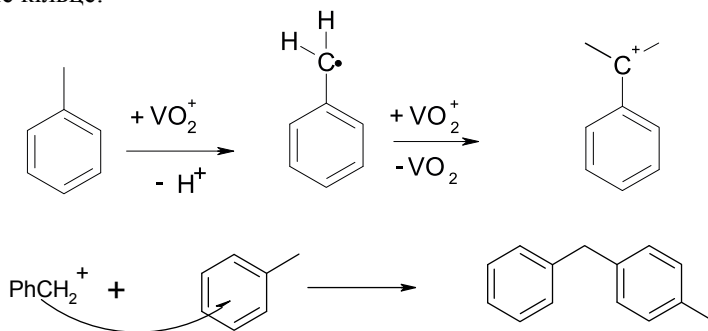
5. $\text{Y} - \text{HVO}_3$, $\text{I}_2 - \text{VO}_2^+$,



6. Судячи з ПМР спектра, вуглеводень Y_1 має таку структуру:



Утворення даної сполуки свідчить про те, що в процесі реакції генерується безилій-катион PhCH_2^+ , тобто ванадил-катион швидше атакує метильну групу, ніж ароматичне кільце:



Задача 8. Вуглеводень

При спалюванні 0,26 г вуглеводню **X**, пара якого в 52 рази важча за гелій, утворюються 448 мл (за н.у.) діоксиду карбону та 0,18 г води. Єдиним продуктом окиснення вуглеводню **X** кислим розчином біхромату натрію є органічна кислота **Y** із загальною формулою $\text{R}(\text{CO}_2\text{H})_n$ (**R** – вуглеводневий залишок). Для нейтралізації 33,2 мг цієї кислоти потрібно 4,00 мл розчину NaOH з концентрацією 0,10 моль/л. За даними спектроскопії ЯМР в молекулах як вихідного вуглеводню, так і кислоти містяться лише два структурно нееквівалентні протони.

1. Визначте емпіричні формули (брутто-формули) **X** та **Y** і запропонуйте будову зашифрованих сполук.

2. Скільки стереоізомерів матиме монобромпохідна **X**, якщо бромовання проводити в умовах реакції електрофільного заміщення? Чому? Зобразьте ці ізомери.

Розв'язок

1. Відповідно до співвідношення кількостей речовини води та CO_2

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = (0,448 / 22,4) : (0,18 \cdot 2 / 18) = 1 : 1,$$

найпростіша формула **X** – $(\text{CH})_x$. А фактична молярна маса

$$M(\text{X}) = 4 \cdot 52 = 208 \text{ (г/моль)}, \text{ тому молекулярна формула } \text{X} - \text{C}_{16}\text{H}_{16}.$$

За результатами титрування, молярна маса еквівалентів кислоти

$$M_e(\text{Y}) = \frac{33,2 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{0,1 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 83 \text{ г / моль}.$$

Молярна маса карбоксильної групи COOH складає 45 г/моль, тому для одноосновної кислоти молярна маса вуглеводневого залишку

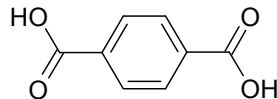
$$M(\text{R}) = 83 - 45 = 38 \text{ (г/моль)},$$

рішення не існує.

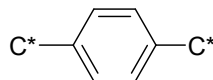
Для двохосновної кислоти

$$M(R) = 83 \cdot 2 - 90 = 76 \text{ (г/моль)},$$

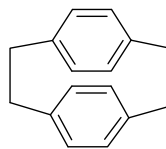
що відповідає $R = C_6H_4$. Залишок є ненасиченим, але стійким до окиснення – це залишок ароматичного ядра. Y – бензолдикарбонова кислота. Оскільки в спектрі ПМР є два сигнали, це 1,4-бензолдикарбонова кислота:



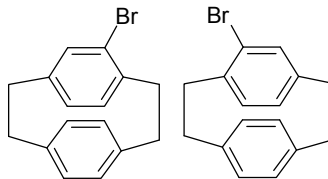
З цього випливає, що вихідний вуглеводень X є похідним залишку



та, відповідно до його молярної маси, димером. Це – парациклофан



2. Монобромпохідна матиме два енантіомери, оскільки ароматичні ядра парациклофану не можуть обертатися навколо осі:



📖 Задача 9. Сірководень

Залежність концентрації розчиненого у воді H_2S ($c(H_2S)$) від парціального тиску цієї речовини в газовій фазі ($p(H_2S)$) описує закон Генрі

$$c(H_2S) = K \cdot p(H_2S).$$

Вода з деякого природного джерела, насичена сірководнем при тиску 5 Бар під землею, «закипає» при виділенні на поверхню за рахунок різкого виділення H_2S . Цей газ можна було б використовувати як паливо, але згоряння H_2S супроводжується виділенням шкідливого і небезпечного продукту – SO_2 . Проте в деяких умовах можливе екологічно безпечне спалювання H_2S , що дає виділення 264,8 кДж на 1 моль цієї речовини.

1. Розрахуйте, скільки теплоти може виділитися при екологічно небезпечному і екологічно безпечному варіантах спалювання H_2S , що спонтанно виділяється при «закипанні» 1 л джерельної води, якщо $K = 0,15$ моль/(л·Бар).

2. Напишіть рівняння реакції екологічно безпечного спалювання H_2S і підтвердіть свою думку розрахунком.

Для довідки:

	S	H_2	H_2O	H_2S	SO_2
$\Delta_f H^0_{295}$, кДж/моль	0	0	-285,8 (р)	-21,0	-296,9
S^0_{295} , Дж/(моль·К)	31,9	130,52	70,1	205,7	248,1

Вважайте, що термодинамічні характеристики не залежать від температури, а теплові ефекти приводяться для стану, коли вода конденсується в рідку фазу. Вважайте, що густина усіх розчинів однакова.

Розв'язок

Розрахуємо концентрацію H_2S у воді. $c(\text{H}_2\text{S}) = K \cdot p(\text{H}_2\text{S})$.

При тиску 5 Бар $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,15 \cdot 5 = 0,75$ (моль/л),

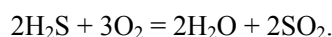
При тиску 1 Бар $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,15 \cdot 1 = 0,15$ (моль/л).

З 1 літра води виділяється $0,75 - 0,15 = 0,6$ (моль) H_2S .

При екологічно безпечному спалюванні цієї кількості H_2S виділиться

$$0,6 \cdot 264,8 = 158,9 \text{ (кДж) теплоти.}$$

Рівняння екологічно небезпечного спалювання H_2S :

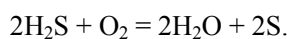


Розрахуємо $\Delta_r H^0$ цієї реакції:

$$\Delta_r H^0 = 2 \cdot (-285,8) + 2 \cdot (-296,9) - 2 \cdot (-21,0) = -1123,4 \text{ (кДж),}$$

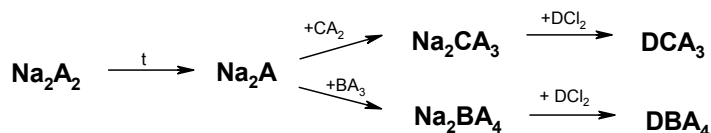
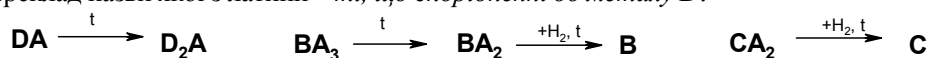
а при окисненні 1 моль H_2S $\Delta_r H^0 = -561,7$ кДж/моль.

При екологічно небезпечному спалюванні 0,6 моль H_2S виділиться $0,6 \cdot 561,7 = 337,0$ (кДж) теплоти.



📖 Задача 11. Ще чотири елементи

Чотири елементи **A**, **B**, **C** та **D** мають атомні маси, які відносяться як 1 : 2 : 3 : 4 (відповідність у співвідношеннях – необов'язкова). Два з цих елементів – неметали, які знаходяться в одній групі (за короткою формою Періодичної системи елементів), переклад назви якої з латини – *ті, що спорідненні до металу D*.



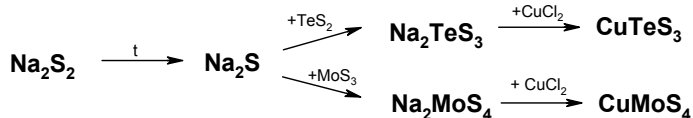
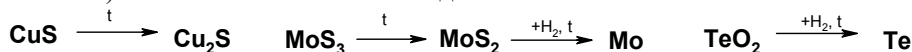
DA	чорна, тверда речовина
D ₂ A	нерозчинна у воді, переводиться в розчин дією водного розчину аміаку
B	тверда речовина, розчинна в розчині лугу
Na ₂ BA ₄	червона сіль
C	сплав простої речовини цього елемента з залізом – промислово важливий

1. Розшифруйте елементи.
2. Напишіть рівняння всіх згаданих перетворень.
3. Чи існують ще бінарні сполуки з Na_xA_y, крім Na₂A₂ та Na₂A?

Розв'язок

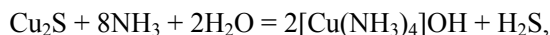
1. Дивно, що сіль натрію Na₂BA₄ є червоною. Два елементи належать до однієї групи, яка називається «ті, що споріднені до металу D»; це халькогени, а D – Cu. Якщо припустити, що зашифровані елементи – O, S, Ti, Cu, виходить, що Na₂BA₄ – Na₂SO₄, який білий.

Треба повернутися до схеми перетворень. Подивимось на Na₂A₂. Такі сполуки утворюють сульфур та селен. В інших сполуках А має ступінь окиснення –2. Отже, сульфур більше підходить, ніж селен (адже його атомна маса відноситься до атомної маси купруму як 1 : 2). Тоді атомні маси елементів співвідносяться як 16 : 32 : 48 : 64 (на I теоретичному турі (див. задачу 4 для учнів 11 класу Всеукраїнської олімпіади 2011 р.) ми вже з'ясували, що це неможливо) або як 32 : 64 : 96 : 128. Тоді інші елементи – Мо та Те.

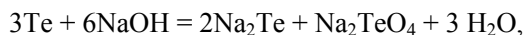


Отже, А – S, В – Мо, С – Те, D – Cu.

Остаточна перевірка за даними таблиці: CuS – чорний, Cu₂S – розчиняється в розчині аміаку та не розчиняється у воді:

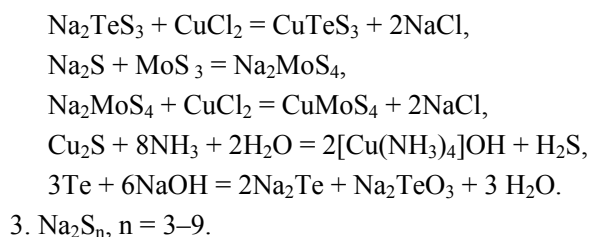


Te – твердий, розчинний в розчині лугу:



Na₂MoS₄ – червона сіль, Te – додають до сплаву для підвищення міцності.

2. $2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S},$
 $\text{MoS}_3 = \text{MoS}_2 + \text{S},$
 $\text{MoS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{S},$
 $\text{TeS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{S},$
 $2\text{Na}_2\text{S}_2 = \text{Na}_2\text{S} + \text{S},$
 $\text{Na}_2\text{S} + \text{TeS}_2 = \text{Na}_2\text{TeS}_3,$



📖 Задача 12. Добуток розчинності

Юний хімік задумав отримати фотографічний папір, для чого вирішив покрити шматочок фільтрувального паперу тонким шаром AgCl . Він приготував рівно 2 л розчину AgNO_3 , розділив цей розчин на дві точно однакові частини і додав до однієї з них 1 мл розчину з масовою часткою NaCl 0,1 % (дослід **A**), а до другої – 1 мл розчину з масовою часткою KCl 0,1 % (дослід **B**). Проте лише в досліді **A** утворився осад. Цей осад Юний хімік відфільтрував, а прозорий фільтрат з досліді **A** разом з прозорим розчином з досліді **B** відніс до хімічної лабораторії, де з'ясували, що у фільтраті з досліді **A** концентрація іонів Ag^+ становить $1,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а в розчині з досліді **B** – $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

1. Виходячи з даних задачі, розрахуйте добуток розчинності $K_{\text{SO}}(\text{AgCl})$. Вважайте, що густина усіх розчинів дорівнює 1 г/мл.

2. Чому осад AgCl випав у досліді **A** і не випав у досліді **B**? Відповідь підтвердіть розрахунком.

3. Чи може фільтрувальний папір з осадом AgCl використовуватися як фотопапір для звичайної фотографії? Відповідь обґрунтуйте.

Розв'язок

1. Фільтрат з досліді **A** відповідає насиченому розчину, тому добуток $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ для цього розчину буде дорівнювати $K_{\text{SO}}(\text{AgCl})$.

Розрахуємо ці концентрації. 1 л вихідного розчину AgNO_3 містить $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л Ag^+ . До цієї кількості додали $(0,001 \text{ г}) / (58,5 \text{ г/моль}) = 1,71 \cdot 10^{-5}$ моль NaCl . Оскільки у фільтраті досліді **A** міститься $1,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л іонів Ag^+ , в осад випало $1,32 \cdot 10^{-5} - 1,16 \cdot 10^{-5} = 0,16 \cdot 10^{-5}$ (моль) AgCl . Таким чином, рівноважна концентрація $[\text{Cl}^-]$ у фільтраті дорівнює

$$1,71 \cdot 10^{-5} - 0,16 \cdot 10^{-5} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)},$$

$$K_{\text{SO}}(\text{AgCl}) = 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot 1,16 \cdot 10^{-5} = 1,80 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}^2.$$

2. Осад випав в досліді **A**, оскільки добуток концентрацій іонів Ag^+ і Cl^- більший за добуток розчинності AgCl . Оскільки молярна маса атомів калію більше, ніж натрію, концентрація $[\text{Cl}^-]$ в досліді **B** нижче і дорівнює $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а добуток

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 1,32 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-10} < K_{\text{SO}}(\text{AgCl}),$$

тому осад в досліді **B** не випав.

3. Ні, фільтрувальний папір з осадом AgCl не може використовуватися для звичайної фотографії, оскільки AgCl майже не має світлочутливості до видимого світла. Такий фотопапір є чутливим до УФ випромінювання.

📖 Задача 13. Чадний газ

Чадний газ завжди вважали отрутою. Але нещодавно з'ясувалося, що дуже малі домішки його у повітрі, яким дихає людина, можуть попереджати чи навіть лікувати інсульт. Дослідники визначили, що миші, які до інсульту дихали повітрям, що містило CO в концентрації 225 ppm (за об'ємом), отримали набагато менше пошкоджень нервових клітин, аніж ті, які дихали чистим повітрям. Чадний газ у концентраціях, більших 800 ppm, викликає задуху й отрує людину.

1. Розрахуйте, яка концентрація чадного газу буде в лабораторії загальним об'ємом 80 м^3 , якщо дослідники одержували чадний газ нагріванням $135,5 \text{ г}$ жовтої кров'яної солі з надлишком сірчаної кислоти у відкритій колбі при виключених витяжних шафах.

2. Напишіть рівняння реакцій розведеної і концентрованої сірчаної кислоти з жовтою кров'яною сіллю. Відомо, що в першому випадку утворюється сіль X (молярна маса 132 г/моль) і CO, у другому – деяка дуже отруйна кислота Y. Решта продуктів реакції ідентична.

3. Запропонуйте механізм гідролізу Y.

4. Чи перевищить концентрація CO в лабораторії небезпечну?

5. Яким методом можна виявити чадний газ у повітрі? Яким методом можна визначити його кількісно?

6. Чи порушили правила техніки безпеки дослідники в ході цього експерименту?

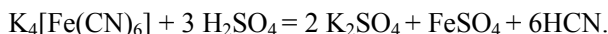
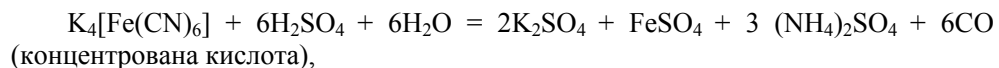
7. Чи знаєте ви ще методи отримання CO в лабораторії і промисловості?

Для довідки: 1 ppm – мільйонна частка (0,0001%), всі умови нормальні.

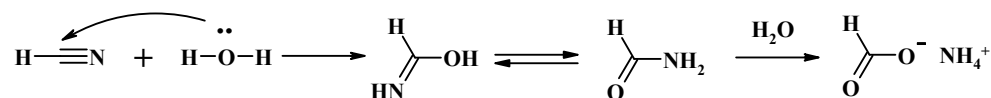
Розв'язок

1. Утворилося $2,2 \text{ моль CO}$, концентрація якого становитиме 610 ppm .

2. Припустивши, що сіль X містить аніон сірчаної кислоти (інших сильних кислот немає), знаходимо за молярною масою, що це сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Кислота Y – HCN. Рівняння реакцій:



3.

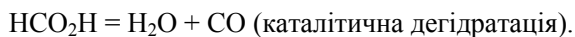


4. Утворилося $2,2 \text{ моль CO}$, концентрація якого становить $6,1 \text{ ppm}$.

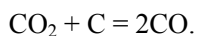
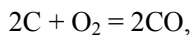
5. Виявити CO у повітрі можна за допомогою паперу, змоченого розчином PdCl_2 . Кількісно визначити CO можна титруванням з I_2O_5 .

6. Дослідники порушили правила техніки безпеки, оскільки всі операції з CO мають проводитися при увімкнених витяжних шафах.

7. Лабораторні методи отримання:



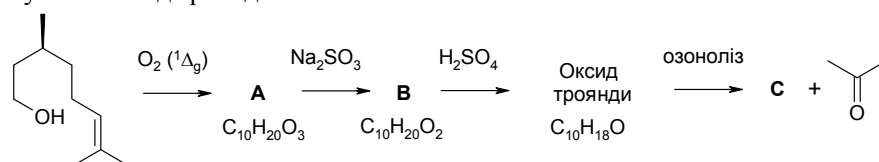
Промислові методи:



11 КЛАС

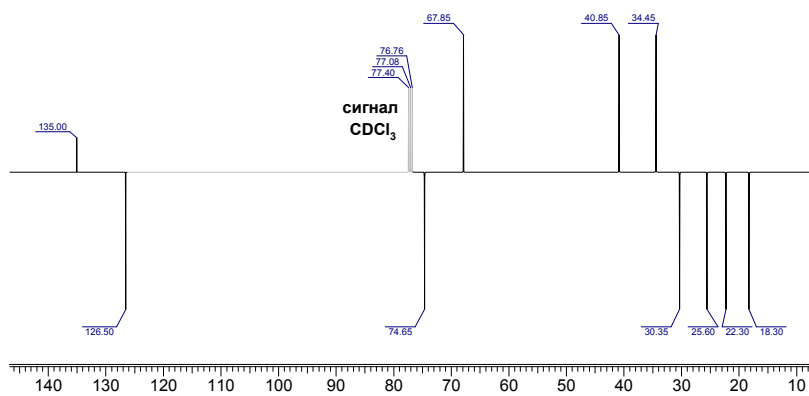
📖 Задача 1. Історія оксиду троянди

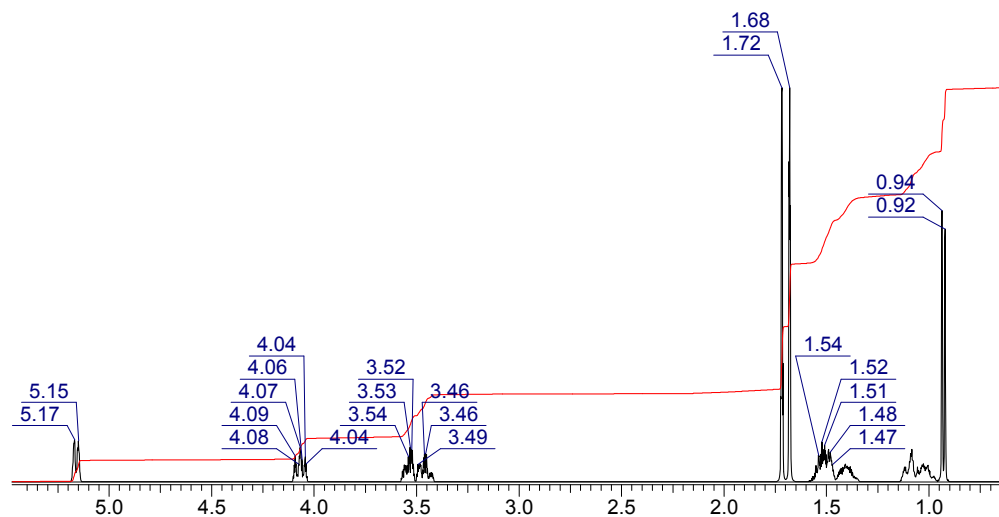
Існують історичні свідчення щодо відкриття трояндової олії індійською імператрицею монгольського походження Нур Джихан у XVII ст. Склад трояндової олії був досліджений німецьким хіміком Гунтером Охлофом у 70-х рр. XX ст. Основним компонентом олії є S-(-)-β-Citronellol, масова частка якого в ній наближається до 40%. Але запах олії обумовлюють інші речовини. Одну із них називають «оксидом троянди», її масова частка в олії не перевищує 0,5%. У 2010 р. хіміки фірми DSM розробили промисловий метод синтезу цієї сполуки, виходячи із S-(-)-β-Citronellol. Цей метод спрощено описує подана нижче схема. При реакції S-(-)-β-Citronellol із синглетним киснем утворюється сполука **A**, з якої у дві стадії отримують «оксид троянди».



S-(-)-β-Citronellol

1. Розшифруйте формулу «оксиду троянди», якщо він має *цис*(-)-2S, 4R-конфігурацію та при озонолізі дає ацетон та речовину **C**. Спектри «оксиду троянди» наведено нижче.



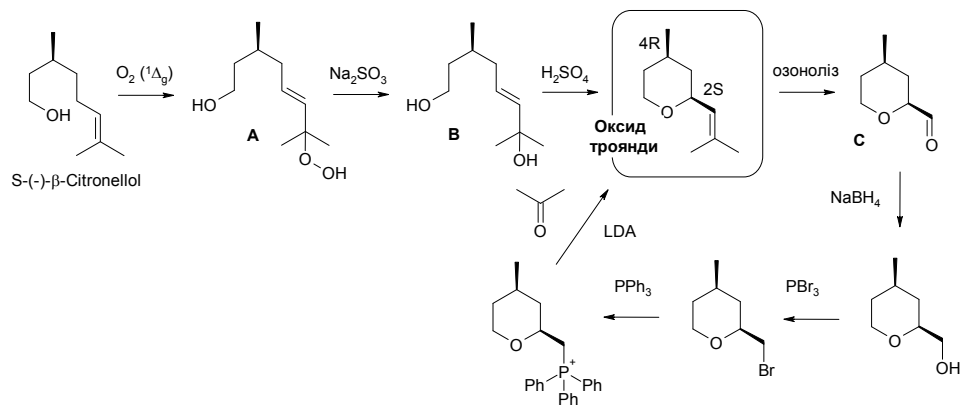


^1H ЯМР спектр «оксиду троянди» в дейтерохлороформі

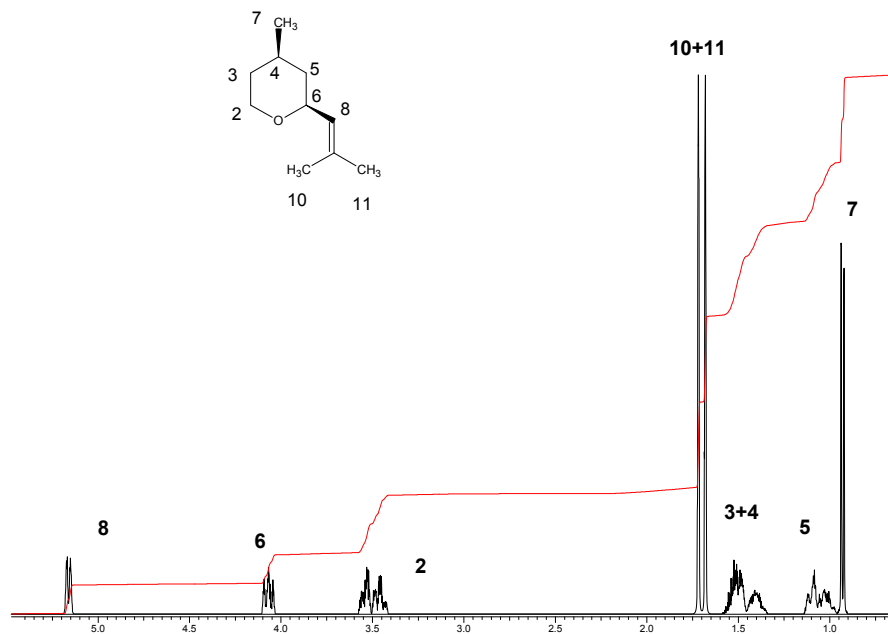
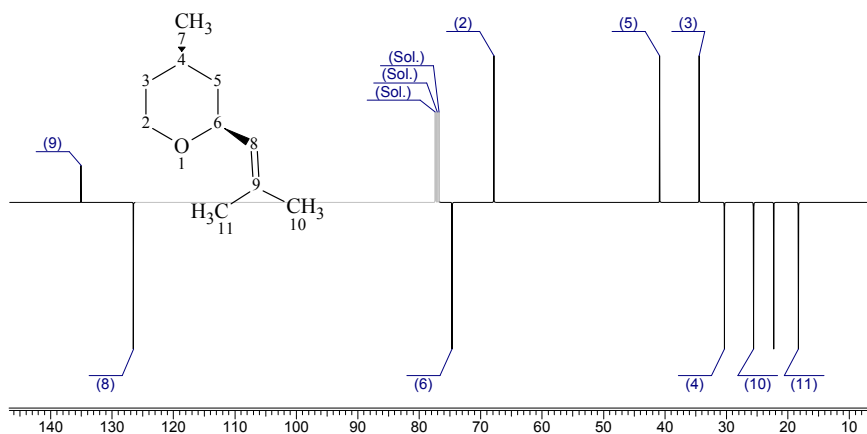
2. Розшифруйте сполуки **A** та **B**, якщо відомо, що обидві мають тільки по одному хіральному центру.
3. Розшифруйте структуру сполуки **C**. Запропонуйте схему синтезу «оксиду троянди» з **C**.
4. Співвіднесіть сигнали у спектрах ^1H та ^{13}C ЯМР «оксиду троянди».
5. Наведіть механізм перетворення **B** на «оксид троянди».
6. Зобразьте діаграми молекулярних орбіталей для триплетної та синглетної молекул кисню, запропонуйте методи генерування синглетного кисню.

Розв'язок

1 – 3:



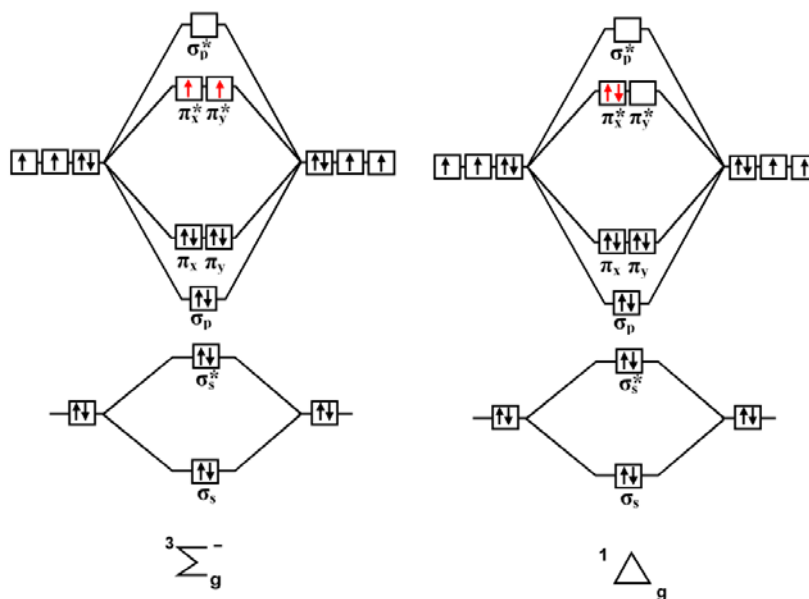
4.



Складна спектральна картина пояснюється наявністю хіральності в молекулі, а отже, діастереотопності всіх метиленових груп.

5. Механізм перетворення є таким: протонування спиртової групи → елімінування води з утворенням резонансно-стабілізованого карбокатиона → циклізація за участю карбокатиона та первинної спиртової групи.

6. Діаграми молекулярних орбіталей:



Синглетний кисень можна генерувати фотохімічним опроміненням триплетного кисню у присутності сенсibilізатора або при розкладі гідроген пероксиду за наявності каталізатора (наприклад Na_2MoO_4).

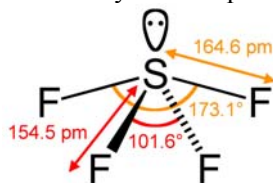
📖 Задача 2. Флуоруючі агенти

Майже 20% сучасних медичних засобів є флуоровмісними органічними сполуками. Тому розробка нових методів введення атомів флуору в молекули органічних сполук є актуальною як з наукової, так і з практичної точок зору. Неорганічну сполуку **A** (масова частка флуору 70,33%) широко використовують в органічному синтезі як флуоруючий агент. За її участі можна здійснити перетворення карбонових кислот, кетонів та спиртів на відповідні трифлуоро-, дифлуоро- та монофлуоропохідні.

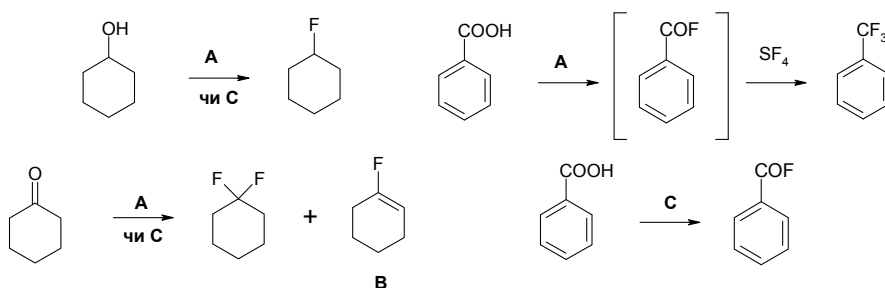
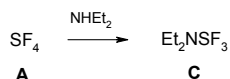
1. Визначте сполуку **A**. Запропонуйте просторову будову її молекули.
2. Наведіть по одному прикладу реакцій сполуки **A** з карбоновими кислотами, кетонами та спиртами.
3. Під час реакції сполуки **A** з циклогексаном поряд із основним продуктом утворюється побічна сполука **B**. Яку будову має молекула сполуки **B**, якщо ця сполука реагує з водним розчином KMnO_4 ?
4. Іншим флуоруючим агентом є сполука **C** (масова частка флуору 35,36%). Вона утворюється внаслідок реакції сполуки **A** з діетиламіном. Визначте сполуку **C**.
5. Наведіть по одному прикладу реакцій сполуки **C** з карбоновими кислотами, кетонами та спиртами.
6. Яка зі сполук – **A** чи **C** – є більш активним флуоруючим агентом? Чому?

Розв'язок

1. Сполука **A** – SF_4 . Форма молекули – викривлена тетрагональна піраміда:



2 – 5.



6. Сполука **C** (Et_2NSF_3) є менш активною, ніж **A** (SF_4) внаслідок (+)-М-ефекту атома нітрогену. Реакція сполуки **C** з карбоновими кислотами зупиняється на стадії утворення флуороангідриду, а реакція сполуки **A** з карбоновими кислотами призводить до утворення трифлуорометилзаміщених сполук.

📖 Задача 3. Акумулятор

Петро допоміг батьку зарядити новий свинцевий акумулятор струмом у 10 А впродовж 10 годин (вихід за струмом становив 95%). Як електроліт вони використали 2 кг розчину сульфатної кислоти з її масовою часткою 20%. Після того, як акумулятор було заряджено, Петро підключив його до електролітичної ванни з розчином масою 1 кг, який містив 3,55 г солі **A**. Під час проходження через нього струму силою 0,100 мА впродовж 160 хв. виділилося 0,83 г простої речовини **B**.

1. Визначте всі зашифровані речовини, напишіть рівняння хімічних реакцій та схеми електродних процесів, якщо відомо, що сіль з таким же аніоном, як у солі **A**, входить до складу чорного порошу.

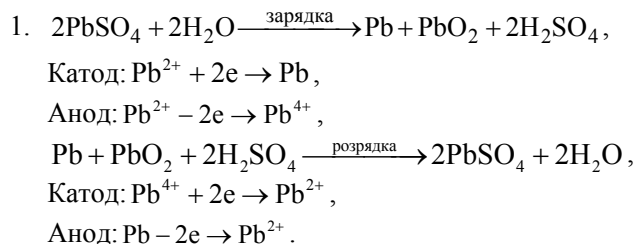
2. Визначте масову частку сульфатної кислоти в електроліті після заряджання акумулятора.

3. Вважаючи, що вихід за струмом в електролітичній ванні дорівнює 77%, оцініть витрати електрики при утворенні простої речовини **B** (в Кл/г).

4. Обчисліть абсолютні та відносні похибки при титруванні розчином NaOH 2,5 мл електроліту після завершення електролізу, розведених водою до 50 мл, у присутності а) фенолфталеїну ($\text{pK}_a = 9,4$), б) метилового оранжевого

($pK_a = 3,40$). Густина електроліту становить 1,245 г/мл, концентрація NaOH – 0,25 моль/л. Для сірчаної кислоти $pK_{a1} = -3$, $pK_{a2} = 1,9$.

Розв'язок



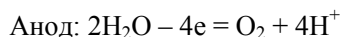
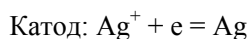
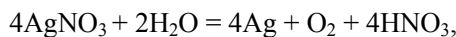
2. За час заряджання утворилося $2 \cdot \frac{10 \cdot 10 \cdot 3600}{2 \cdot 96485} \cdot 98 = 365,7$ (г) сульфатної кислоти та витратилося 67,2 г води. Таким чином, після зарядки масова частка кислоти

$$w_1 = \frac{2000 \cdot 0,2 + 365,7}{2000 + 365,7 - 67,2} = 0,333.$$

Знайдемо молярну масу еквівалентів елемента **B**.

$$M_e(B) = \frac{0,83 \cdot 1 \cdot 96485}{0,1 \cdot 160 \cdot 60 \cdot 0,77} = 108 \text{ (г/моль)},$$

B – Ag, а сіль **A** – $AgNO_3$ (враховуємо, що до складу порошу входить калій нітрат).



3. Розраховуємо витрати електрики: $\gamma = \frac{Q}{m(Ag)} = \frac{1 \cdot 96485}{107,9 \cdot 0,95 \cdot 0,77} = 1222$ (Кл/г).

4. Знаходимо масову частку сульфатної кислоти після електролізу. За час заряджання витратилося $2 \cdot \frac{0,1 \cdot 160 \cdot 60}{2 \cdot 96485} \cdot 98 = 1,0$ (г) сульфатної кислоти та утворилося 0,2 г води. Таким чином, $m(H_2SO_4) = 765$ г, $m_{\text{розчин}} = 2299,3$ г. В аліквоті міститься $\frac{2,5 \cdot 1,245 \cdot 765}{2299,3 \cdot 98} = 0,0106$ (моль) сульфатної кислоти, отже, необхідно

$$V = \frac{2 \cdot 0,0106}{0,25} = 84,80 \text{ (мл) розчину лугу на титрування до точки еквівалентності.}$$

У присутності фенолфталеїну при pH 9,4 в розчині знаходиться натрій сульфат і луг.

$$[OH^-] = 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$[OH^-] = \frac{C_{NaOH} \cdot V_1}{V_0 + V + V_1},$$

де V_1 – надлишок лугу.

$$V_1 = 0,014 \text{ мл, відносна похибка } \delta_1 = \frac{0,014}{84,80} \cdot 100\% = 0,02\%.$$

У присутності метилового оранжевого при рН 3,4 мольні частки частинок становлять:

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2}, \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,969, \alpha_{\text{HSO}_4^-} = 0,031.$$

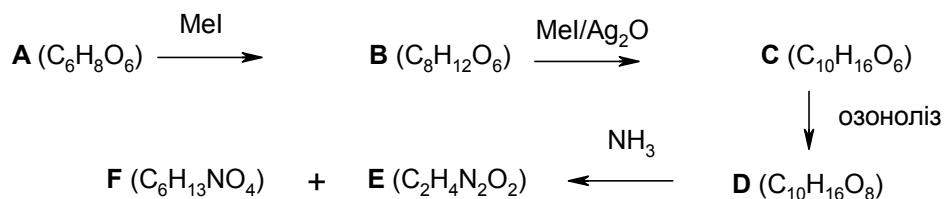
Кількість речовини титранту

$$n_{\text{NaOH}} = (2 \cdot 0,969 + 0,031) \cdot 0,0106 = 0,0209 \text{ (моль)},$$

що відповідає витраті на титрування до кінцевої точки титрування 83,49 мл розчину лугу. При цьому до досягнення точки еквівалентності необхідно ще $V_2 = 1,31$ мл. Виходячи з цього, відносна похибка $\delta_2 = \frac{1,31}{84,80} \cdot 100\% = 1,54\%$.

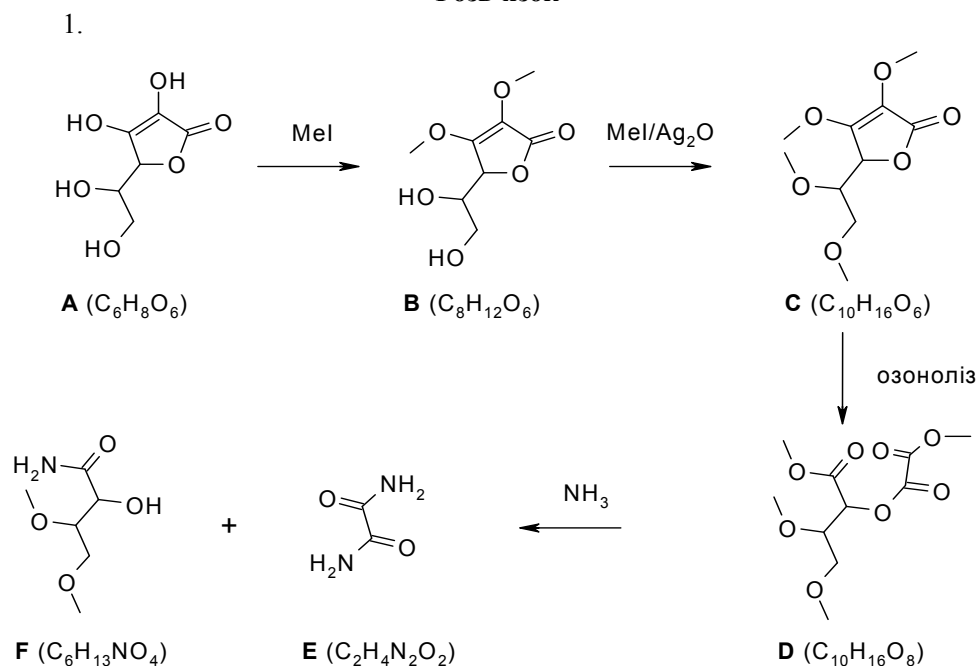
📖 Задача 4. Вітамін

Сполука **A** ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) є органічною кислотою, сильнішою за оцтову. Це активний відновник, здатний обернено окиснюватися йодом, а також невід'ємна частина харчового раціону людини. Будову молекули кислоти **A** встановив Уолтер Хеурт, який, зокрема, й за це досягнення в 1937 році отримав Нобелівську премію з хімії. Нижче наведено схему перетворень, за допомогою яких і було встановлено будову сполуки **A**.

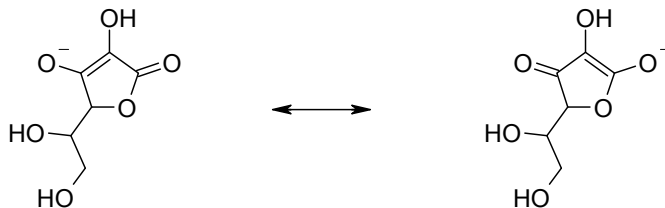


Відомо, що **F** та **E** є амідами кислот, причому при обробці **F** натрій гіпохлоритом та подальшому гідролізі (реакція Веєрмана) утворюється 2,3-диметоксипропаналь. Із УФ спектра сполуки **A** Хеурт зробив висновок про наявність в її молекулі кето-групи, що здатна енолізуватися, та спряженого подвійного зв'язку.

1. Зобразьте структурні формули молекул сполук **A–F**.
2. Чому **A** є більш сильною кислотою, ніж оцтова? Зобразьте структурну формулу аніона.
3. Чому кислота **A** є такою важливою? Що відбувається в організмі людини при її нестачі?

Розв'язок

2. Від'ємний заряд в аніоні **A** делокалізований значно більше, ніж в аніоні оцтової кислоти.



3. Сполука **A** – вітамін С, аскорбінова кислота. Її нестача в організмі приводить до хвороби – цинги. Вітамін С – сильний антиоксидант.

Задача 5. Термодинамічні розрахунки**Частина А**

Для реакції $2I_{(r)} = I_{2(r)}$ температурну залежність константи рівноваги K_p у діапазоні температур 298 – 1000 К можна виразити рівнянням:

$$\lg K_p = -3,815 + 7823 / T - 0,5 \cdot \lg T \quad (K_p \text{ виражена в Бар}).$$

1. Знайдіть рівняння залежності ентальпії даної реакції від температури. Розрахуйте значення ентальпії реакції при температурах 300, 700 та 1000 К. Чи змінюється ентальпія з температурою? Чому?

2. Як змінюється константа рівноваги та вихід продукту для цієї реакції а) при збільшенні температури; б) при збільшенні зовнішнього тиску?

3. Розрахуйте концентрацію атомарного йоду (в атом/л) у контейнері об'єму 2,00 л при $T = 300 \text{ K}$, якщо до нього внесли кристали йоду (рівноважний тиск йоду над твердою фазою за цих умов становить $4,04 \cdot 10^{-4} \text{ Бар}$). Якої інформації не вистачає в умові цього пункту задачі для того, щоб розв'язок був однозначним?

4. Розрахуйте ступінь дисоціації молекулярного йоду при 1000 K , якщо зовнішній тиск становить а) 2 Бар; б) 100 Бар.

5. Запропонуйте ймовірний механізм реакції дисоціації йоду. Чи однакоим і яким саме є порядок реакції дисоціації за високого та за низького тиску в газовій фазі? Рішення обґрунтуйте за допомогою виведення відповідного кінетичного рівняння, користуючись методом стаціонарних концентрацій. Який вигляд має кінетичне рівняння за присутності в реакційній суміші молекул деякого інертного газу?

Частина Б

Відомо, що:

ентальпія сублимації натрію $\Delta_{\text{субл}} H^\circ(\text{Na})$ становить $108,4 \text{ кДж/моль}$,

ентальпія сублимації йоду $\Delta_{\text{субл}} H^\circ(\text{I}_2) = 66,24 \text{ кДж/моль}$,

ентальпія йонізації натрію $\Delta_{\text{йон}} H^\circ(\text{Na}) = 495,8 \text{ кДж/моль}$,

ентальпія приєднання електрона до атома йоду становить $\Delta_{\text{спорідн}} H^\circ(\text{I}) = -295,3 \text{ кДж/моль}$,

ентальпія утворення йодиду натрію $\Delta_{\text{утв}} H^\circ(\text{NaI}) = -402 \text{ кДж/моль}$.

6. Що називається енергією кристалічної ґратки йонної сполуки?

7. Запишіть термохімічні рівняння всіх наведених процесів (використовуйте термодинамічну систему знаків для теплоти процесу).

8. За наведеними даними оцініть значення енергії кристалічної ґратки NaI.

Розв'язок

Частина А

1. $d \ln K_p / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$, звідси

$$\Delta_r H^\circ = (d \ln K_p / dT) \cdot RT^2.$$

$$\ln K_p = 2,303 \cdot \lg K_p,$$

$$d \ln K_p / dT = -2,303 \cdot 7823 / T^2 - 0,5 / T,$$

$$\Delta_r H^\circ = R(-18016 - 0,5T) = -149713 - 4,155T \text{ (Дж)},$$

Дана реакція є екзотермічною, оскільки ентальпія її за будь-якої температури менше 0. З отриманого вище виразу маємо:

$$\Delta_r H_{300}^\circ = -151,0 \text{ кДж}, \Delta_r H_{700}^\circ = -152,6 \text{ кДж}, \Delta_r H_{1000}^\circ = -153,9 \text{ кДж}.$$

Екзотермічний ефект реакції незначно зростає із зростанням температури. Це означає, що існує певна різниця теплоємностей продуктів і реагентів у даній реакції, яку можна визначити з рівняння для $\Delta_r H^\circ$ реакції: $\Delta C_p = C_p(I_2) - 2 \cdot C_p(I) = -0,5 \cdot R$.

2. Для екзотермічних реакцій похідна $d \ln K_p / dT$ від'ємна. Звідси випливає, що зі зростанням температури константа рівноваги зменшується (у відповідності з принципом Ле Шательє), тому вихід продукту також зменшується.

Збільшення тиску не вплине на константу рівноваги K_p , але, згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні тиску в реакційній суміші збільшиться вихід продукту.

$$3. \lg K_p = -3,815 + 7823 / 300 - 0,5 \cdot \lg 300 = 21,02,$$

$$K_{p,300} = \frac{P_{I_2}}{P_I^2} = 1,05 \cdot 10^{21},$$

звідки

$$P_I = (P_{I_2} / K_{p,300})^{1/2} = (4,04 \cdot 10^{-4} / 1,05 \cdot 10^{21})^{1/2} = 6,2 \cdot 10^{-13} \text{ (Бар)}.$$

З рівняння Менделєєва–Клаіперона випливає, що

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{N_A \cdot P}{R \cdot T} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Па}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}} = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ атомів} / \text{м}^3 = \\ &= 1,5 \cdot 10^{10} \text{ атомів/л.} \end{aligned}$$

В умові задачі не вказано кількість твердого йоду, внесеного у контейнер. Можливо, що йоду недостатньо, щоб створити тиск насичення, і йод весь сублімується, тому результат буде завищений.

4. Розглянемо зворотну до даної реакції реакцію дисоціації молекулярного газоподібного йоду $I_2 = 2I$.

	I_2	=	$2I$
Початкова кількість речовини, моль	1		0
Прореагувало, моль	α		
Утворилося, моль			$2 \cdot \alpha$
Залишилось, моль	$1 - \alpha$		
Загальна кількість речовини у газоподібній суміші, моль			$1 + \alpha$
Мольні частки	$(1 - \alpha) / (1 + \alpha)$		$2\alpha / (1 + \alpha)$
Парціальні тиски	$(1 - \alpha) / (1 + \alpha) \cdot P_{\text{загальн}}$		$2\alpha / (1 + \alpha) \cdot P_{\text{загальн}}$

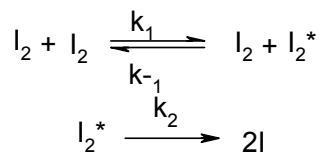
Вираз для константи рівноваги має вигляд:

$$K_p' = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P_{\text{загальн}}.$$

Значення $K'_{p,1000}$ для реакції дисоціації знаходимо як $1 / K_p$. $K'_{p,1000} = 0,0031$ Бар, звідки $\alpha = 0,0197$ (1,97%) при тиску 2 Бар та $\alpha = 0,0028$ (0,28%) при тиску 100 Бар.

Зі зростанням тиску дисоціація молекулярного йоду зменшується.

5. Для того щоб молекула йоду могла продисоціювати на атоми, вона повинна перейти в активований стан. Тож, механізм дисоціації молекулярного йоду можна описати такою послідовністю стадій:



Концентрація активних частинок I_2^* в реакційній суміші буде весь час малою і майже постійною. Можна вважати, що швидкість їх утворення дорівнює швидкості їх витрачання.

За методом стаціонарних концентрацій, для інтермедіату I_2^* :

$$k_1 \cdot [\text{I}_2]^2 = k_{-1} \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{I}_2^*] + k_2 \cdot [\text{I}_2^*],$$

$$[\text{I}_2^*] = k_1 \cdot [\text{I}_2]^2 / (k_{-1} \cdot [\text{I}_2] + k_2).$$

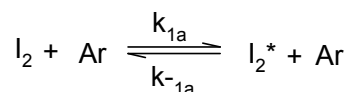
Загальне кінетичне рівняння для швидкості утворення атомів йоду:

$$d[\text{I}]/dt = 2 \cdot k_2 \cdot [\text{I}_2^*] = 2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{I}_2]^2 / (k_{-1} \cdot [\text{I}_2] + k_2).$$

При великому тиску $k_{-1} \cdot [\text{I}_2] \gg k_2$, тому реакція перебігає за першим порядком.

При малих тисках в реакційній суміші $k_{-1} \cdot [\text{I}_2] \ll k_2$, реакція має другий порядок.

Введення в систему інертного газу (наприклад, аргону) приведе до появи ще однієї стадії:



Концентрацію $[\text{I}_2^*]$ в цьому випадку можна виразити з наведеного нижче рівняння:

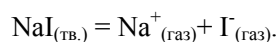
$$k_1 \cdot [\text{I}_2]^2 + k_{1a} \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{Ar}] = k_{-1} \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{I}_2^*] + k_{-1a} \cdot [\text{I}_2^*] \cdot [\text{Ar}] + k_2 \cdot [\text{I}_2^*].$$

Загальне кінетичне рівняння для швидкості утворення атомів йоду набуває вигляду:

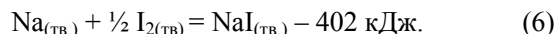
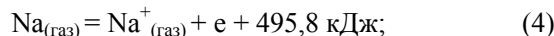
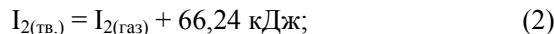
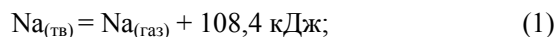
$$\begin{aligned} d[\text{I}]/dt &= 2 \cdot k_2 \cdot [\text{I}_2^*] = \\ &= 2 \cdot k_2 \cdot (k_1 \cdot [\text{I}_2]^2 + k_{1a} \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{Ar}] / (k_{-1} \cdot [\text{I}_2] + k_{-1a} \cdot [\text{Ar}] + k_2). \end{aligned}$$

Частина Б

6. Енергія кристалічної ґратки – це стандартна ентальпія реакції



7. Схематично процес утворення кристалічної ґратки можна представити у вигляді послідовності стадій (1) – (6)

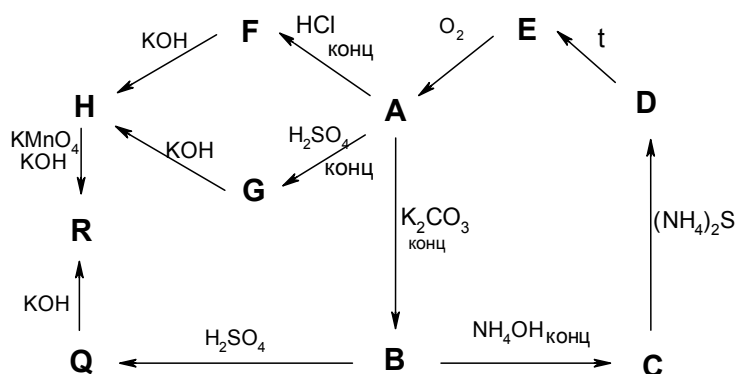


8. Енергію кристалічної ґратки можна оцінити, побудувавши відповідний цикл Борна–Габера.

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{реш}}^{\circ} &= \Delta H_1 + \frac{1}{2} \Delta H_2 + \frac{1}{2} \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_6 = \\ &= 108,4 + 33,12 + 75,5 + 495,8 - 295,3 + 402 = 819,5 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

📖 Задача 6. Ланцюжок

Мабуть, не існує іншого металічного елемента, який дає таке розмаїття сполук, як елемент **X**. Нижче наведено схему перетворень сполук цього елемента.



Речовини **A** та **E** є бінарними сполуками. При спалюванні 1,0000 г речовини **E** утворюється 0,6947 г **A**. Солі **F** та **G** дисоціюють з утворенням двозарядного катіона, а солі **R**, **Q** та **B** мають однаковий якісний склад і містять елемент **X** в однаковому ступені окиснення. До складу аніонів сполук **R** та **B** входить лише один атом **X**, а $M(\mathbf{R}) > M(\mathbf{B})$. $M(\mathbf{Q}) = 1192$ г/моль, а співвідношення молярних мас аніона і сполученого з ним катіона становить 4,094. Молярна маса **C** менша за молярну масу **B** на 21 г/моль. Після нагрівання солі **D** (масова частка $w(\mathbf{X}) = 21,89\%$), що не містить кисню, при 60 °С в струмені азоту в твердому залишку міститься лише сполука **E**.

Розшифруйте невідомі речовини та напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

Розв'язок

Логічно припустити, що речовина **A** – оксид, а **E** – сульфід. Знайдемо молярну масу еквівалентів **X**: $\frac{M_e(\mathbf{X})+8}{M_e(\mathbf{X})+16} = 0,6947$, звідки $M_e(\mathbf{X}) = 10,21$ (г/моль).

При ступені окиснення елемента +5 умові задачі задовольняє ванадій (**X**). Тоді **A** – V_2O_5 , **E** – V_2S_5 .

Речовини **F** та **G** – це хлорид та сульфат ванадилу – $VOCl_2$ та $VOSO_4$ відповідно. Вони дисоціюють з утворенням катіона VO^{2+} . Речовина **H** – це гідроксид ванадилу $VO(OH)_2$. Солі **R**, **Q** та **B** – це калій ванадати. Причому, оскільки $M(\mathbf{R}) > M(\mathbf{B})$ і солі **R** та **B** містять лише один атом ванадію на аніон, то **R** – K_3VO_4 , **B** – KVO_3 .

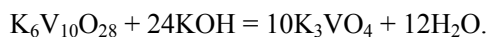
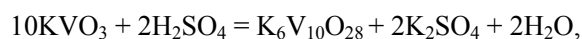
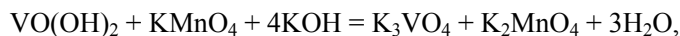
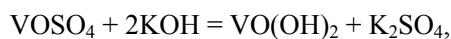
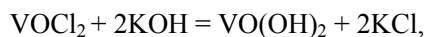
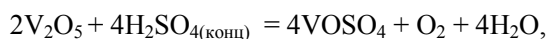
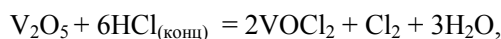
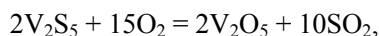
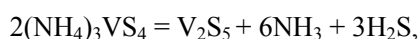
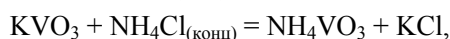
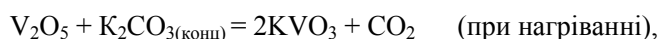
Сіль **Q** має велику молярну масу й містить K, V та O. Логічно припустити, що це – калій поліванадат $K_xV_yO_z$. Знаючи молярну масу солі, використавши баланс електронейтральності та співвідношення молярних мас аніона та катіона, складемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} 39 \cdot x + 51 \cdot y + 16 \cdot z = 1192 \\ x + 5 \cdot y - 2 \cdot z = 0 \\ \frac{51 \cdot y + 16 \cdot z}{39 \cdot x} = 4,094 \end{cases}$$

звідки $x = 6$, $y = 10$, $z = 28$. Отже, речовина **Q** – $K_6V_{10}O_{28}$.

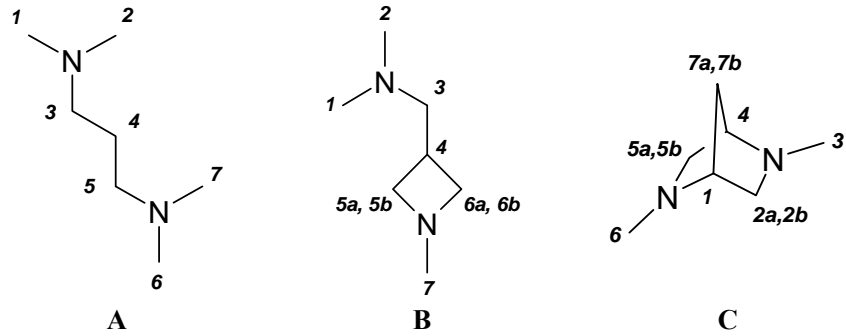
Речовина **C** – NH_4VO_3 . Оскільки розклад **D** в інертній атмосфері приводить до утворення в твердому залишку лише V_2S_5 , а сіль **D** не містить кисню, то це амоній тіованадат – NH_4VS_3 або $(NH_4)_3VS_4$. Значенню масової частки ванадію задовольняє лише варіант **D** – $(NH_4)_3VS_4$.

Рівняння реакцій:



📖 Задача 7. Амінокислоти

Нижче наведено 1H ЯМР спектри трьох діамінів **A** – **C**. Встановіть, який зі спектрів відповідає кожному з діамінів. Проведіть також якомога повне співвіднесення та вкажіть мультиплетність сигналів у спектрах. Для відповіді використовуйте форму, що додається, та нумерацію груп протонів, наведену нижче.



При співвіднесенні сигналів враховуйте той факт, що деякі з пронумерованих груп протонів можуть бути еквівалентними.

Форма для відповідей

Спектр № 1

Сполука: _____

Хімічний зсув	3,15	2,85	2,48	2,31	2,22	1,92
Мультиплетність						
Номер(и) протонів						

Спектр № 2

Сполука: _____

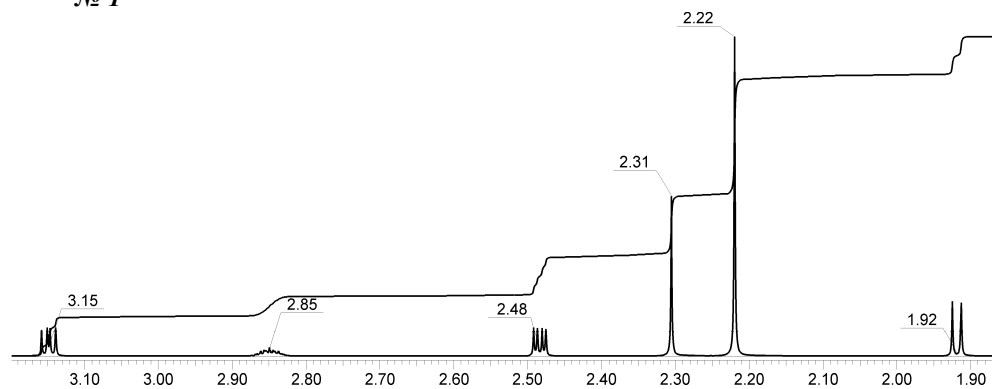
Хімічний зсув	3,02	2,56	2,34	1,80	1,40
Мультиплетність					
Номер(и) протонів					

Спектр № 3

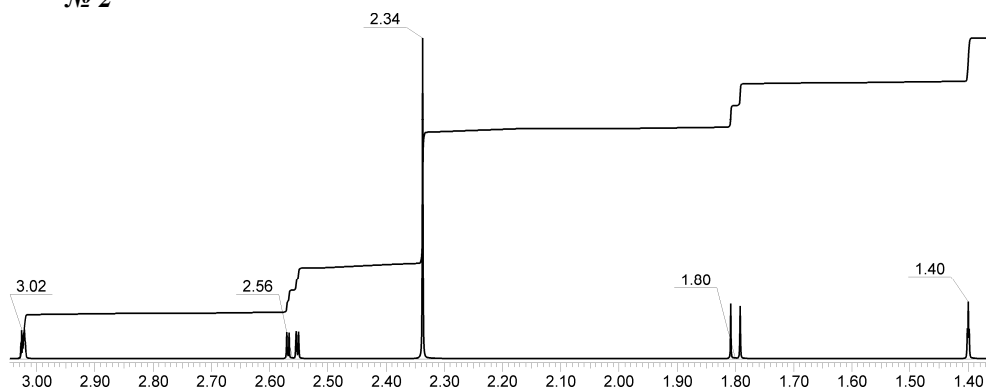
Сполука: _____

Хімічний зсув	2,30	2,29	1,92
Мультиплетність			
Номер(и) протонів			

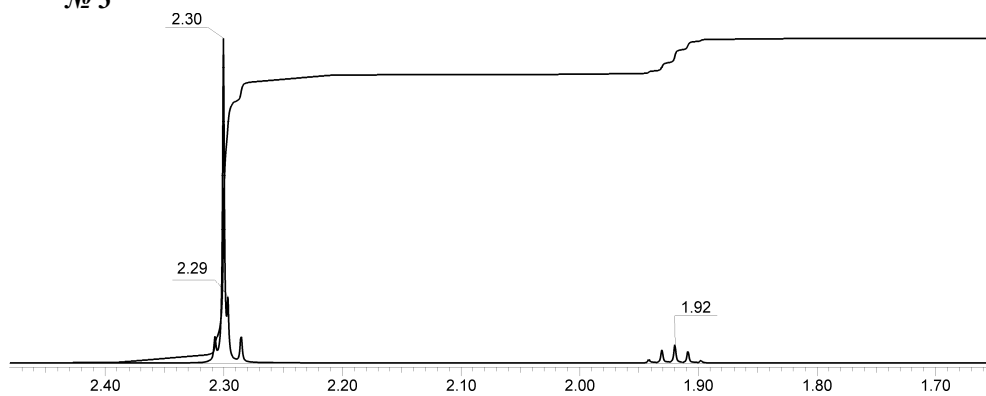
№ 1



№ 2



№ 3



Розв'язок

Спектр № 1

Сполука: В

Сигнал	3,15	2,85	2,48	2,31	2,22	1,92
Мультиплетність	дублет дублетів	мультиплет	дублет дублетів	синглет	синглет	дублет
Номер(и) протонів	5a, 6a	4	5b, 6b	7	1, 2	3

Спектр № 2

Сполука: С

Сигнал	3,02	2,56	2,34	1,80	1,40
Мультиплетність	мультиплет (або дублет триплетів)	дублет дублетів	синглет	дублет	триплет
Номер(и) протонів	1, 4	2a, 5a	3, 6	2b, 5b	7a, 7b

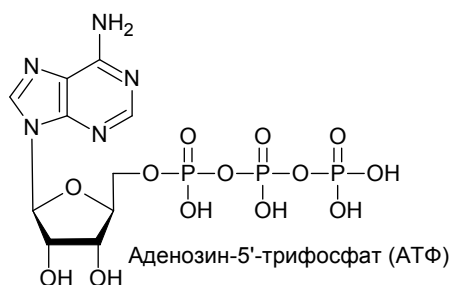
Спектр № 3

Сполука: А

Сигнал	2,30	2,29	1,92
Мультиплетність	синглет	триплет	квінтет
Номер(и) протонів	1, 2, 6, 7	3, 5	4

Задача 8. АТФ

60 років тому лауреат Нобелівської премії з фізіології та медицини Фріц Альберт Ліпман показав, що основним переносником енергії у клітині є АТФ. Енергія, що виділяється при аеробному окисненні 1 молекули глюкози до вуглекислого газу (ентальпії утворення та абсолютні ентропії речовин, що беруть участь у відповідній реакції, наведені в таблиці), акумулюється 38 молекулами АТФ. Для реакції гідролізу АТФ $\Delta_r G^\circ = -50$ кДж/моль.



Відомо також, що здорова людина масою 70 кг повинна отримувати з їжею в середньому 2800 ккал на добу.

1. Наведіть лінійну та циклічні тавтомерні форми глюкози, вкажіть хіральні атоми та кількість оптичних ізомерів.

2. Оцініть порядок константи рівноваги реакції окиснення глюкози. Чому глюкоза може протягом тривалого часу зберігатися на повітрі?

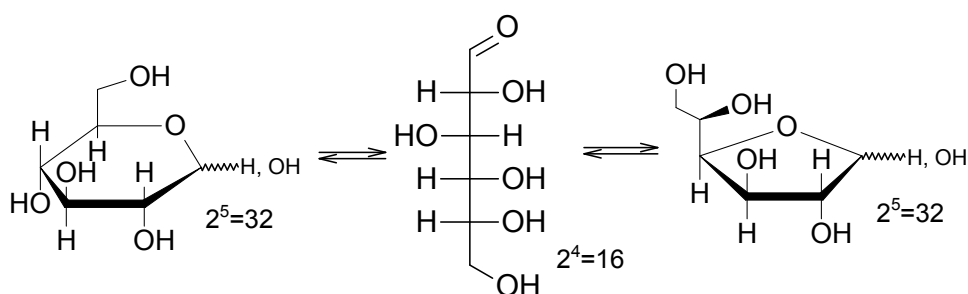
3. Розрахуйте ефективність метаболічних процесів, тобто ККД акумулювання енергії в АТФ. Чому виділяється багато енергії при гідролізі АТФ? Наведіть механізм гідролізу АТФ до АДФ.

4. Яка маса (в г) АТФ синтезується щоденно в організмі середньостатистичної людини? Як пояснити отримане значення, якщо в організмі реально міститься лише 50 г АТФ?

5. Визначте мінімальну концентрацію розчину глюкози, що має температуру 20°C, яка забезпечить компенсацію витрат організму на нагрів цього розчину до температури тіла (36,6°C). Теплоємність розчину вважати такою, що дорівнює 4190 Дж/(кг·К).

	Глюкоза	CO _{2(g)}	O _{2(g)}	H ₂ O _(p)
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-1273,3	-393,5	0	-285,8
S° , Дж/(моль·К)	212,1	213,8	205,2	69,95

Розв'язок



$$\Delta_r H^\circ = 6 \cdot (-285,8) + 6 \cdot (-393,5) - (-1273,3) = -2802,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S^\circ = 6 \cdot 69,95 + 6 \cdot 213,8 - 212,1 - 6 \cdot 205,2 = 259,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta_r G^\circ = -2802,5 - 310 \cdot 0,2592 \approx -2883 \text{ кДж/моль},$$

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{2883000 / (8,314 \cdot 310)} \approx e^{1119} \approx 10^{485},$$

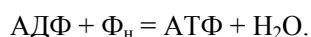
тобто реакція необоротна. Однак спонтанний перебіг процесу обмежено кінетичним фактором – високою енергією активації.

Ефективність метаболічних процесів складає:

$$\text{ККД} = (38 \text{ моль} \cdot 50 \text{ кДж/моль} / 2877 \text{ кДж}) \cdot 100\% = 66\%.$$

При гідролізі АТФ виділяється багато енергії, оскільки відбувається гідроліз ангідридного зв'язку Р–О–Р. Молекула води атакує атом фосфору (sp^3 -гібридизація) з утворенням п'ятикоординаційного інтермедиату з наступним відщепленням фосфат-аніона.

АТФ утворюється при взаємодії АДФ та фосфату:



В клітині енергія, що поглинається у цій реакції, складає 50 кДж/моль. Оскільки ККД складає 66%, то за добу синтезується:

$$2800 \text{ ккал} \cdot 4,2 \text{ кДж/ккал} \cdot 0,66 / (50 \text{ кДж/моль}) \approx 155 \text{ моль або } 78,6 \text{ кг АТФ}$$

(емпірична формула АТФ $\text{C}_{10}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{P}_3\text{H}_{16}$, $M(\text{АТФ}) = 507 \text{ г/моль}$).

Таким чином, маса АТФ, що синтезується за добу, більша за масу самої людини! Те, що в організмі реально міститься лише 50 г АТФ, пояснюється тим фактом, що АТФ не накопичується, а безперервно розпадається на АДФ та фосфат.

Оцінимо характерну кількість циклів синтезу/розпаду молекули АТФ:

$$N \approx (78,6 \text{ кг} / \text{доба}) / 50 \text{ г} \approx 1570 \text{ разів за добу}.$$

Для визначення мінімальної молярної концентрації глюкози (С) розрахунок зробимо для 1 л розчину. Кількість енергії, яка потрібна для нагріву 1 л розчину до температури тіла, становить:

$$Q = 1 \text{ кг} \cdot 4190 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)} \cdot (309,8 - 293,2) \text{ К} = 69554 \text{ Дж}.$$

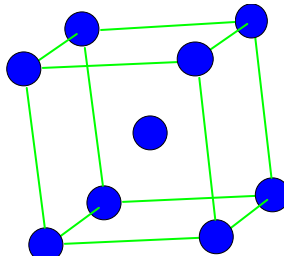
Таку ж кількість енергії можна отримати при окисненні

$$69554 \text{ Дж} / 2883000 \text{ Дж/моль} = 0,024 \text{ моль глюкози,}$$

тобто $C = 0,024 \text{ моль/л}$, або $4,3 \text{ г/л}$, або $\sim 0,4 \%$.

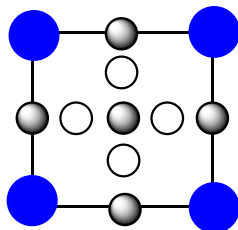
📖 Задача 9. Комірка

Деякий метал **M** має об'ємноцентровану комірку.



Параметр елементарної комірки $a_0 = 3,15 \text{ \AA}$.

Така комірка має два види міжвузлових позицій (пустот) – тетраедричну та октаедричну.



● октаедрична пустота

○ тетраедрична пустота

сторона елементарної комірки

При дифузії неметалу **A** в комірку металу **M** він займає лише тетраедричні пустоти, а неметал **B** займає лише октаедричні пустоти. Густина зразку, в якому атоми **A** займають 5% тетраедричних пустот дорівнює 10232 кг/м^3 , а зразка, в якому неметал **B** займає 1,8% октаедричних пустот, дорівнює 10269 кг/м^3 .

1. Скільки на одну елементарну комірку припадає: а) атомів металу **M**, б) октаедричних, в) тетраедричних пустот?

2. Розрахуйте відстані в одиницях елементарної комірки (a_0) між центром пустоти та центрами атомів, які її оточують, для октаедричної та тетраедричної пустоти.

3. Знайдіть невідомий метал **M** та невідомі неметали **A** та **B**, вважаючи, що при проникненні цих елементів у порожнини кристалічної ґратки металу параметр елементарної комірки не змінюється. Врахуйте, що **A** і **B** – неметали I-III періодів Періодичної системи. Врахуйте, що відбувається проникнення не молекул, а атомів.

4. Поясніть, чому для атомів **A** характерне проникнення саме в тетраедричні пустоти, а для атомів **B** – в октаедричні пустоти.

Деякі величини неможливо визначити експериментально або досить часто експерименти дають різні результати. Така проблема виникає при визначенні енергії проникнення атомів у метал. На допомогу стають квантово-хімічні розрахунки. За допомогою розрахунків ab initio широкоживаною програмою VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) були розраховані енергії матриці металу, ізольованих атомів **A** та **B**, а також енергії системи – атом **A** чи **B** в матриці металу в тетраедричній та октаедричній пустотах. Дані розрахунків наведено в таблиці.

	E, eV
Матриця металу M	-344,51
Ізольований атом A	-1,23
Ізольований атом B	-0,42
Атом A в тетраедричній пустоті в матриці M	-350,22
Атом B в тетраедричній пустоті в матриці M	-355,91
Атом A в октаедричній пустоті в матриці M	-349,93
Атом B в октаедричній пустоті в матриці M	-356,89

5. Розрахуйте енергії проникнення атомів **A** та **B** в тетраедричні та октаедричні пустоти.

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з двома знаками після коми.

Розв'язок

1, 2. Елементарна комірка містить 8 атомів у вершинах комірки, елементарній комірці належить $1/8$ частина таких атомів, загалом один атом. Також один атом знаходиться в центрі комірки. Отже, одній елементарній комірці належать два атоми металу.

На одній стороні елементарної комірки є чотири тетраедричні пустоти. Таких сторін шість. Отже, враховуючи, що кожна така пустота належить двом комірках, маємо 12 тетраедричних пустот на одну елементарну комірку.

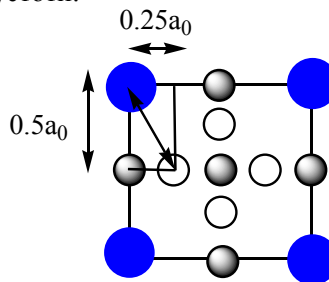
На грані елементарної комірки знаходиться по одній октаедричній пустоті. Всього граней 12, і такі пустоти належать одразу чотирьом елементарним комірках. Таким чином, на одну елементарну комірку припадає три октаедричні пустоти, що знаходяться на гранях. В центрі кожної сторони знаходиться по октаедричній пустоті, яка належить двом комірках одночасно, тобто три пустоти такого типу припадають на одну комірку. Всього на одну елементарну комірку припадає шість октаедричних пустот.

Октаедрична пустота оточена чотирма атомами, що знаходяться на однаковій відстані. Ця відстань дорівнює половині довжини діагоналі квадрата,

тобто $\frac{1 \cdot \sqrt{2}}{2} \cdot a_0$.

Інші два атоми знаходяться на відстані, що дорівнює половині параметра елементарної комірки, тобто $0,5 \cdot a_0$.

Для тетраедричної порожнини:



Чотири атоми, що формують тетраедр, рівновіддалені від тетраедричної порожнини. Відстань від кожного з них до центру порожнини становить

$$b = \sqrt{(0,5 \cdot a_0^2) + (0,25 \cdot a_0^2)} = 0,56 \cdot a_0.$$

3. Визначимо сумарну молярну масу атомів, що припадають на елементарну комірку в кожному з двох випадків дифузії:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot A_r}{N_a \cdot a^3},$$

$$N \cdot A_r = M = \rho \cdot N_a \cdot a^3,$$

$$M_{M+A} = 10232 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (3,15 \cdot 10^{-10})^3 = 192,52 \text{ (г/моль)},$$

$$M_{M+B} = 10269 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (3,15 \cdot 10^{-10})^3 = 193,22 \text{ (г/моль)}.$$

З іншого боку, для сумарних молярних мас атомів, що припадають на одну елементарну комірку, можна записати:

$$M_{M+A} = 2 \cdot x + 12 \cdot 0,05 \cdot a = 2 \cdot x + 0,6 \cdot a = 192,52 \text{ (г/моль)},$$

$$M_{M+B} = 2 \cdot x + 6 \cdot 0,018 \cdot b = 2 \cdot x + 0,108 \cdot b = 193,22 \text{ (г/моль)},$$

де x – молярна маса атомів металу M , a – молярна маса атомів A , b – молярна маса атомів B .

Можна зробити висновок, що $0,108 \cdot b > 0,6 \cdot a$, тобто $b > 5,55 \cdot a$. Оскільки неметали A і B належать до I-III періодів Періодичної системи елементів, молярні маси атомів цих елементів не перевищують 40 г/моль, з цього випливає, що молярна маса атомів елемента A менше $40 / 5,55 \approx 7,3$ (г/моль), тобто елементами A можуть бути водень або гелій. Розрахуємо молярну масу атомів металу M , припускаючи, що неметал A – гелій.

$$M_1 = 2 \cdot x + 12 \cdot 0,05 \cdot a = 2 \cdot x + 0,6 \cdot a = 192,52 \text{ (г/моль)},$$

$$x = \frac{192,52 - 0,6 \cdot 4}{2} = 95,06 \text{ (г/моль)}.$$

Такого металу немає.

Перевіримо варіант з воднем:

$$x = \frac{192,52 - 0,6 \cdot 1}{2} = 95,96 \text{ (г/моль)}, \text{ що відповідає молібдену.}$$

Визначимо другий неметал:

$$2 \cdot 95,96 + 0,108 \cdot b = 193,22, \quad b = 12,0 \text{ (г/моль)}.$$

Отже, неметал **В** – карбон.

4. З першого пункту ми можемо оцінити відносний об'єм тетраедричної та октаедричної вакансій і побачити, що октаедрична вакансія є більшою. Тому логічно припустити, що важливим є стеричний фактор: атом гідрогену маленький і міцніше тримається в меншій тетраедричній вакансії, а з октаедричної вакансії «випадає». Атом карбону, навпаки, надає перевагу більшій вакансії – октаедричній.

5.

$$E_{A-tetr} = E_{M-A-tetr} - (E_M + E_A) = -350,22 - (-344,51 - 0,42) = -5,29 \text{ (eV)},$$

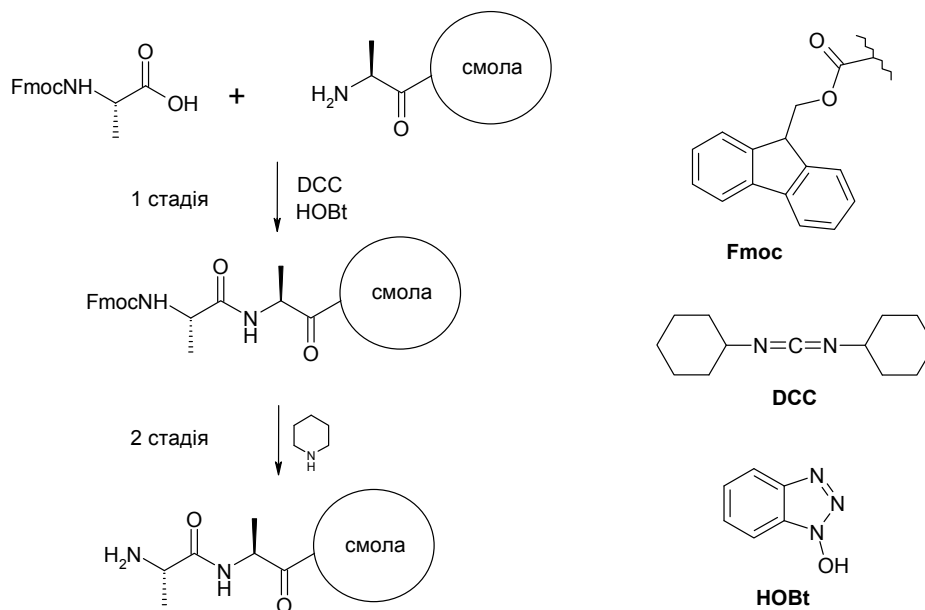
$$E_{A-octa} = E_{M-A-octa} - (E_M + E_A) = -349,93 - (-344,51 - 0,42) = -5,00 \text{ (eV)},$$

$$E_{B-tetr} = E_{M-B-tetr} - (E_M + E_B) = -355,91 - (-344,51 - 1,23) = -10,17 \text{ (eV)},$$

$$E_{B-octa} = E_{M-B-octa} - (E_M + E_B) = -356,89 - (-344,51 - 1,23) = -11,15 \text{ (eV)}.$$

📖 Задача 10. Мерріфілд

У 1984 році Роберт Мерріфілд отримав Нобелівську премію з хімії за розробку пептидного синтезу на полімерній основі («смолі»). Цей метод дає змогу легко синтезувати пептиди, що містять до 100 амінокислотних залишків. Нижче наведено схему елементарного акту пептидного синтезу: введення однієї амінокислоти (аланіну) до поліпептидного залишку на смолі.



Перша стадія

До розчину Fmoc-захищеної амінокислоти (3 екв) в диметилформаміді (DMF: розчинник) додають HOBT (3 екв) та DCC (3 екв). Утворену реакційну суміш перемішують за кімнатної температури 15-20 хв. Утворений осад відфільтровують, а фільтрат додають до смоли (1 екв) з вільними аміногрупами. Реакційну суміш перемішують протягом двох годин. Перебіг реакції контролюють за допомогою тесту Кайзера.

Тест Кайзера

Кілька зерняток смоли вносять до розчину нінгідрину в етанолі. Утворену суспензію витримують при 100 °С протягом 5 хв.

Синє забарвлення (позитивний тест) означає, що перша стадія відбулася не повністю.

Світло-жовте забарвлення (негативний тест) означає, що перша стадія відбулася повністю.

У разі позитивного тесту реакційну суміш перемішують ще 2 години, а в разі негативного тесту смолу відфільтровують, промивають DMF та проводять наступну стадію.

Друга стадія

До смоли додають розчин 20% піперидину в DMF та утворену суспензію перемішують 15 хв. Смолу відфільтровують та промивають DMF.

1. Поясніть, для чого на першій стадії синтезу до реакційної суміші додають DCC?

2. Розчин Fmoc-захищеної амінокислоти, HOBT, DCC в DMF не можна довго зберігати. Кожного разу потрібно готувати новий розчин і одразу ж його використовувати. Поясніть, чому?

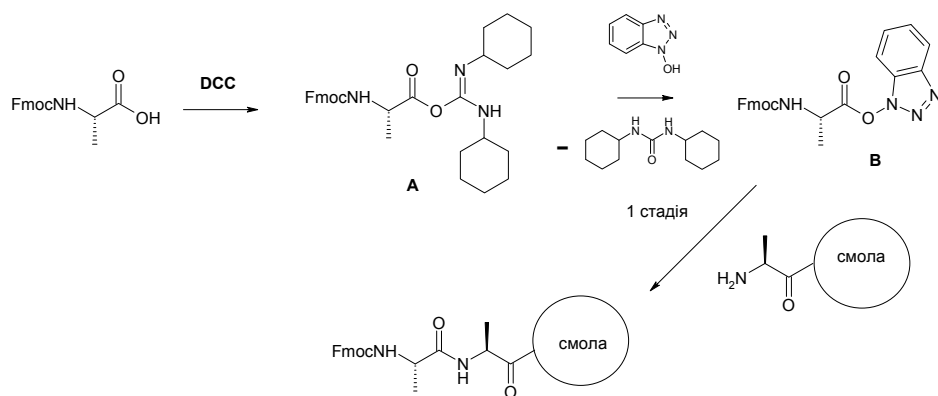
3. HOBT використовують для запобігання рацемізації амінокислоти. Поясніть механізм, за яким може відбуватися рацемізація амінокислот у процесі пептидного синтезу.

4. Який зміст тесту Кайзера? Чим обумовлене синє забарвлення у випадку позитивного тесту? Наведіть структурну формулу молекули відповідної сполуки.

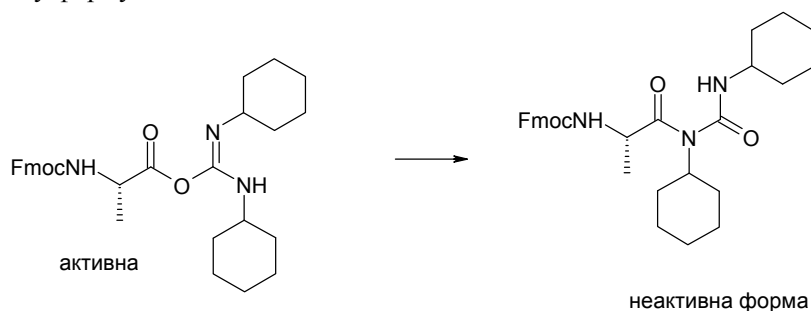
5. Поясніть, чому додавання піперидину до смоли (друга стадія) приводить до розщеплення зв'язку Fmoc-NH у пептидному залишку? Наведіть механізм, за яким відбувається таке розщеплення.

Розв'язок

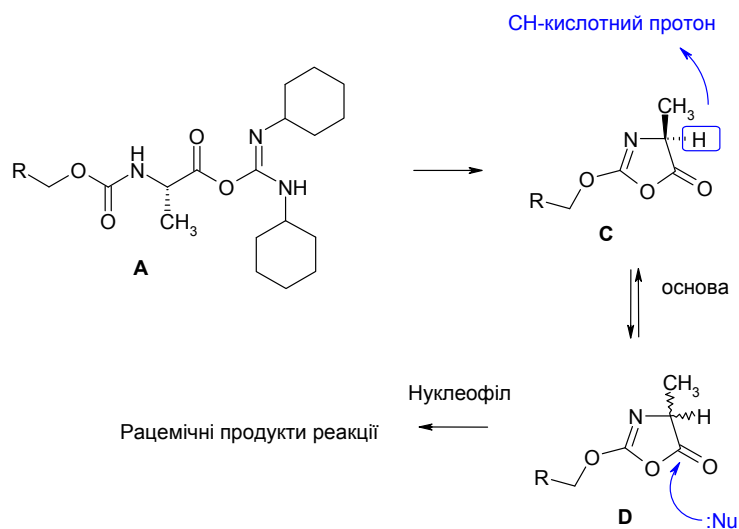
1. У присутності DCC відбувається активація амінокислоти з утворенням реакційноздатної сполуки **A**, яка потім перетворюється на іншу реакційноздатну сполуку **B**, що, в свою чергу, реагує з аміногрупою полімеру з утворенням пептидного зв'язку.



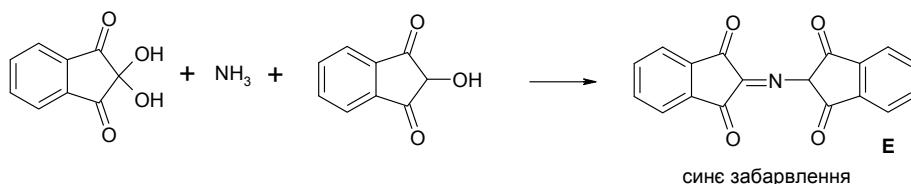
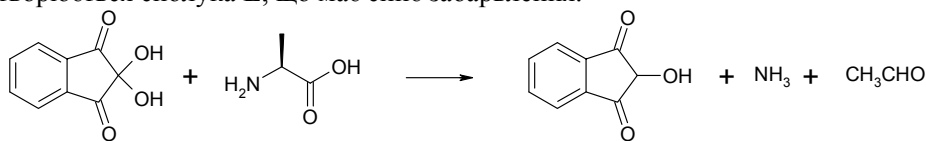
2. З часом відповідна «активована» амінокислота переходить у відповідну неактивну форму.



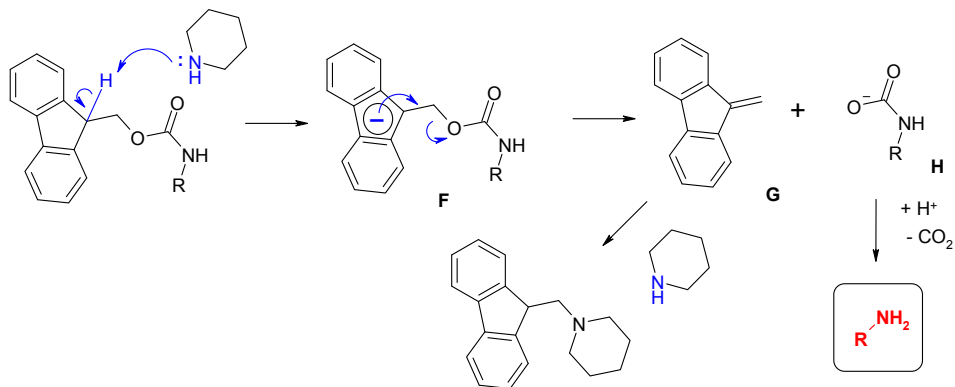
3. На відміну від інтермедіатів типу **B** (що утворюються у присутності HOBT), які швидко реагують з аміногрупами полімеру, інтермедіати типу **A** можуть циклізуватися з утворенням оксазолідонів **C**, що містять СН-кислотний протон і рацемізуються. Відповідні рацемічні оксазолідони **D** легко можуть розкриватися під дією нуклеофілів. Нуклеофілами можуть бути аміногрупи полімеру.



4. Реакція з нінгідрином є характерною для первинних амінокислот. Утворюється сполука **E**, що має синє забарвлення.

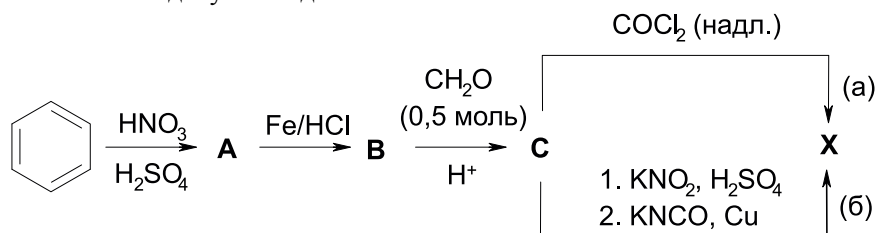


5. Піперидин відіграє роль основи, що відщеплює СН-кислотний протон флуоренонового фрагмента, чим ініціює зняття захисної групи за наведеною нижче схемою.



Задача 11. Піна

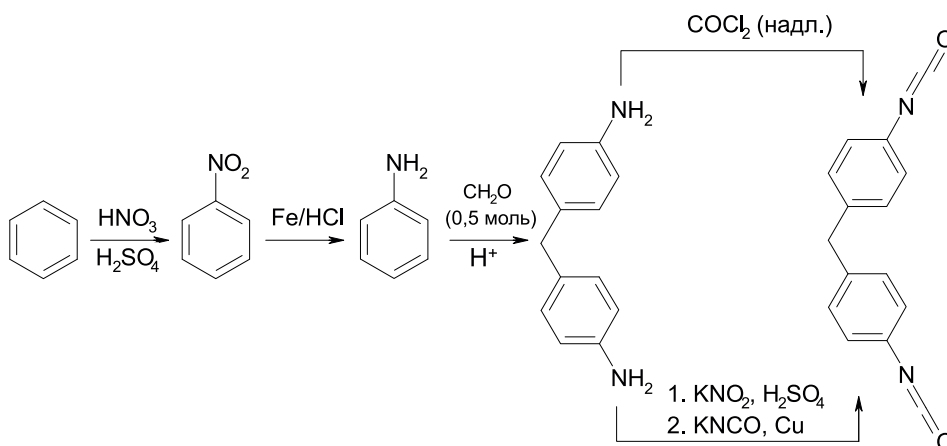
Бурхливий розвиток хімії високомолекулярних сполук на початку ХХ сторіччя привів до появи нових типів будівельних матеріалів. Нині кількість мономерів, що знаходять використання, швидко зростає, постійно з'являються нові полімерні композиції. Речовина **X** є основою однокомпонентної поліуретанової монтажної піни. Її добувають двома способами:



1. Встановіть будову молекул речовин, позначених літерами, якщо в ПМР-спектрі **X** наявні лише три сигнали.
2. Який з наведених методів є промисловим, а який – лабораторним? Поясніть свою відповідь.
3. Опишіть хімічні процеси, що відбуваються при твердненні піни (робочі поверхні попередньо рекомендують змочити).
4. Наскільки правильне вживання назви «поліуретанова...» до затверділої піни?

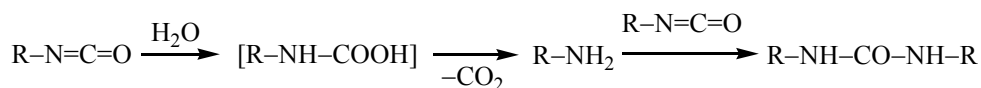
Розв'язок

1. Конденсація аніліну з формальдегідом протікає виключно в *п*-положення, про що свідчить характерна для симетричних молекул невелика кількість магнітно нееквівалентних протонів. Діазотування 4,4'-діамінодифенілметану в присутності калій ізоціанату в неводному середовищі однозначно призводить до утворення 4,4'-дифенілметандіізоціанату.



2. Метод (б) дає змогу добувати невеликі кількості чистого ізоціанату з високим виходом в лабораторних умовах. Взаємодія 4,4'-діамінодифенілметану з фосгеном може приводити до утворення різних продуктів, але за певних умов дозволяє добути цільовий ізоціанат з мінімальною кількістю домішок у промислових масштабах.

3. При взаємодії ізоціанатів з водою утворюється нестійка карбамінова кислота, що швидко декарбоксілюється з утворенням аміну, який реагує з іншою молекулою ізоціанату. Оскільки кожна молекула має по дві функціональні групи, утворюється лінійний полімер. Вуглекислий газ, що виділяється, спінює масу. Надлишок ізоціанату може приєднуватися по амідних групах, утворюючи просторово зшитий полімер:



4. Термін «поліуретани» застосовують до поліестерів карбамінових кислот, які містять групи $-\text{NHC(O)OR}-$. Полімер на основі **X** включає групи $-\text{NHC(O)NH}-$,

його точніше називати «полісечовиною». Часто термін «поліуретани» застосовують до всіх полімерів, що містять групу $-\text{NHCO}(\text{N},\text{O})-$.

📖 Задача 12. Рацемізація

Одним з інструментів енантіомерного збагачення сумішей є так звана *хімічна деградація рацемату*: процес, в якому один з енантіомерів перетворюється на продукти швидше, ніж інший. Цей метод, зокрема, є дуже потужним у випадку ензиматичних процесів.

Енантіомерний надлишок (ен) енантіомерної суміші – це величина переваги енантіомеру у суміші з рацематом, який у випадку надлишку (R)-ізомеру визначається рівнянням:

$$\text{ен} = \frac{[\text{R}] - [\text{S}]}{[\text{R}] + [\text{S}]},$$

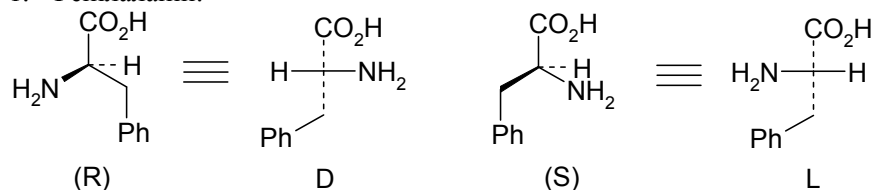
де [R] і [S] – мольні частки енантіомерів.

1. Зобразьте у проєкціях Фішера та у вигляді R- та S-ізомерів молекулу амінокислоти фенілаланіну.

2. Запропонуйте три зручні способи визначення ен у суміші енантіомерів фенілаланіну.

Розв'язок

1. Фенілаланін:



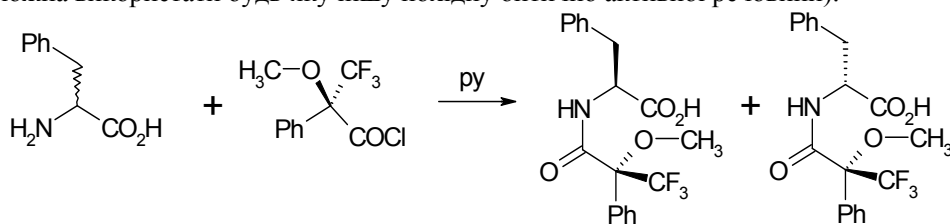
2. Енантіомерний надлишок можна знайти:

– за значенням оптичної чистоти (оч):

$$\text{ен} \equiv \text{оч} = \frac{[\alpha]_{\text{суміш}}}{[\alpha]_{\text{чистий енантіомер}}} \cdot 100\%,$$

де $[\alpha]$ – питомий кут обертання розчину (визначається експериментально);

– за різними властивостями діастереомерів, похідних від різних енантіомерів (класичним методом є ацилювання хлорангідридом кислоти Мошера; замість неї можна використати будь-яку іншу похідну оптично активної речовини):



Два діастереомери легко визначаються за інтегральними інтенсивностями синглетів метоксильної групи в ПМР-спектрі або за сигналами синглетів трифлуорометильної групи в спектрі ^{19}F ЯМР.

Також можна розділити два енантіомери за допомогою колонкової хроматографії на хіральному носії (наприклад, целюлозі), визначити кількості обох ізомерів та розрахувати ен за вказаною вище формулою.

📖 Задача 13. Новий електроліт

В якості електролітів у літій-іонних хімічних джерелах струму широко використовуються гексафлуороарсенат, гексафлуорофосфат, перхлорат і тетрафлуороборат літію. Оскільки гексафлуороарсенати високотоксичні, гексафлуорофосфати чутливі до слідів води, перхлорати вибухонебезпечні, а тетрафлуороборати мають низьку провідність, то актуальною задачею є пошук нових електролітів. Ці речовини повинні бути хімічно інертними, добре розчинними у неводних розчинниках, термічно стабільними, а також нетоксичними і вибухобезпечними.

Для синтезу однієї з таких речовин взяли 55,8 г ортоборної кислоти, 37,8 г літій гідроксиду моногідрату і 226,8 г дигідрату щавлевої кислоти. Після поетапного змішування водних розчинів реагентів, упарювання розчину і нагрівання сухого залишку отримали речовину **X** білого кольору. Продукт синтезу розділили на три рівні частини, які були перекристалізовані з ацетонітрилу, ацетону і 1,2-диметоксиетану. При тривалому висушуванні під вакуумом маси перекристалізованих зразків зменшилися на 30,75 г, 23,19 г і 27,01 г, відповідно.

1. Поясніть чутливість гексафлуорофосфат-іонів до присутності слідів вологи. Запишіть відповідне рівняння хімічної реакції.

2. Визначте речовину **X**. Наведіть рівняння хімічних реакцій, що лежать в основі синтезу, відобразьте його стадійність. Обчисліть масу продукту **X** (вважайте, що реакція перебігає кількісно).

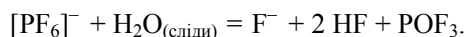
3. Опишіть геометричні властивості аніона, що входить до складу речовини **X**, вкажіть тип гібридизації некінцевих атомів.

4. Вкажіть тип гібридизації некінцевих атомів у складі молекул розчинників, використаних для перекристалізації.

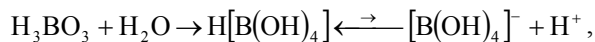
5. Встановіть якісний та кількісний склад перекристалізованих зразків до висушування під вакуумом і після нього.

Розв'язок

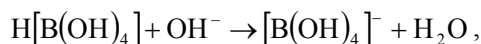
1. У присутності слідів вологи гексафлуорофосфат-іон гідролізується, утворюючи оксофторид фосфору (V):



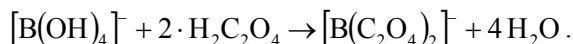
2. У водному розчині ортоборна кислота необоротно піддається гідролізу з утворенням слабкої одноосновної кислоти



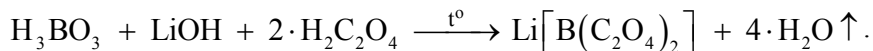
яка в присутності лугів повністю переходить у тетрагідроксборат-йон:



який реагує зі щавлевою кислотою, утворюючи біс(оксалато)борат-йон



Таким чином, продуктом синтезу є біс(оксалато)борат літію:



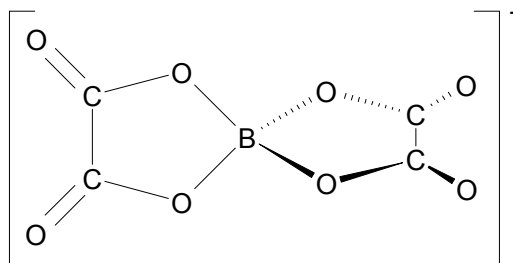
Вихідні реагенти були взяті у співвідношенні

$$\begin{aligned} n(\text{H}_3\text{BO}_3) : n(\text{LiOH}) : n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{m(\text{H}_3\text{BO}_3)}{M(\text{H}_3\text{BO}_3)} : \frac{m(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O})}{M(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O})} : \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \\ &= 0,9 : 0,9 : 1,8 = 1 : 1 : 2. \end{aligned}$$

Тоді маса продукту синтезу

$$m(\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]) = n(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot M(\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]) = 0,90 \cdot 194 = 174,6 \text{ (г)}.$$

3. Комплексний біс(оксалато)борат-йон має таку будову:



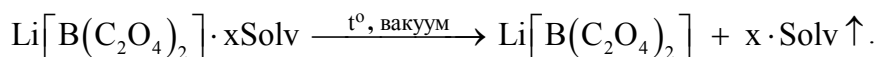
Типи гібридизації орбіталей некінцевих атомів: B – sp^3 , O – sp^3 , C – sp^2 .

Бідентатні ліганди – оксалат-йони – мають плоску будову внаслідок π -електронного спряження. Координація лігандів здійснюється шляхом утворення п'ятичленних циклів, енергетично більш вигідних, ніж чотиричленні цикли. Координовані атоми кисню утворюють навколо атома бору тетраedr. Таким чином, площини лігандів у комплексі розташовані перпендикулярно.

4. Некінцеві атоми в молекулах органічних розчинників, використаних для перекристалізації, мають такі типи гібридизації орбіталей:

Ацетонітрил (AN)	ацетон (AC)	1,2-диметоксиетан (DME)
$C_{(\text{CH})} - sp^3, C_{(\text{CN})} - sp$	$C_{(\text{CH})} - sp^3, C_{(\text{CO})} - sp^2$	C, O – sp^3

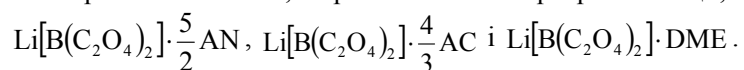
5. Втрата маси зразків при висушуванні під вакуумом обумовлена руйнуванням кристалосольватів біс(оксалато)борату літію з утворенням чистої солі:



Результати розрахунку кількості речовини розчинників (Solv) у перекристалізованих зразках до висушування наведені в таблиці.

Solv	AN	AC	DME
$n(\text{Solv}) = \frac{m(\text{Solv})}{M(\text{Solv})}$	$\frac{30,75}{41} = 0,75$	$\frac{23,19}{58} = 0,40$	$\frac{27,01}{90} = 0,30$
$x(\text{Solv}) = \frac{n(\text{Solv})}{\left(\frac{n(\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2])}{3}\right)}$	$\frac{0,75}{0,30} = 2,5$	$\frac{0,40}{0,30} = 1,3(3)$	$\frac{0,30}{0,30} = 1$

Кристалосольвати, отримані після перекристалізації, мають такий склад:



РЕКОМЕНДАЦІЇ З ПІДГОТОВКИ ДО IV ЕТАПУ ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ

Рекомендації розроблені з урахуванням змісту програми для загально-освітніх навчальних закладів із поглибленим вивченням хімії та силабусу Міжнародних хімічних олімпіад.

Перелік основних питань, у відповідності з якими готуються комплекти завдань IV етапу олімпіади, списки рекомендованої літератури та корисних веб-джерел сприятимуть самостійному навчанню майбутніх учасників олімпіад і допоможуть учителям належним чином організувати позакласні заняття.

Задачі, що стосуються питань, включених до програми для молодших класів, можуть входити до комплекту задач і для старших класів.

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

8 КЛАС

1. Фізичні й хімічні процеси. Прості і складні речовини. Гетерогенні й гомогенні суміші. Розчини. Способи розділення сумішей (седиментація, флотація, просіювання, екстракція, магнітна сепарація, декантація, центрифугування, дистиляція, фільтрування, сорбція). Кількісний склад сумішей (масові, мольні, об'ємні частки).

2. Будова атома. Субатомні частинки. Іони. Типи радіоактивного випромінювання. Нуклонне число і нукліди. Ізотопи стабільні та радіоактивні. Радіоактивний розпад хімічних елементів. Ядерні реакції і період напіврозпаду. Дефект маси. Біологічна дія радіоактивного випромінювання.

3. Періодичний закон Д.І. Менделєєва і Періодична таблиця елементів. Залежність властивостей елементів від їх розташування в періодичній таблиці. Розміри атомів та іонів. Енергії іонізації, спорідненість до електрона, електро-негативність. Взаємодія світла з речовиною. Будова електронної оболонки атома.

Енергетичні рівні й підрівні, послідовність їх заповнення електронами. Принцип мінімальної енергії. Правило Клечковського, принцип Паулі, правило Хунда.

4. Хімічний зв'язок, його характеристики. Ковалентний та іонний типи зв'язку. Орбіталі та їх гібридизація. Просторова будова молекул та іонів. Модель Гіллеспі. Будова речовини у конденсованому стані. Кристалічні ґратки – молекулярні, атомні, іонні, металічні. Координаційне число, елементарна комірка. Залежність властивостей речовин від типів кристалічних ґраток.

5. Кількість речовини, моль. Розрахунки з використанням сталої Авогадро. Масові частки елементів у сполуках. Визначення хімічної формули речовини за даними про її кількісний елементний склад. Розрахунки за рівняннями хімічних реакцій. Розрахунки за рівняннями реакцій, якщо реагенти містять домішки. Розрахунки за рівняннями паралельних реакцій. Розрахунки за рівняннями послідовних реакцій.

6. Молярний об'єм ідеального газу. Закон Дальтона. Закон об'ємних відношень, закон Гей–Люссака, рівняння Менделєєва–Клапейрона. Розрахунки складу газових сумішей, в яких відбуваються хімічні реакції.

7. Основні класи неорганічних сполук та генетичний зв'язок між ними. Уявлення про координаційні сполуки, кристалогідрати.

8. Хімія елементів першого, другого та третього періодів. Хімія гідрогену, карбону, нітрогену, кисню, лужних та лужноземельних металів, галогенів, халькогенів, типових представників перехідних елементів. Фізичні і хімічні властивості води. Водневий зв'язок.

9. Хімічний посуд. Основні операції хімічного синтезу та аналізу.

10. Основи аналітичної хімії. Гравіметрія. Якісний аналіз катіонів і аніонів у розчинах.

ЗАГАЛЬНА, НЕОРГАНІЧНА, ФІЗИЧНА ТА АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

9 КЛАС

1. Поняття про еквівалент. Розрахунки із застосуванням закону еквівалентних відношень.

2. Ступінь окиснення. Окисники, відновники. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

3. Поняття про енергетику хімічних реакцій. Закон збереження енергії. Перетворення енергії під час хімічних реакцій. Внутрішня енергія і тепловий ефект, ентальпія. Екзо- та ендотермічні реакції. Термохімічні рівняння. Закон Гесса. Теплоти утворення та горіння речовин, наслідки із закону Гесса. Розрахунки за термохімічними рівняннями. Тепловий ефект розчинення.

4. Початкові поняття хімічної кінетики. Швидкість хімічної реакції. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Закон діючих мас. Залежність швидкості реакції від температури і природи реагуючих речовин. Поняття про енергетичний бар'єр, активований комплекс, енергію активації.

Поняття про ланцюгові реакції. Каталіз. Каталізатори та інгібітори. Теорія проміжних сполук. Загальні відомості про гомогенний і гетерогенний каталіз.

5. Початкові поняття про хімічні рівноваги. Оборотні (рівноважні) та необоротні (нерівноважні, спонтанні) процеси. Константа хімічної рівноваги. Зсув рівноваги внаслідок зміни концентрації будь-якої з речовин, що беруть участь у реакції, тиску і температури. Принцип Ле Шательє. Константа рівноваги, виражена через парціальні тиски (K_p). Розрахунки рівноваг у газовій фазі.

6. Розчини. Способи вираження концентрації розчину. Масова частка розчиненої речовини. Молярна концентрація розчиненої речовини. Молярна концентрація еквівалентів речовини. Розчинність газів та твердих речовин. Закон Генрі. Розв'язування розрахункових задач, пов'язаних з розчинністю речовин і складом розчинів. Закон Рауля.

7. Електролітична дисоціація кислот, лугів, солей. Електроліти і неелектроліти. Механізми дисоціації речовин з іонним і полярним ковалентними зв'язками. Хімічні властивості кислот, основ, амфотерних сполук, солей у світлі уявлень про електролітичну дисоціацію. Іонні реакції у розчинах. Іонні рівняння реакцій. Поняття про ступінчасту дисоціацію. Ступінь дисоціації. Сильні та слабкі електроліти. Гідроліз. Константа рівноваги, виражена через молярні концентрації (K_c). Іонний добуток води. Константи дисоціації кислот та протонування основ. рН розчину. Визначення рН розчину за допомогою індикаторів. Буферні розчини. Комплексоутворення у розчинах. Константи рівноваги реакцій комплексоутворення. Добуток розчинності. Розрахунки рівноваг у розчинах. Теорії кислот та основ Бренстеда–Лоурі та Льюїса.

8. Основи електрохімії. Електрохімічні процеси. Поняття про електродний потенціал. Гальванічний елемент. Запис схеми гальванічного елемента. Визначення рН розчину електрометричним методом. Електроліз. Закони Фарадея. Електрохімічний еквівалент речовини. Розрахунки на основі використання законів Фарадея.

6. Хімія металічних елементів. Хімія неметалічних елементів.

7. Основи титриметричного аналізу. Обладнання для здійснення титриметричного аналізу. Кислотно-основне титрування. Вибір індикатора для встановлення кінцевої точки титрування.

10-11 КЛАСИ

1. Теорія хімічного зв'язку. Основи квантово-хімічного опису хімічного зв'язку. Резонанс та резонансні структури. Делокалізація електронів, хімічний зв'язок у полієнах та ароматичних сполуках. Електронна та просторова будова і властивості координаційних сполук. Класифікація, номенклатура, ізомерія, забарвлення й магнітні властивості комплексів. Використання методів валентних схем та молекулярних орбіталей для опису електронної будови. Кислоти та основи Льюїса. Жорсткі і м'які основи за Пірсоном.

2. Основи термодинаміки. Система та її стани. Термодинамічні компоненти системи. Внутрішня енергія системи. Теплота та робота. Ентальпія, ентропія, енергія Гіббса. Ізохорний, ізотермічний, ізобарний, адіабатичний процеси.

Термодинаміка фазових переходів. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса. Фазові діаграми стану. Правило фаз Гіббса, умови рівноваги між фазами. Константа рівноваги, виражена через мольні частки (K_x). Стандартна константа рівноваги (K^0). Зв'язок між константами рівноваги K^0 , K_p , K_x , K_c . Ізотерма хімічної реакції Вант–Гоффа. Залежність констант рівноваги від температури. Розрахунки рівноважного складу. Методи визначення молярних мас: криоскопія, ебуліоскопія, осмометрія.

3. Розподіл речовини між двома рідкими фазами, що не змішуються. Константа і коефіцієнт розподілу. Екстракція. Рівноваги в екстракційних системах.

4. Поверхневі явища та наносистеми. Вплив розмірів частинок на особливості їхніх хімічних властивостей та реакційну здатність. Колоїдні розчини. Поверхнево-активні речовини. Міцели.

Явище адсорбції. Адсорбційна рівновага. Рівняння ізотерми Ленгмюра.

Наночастинки, наноструктури, наноматеріали. Засоби стабілізації наночастинок та їх асоціатів.

Фулерени. Їхні будова та хімічні властивості.

5. Електрохімія. Термодинамічні параметри хімічної реакції, що відбувається в гальванічному елементі. Робота гальванічного елемента. Класифікація електродів (I та II роду, газові, окисно-відновні) та електрохімічних кіл (хімічні, концентраційні). Залежність електрорушійної сили та потенціалів електродів від концентрації (активності) потенціаловизначаючих іонів, рівняння Нернста.

6. Хімічна кінетика. Механізм реакції, прості та складні реакції. Кінетичні криві, кінетичні рівняння. Порядок реакції та методи його визначення. Константа швидкості реакції, період напівперетворення. Молекулярність елементарних реакцій та її зв'язок із порядком реакції. Інтегрування кінетичних рівнянь для реакцій різних порядків. Складні реакції. Паралельні реакції. Послідовні реакції. Оборотної реакції. Аналіз механізмів реакцій із використанням квазістаціонарного наближення.

Ферменти, їх склад і механізм дії. Кінетичні схеми і механізми ферментативних реакцій. Багатосубстратні реакції. Вплив температури і рН на швидкість ферментативної реакції. Індуктори й інгібітори; інактивація ферментів. Використання іммобілізованих ферментів.

7. Фізичні і фізико-хімічні методи дослідження й аналізу.

Електрохімічні методи аналізу: потенціометрія, кондуктометрія, амперметрія.

Оптичні методи аналізу.

Принципи і види хроматографії.

Інфрачервона спектроскопія, інтерпретація ІЧ-спектрів.

Спектроскопія магнітного резонансу. Поняття про ЕПР-спектри. ЯМР-спектроскопія: причини виникнення сигналу, інтенсивність та хімічний зсув, тонка структура ЯМР-спектрів; спин-спінова взаємодія (константи спин-спінової взаємодії та мультиплетність сигналу).

Мас-спектрометрія (принцип методу, молекулярні іони, фрагментація).

Рентгеноструктурний аналіз. Закон Брегга.

8. Принципи функціонування хімічних виробництв. Хімічна та металургійна промисловість. Виробництво сірчаної, фосфорної, азотної кислот, лугів, содових продуктів, металів, добрив. Основні поняття та принципи «зеленої хімії».

9. Окисно-відновне титрування. Осаджувальне титрування. рН-метричне титрування. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Колориметричний та спектрофотометричний аналіз.

10. Значущі цифри, похибки при аналітичних визначеннях та їх оцінка, перенос похибок при непрямих вимірюваннях. Побудова графіків.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

9-10 КЛАСИ

1. Будова органічних сполук. Основні типи зв'язків в органічних сполуках; σ - та π -зв'язки. Взаємодія валентних електронів. Полярність зв'язків. Індуктивний та мезомерний взаємний вплив атомів та груп атомів у молекулах органічних сполук.

2. Ізомерія. Типи ізомерії органічних сполук. Поняття про конфігурацію та конформацію. Хіральність. Типи хіральності органічних сполук. Енантіомери й діастереомери. Поняття про оптичну активність органічних сполук. Номенклатура органічних сполук, в тому числі цис-, транс- та оптичних ізомерів (R,S-номенклатура).

3. Механізми органічних реакцій. Реакції заміщення. Нуклеофільне заміщення біля насиченого атома вуглецю. Механізми S_N1 та S_N2 . Електрофільне приєднання до кратного зв'язку. Електрофільне приєднання до спряжених дієнів. Механізм нуклеофільного приєднання до кратного зв'язку.

Радикали та їх реакції. Методи утворення вільних радикалів. Просторова будова й стабільність радикалів. Реакції, що контролюються симетрією. Реакції циклоприєднання. Реакція Дільса–Альдера. Реакції 1,3-біполярного приєднання. Сигматропні перегрупування.

4. Вуглеводні. Насичені вуглеводні (алкани). Гомологічний ряд та ізомерія алканів. Властивості алканів. Добування та застосування алканів. Циклоалкани. Стереохімія циклоалканів C_3 - C_7 . Поліциклічні насичені вуглеводні – декалін і адамантан, їх стереохімія та хімічні властивості. Ненасичені вуглеводні. Етилен та його гомологи (алкени). Фізичні та хімічні властивості, електронна будова алкенів. Утворення та стабільність карбокатионів. Дієнові вуглеводні та полієни. Бутадієн, ізопрен, аллен. Взаємодія електронів π -зв'язків у дієнах (кон'югація), зміщення електронної густини в кон'югованих системах атомів, вплив на хімічні властивості дієнів. 1,2- та 1,4-приєднання електрофілів. Ацетилен та його гомологи (алкіни). Електронна будова і хімічні властивості алкінів.

5. Галогенопохідні вуглеводнів. Будова галогенопохідних вуглеводнів; полярність зв'язку карбон–галоген. Добування, хімічні властивості галогенопохідних вуглеводнів. Нуклеофільне заміщення при sp^3 -гібризованому атомі карбону. Застосування галогенопохідних вуглеводнів у побуті та в органічних синтезах. Добування та застосування металоорганічних сполук.

6. Спирти. Гомологічний ряд і номенклатура спиртів. Водневі зв'язки у спиртах. Синтез, хімічні властивості й застосування спиртів. Багатоатомні спирти. Етери, їх добування, хімічні властивості.

7. Уявлення про високомолекулярні органічні сполуки. Поняття мономеру та елементарної ланки полімеру. Добування полімерів методом полімеризації.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА БІОХІМІЯ**11 КЛАС**

1. Ароматичні вуглеводні (арени). Бензол та його гомологи. Поняття ароматичності та антиароматичності. Небензоїдні ароматичні системи. Номенклатура ароматичних вуглеводнів. Хімічні властивості аренів. Нуклеофільне та електрофільне заміщення в ароматичних сполуках. Добування та застосування ароматичних вуглеводнів. Взаємоперетворення насичених, ненасичених та ароматичних вуглеводнів.

2. Феноли. Взаємний вплив атомів у молекулі фенолу і пов'язані з цим його хімічні властивості. Кислотність фенолів. Добування фенолів.

3. Альдегіди та кетони. Номенклатура альдегідів та кетонів, будова їх молекул. Хімічні властивості альдегідів та кетонів. Синтез і застосування альдегідів і кетонів.

4. Карбонові кислоти та їх похідні. Номенклатура карбонових кислот, будова їх молекул; карбоксильна група. Хімічні властивості карбонових кислот. Мурашина, оцтова, стеаринова, бензойна, щавлева, янтарна та лимонна кислоти. Синтез і застосування карбонових кислот. Аспірин.

Похідні карбонових кислот: ангідриди, хлорангідриди, естери та аміді, їх добування й хімічні властивості. Солі карбонових кислот. Мила та мийні засоби.

5. Нітрогеновмісні органічні сполуки.

Аміни, поширеність у природі, номенклатура. Будова молекул амінів. Метиламін, триетиламін та анілін. Хімічні властивості амінів: реакції з кислотами (зіставлення з аміаком) та ангідридами кислот, галогеналканами. Четвертинні амонійні солі. Синтез та застосування амінів.

Нітроалкани та нітроарени, їх хімічні властивості та застосування. Оксими, гідрозони, нітрили, гідроксамові кислоти, азиди та гідразиди.

6. Сульфуровмісні органічні сполуки. Тіоли і меркаптани, їх хімічні властивості й добування. Алкіл- і арилсульфокислоти та їх естери. Хімічні властивості й добування.

7. Гетероциклічні сполуки. Поширеність гетероциклічних сполук у природі, їх застосування. Ароматичні п'яти- та шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Їх синтез та хімічні властивості. Порівняння їх електронної будови і хімічних властивостей з бензолом.

8. Макроцикли: порфірини, краун-етери, криптанди, карцеранди, каліксарени, катенани, ротоксани тощо. Принципи темплатного синтезу.

9. Синтетичні та природні барвники, їх основні класи та застосування. Індиго, метилоранж, флуоресцеїн, флавоноли й халкони. Ціанінові барвники. Принципи залежності кольору органічної сполуки від її будови.

10. Ціанетилювання. Реакція Міхаеля. Реакції по карбонільній групі. Приклади приєднання до карбонільної групи спиртів, тіолів, ціановодню, іона HSO_3^- , гідрид-іона. Реакція Мейервейна–Понндорфа. Реакція Канніцаро. Ацилоїнова конденсація. Приклади реакцій приєднання-відщеплення. Реакції з похідними аміаку. Гідроліз естерів. Приєднання нуклеофілів із вуглецевим центром. Взаємодія з металоорганічними сполуками. Приєднання ацетилід-іонів. Альдольна конденсація. Реакція Перкіна. Реакції Кневенагеля та Штоббе. Естерна конденсація Кляйзена. Бензоїнова конденсація. Бензилове перегрупування. Реакція Віттіга. Стереоселективність реакцій приєднання до карбонільної групи.

Реакції елімінації та їх механізми. Стереохімія процесів елімінації. Правила Зайцева та Гофмана. Стабільність, структура й перегрупування карбокатионів. Секстетні перегрупування. Реакції карбаніонів. Тавтомерні перетворення. Реакції приєднання та елімінації: карбоксилювання і декарбоксилювання. Приклади реакцій заміщення: дейтеро-водневий обмін, реакція Раймера–Тімана. Реакції окиснення.

11. Основні класи природних органічних сполук. Амінокислоти, пептиди, білки, склад їх молекул. Структури двадцяти природних амінокислот. Поширеність у природі. Хроматографія та електрофорез амінокислот. Взаємозв'язок будови молекул із фізичними властивостями. Хімічні властивості амінокислот. Синтез L-амінокислот та пептидів. Аналіз амінокислотної послідовності в пептидах. Структурні рівні організації білкових молекул. Денатурація і ренатурація білків. Методи виділення білків. Метаболізм білків. Чотири шляхи перетворення амінокислот у живих організмах. Практичне застосування амінокислот, пептидів та білків. Аспартам. Желатин. Роль АТФ у механізмах дії ферментів.

Вуглеводи. Поширеність у природі та застосування. Основні принципи процесу фотосинтезу вуглеводів, стадії темнова та світлова. Шляхи перетворення вуглеводів в організмі до молочної кислоти та етанолу. АТФ-баланс. Моносахариди, олігосахариди, полісахариди. α -D- і β -D-Глюкопіранози. Фруктоза. Три типи проєкцій моносахаридів: Фішера, Хеурса і сучасний тип. Дисахариди: мальтоза, целобіоза, лактоза й сахароза, склад їх молекул. Крохмаль і целюлоза.

Нуклеїнові кислоти. ДНК, РНК та їх складові. Рибоза та дезоксирибоза. Піримідинові та пуринові основи. Компліментарність основ і будова молекули ДНК.

Жири та ліпіди. Тригліцериди, фосфоліпіди, гліколіпіди. Гліцери- та сфінголіпіди. Хімічний синтез і біосинтез ліпідів. Метаболізм ліпідів. Ліпосоми й ліпопротеїни. Будова клітинної мембрани. Транспорт речовин через мембрану.

Вітаміни А-Е, Р та їх роль у життєдіяльності організмів. Стероїди: статеві гормони, жовчні кислоти, преднізолон. Терпени: камфора, ментол, валідол.

12. Високомолекулярні сполуки. Синтетичні, природні та штучні полімери. Полімеризація і поліконденсація – основні методи синтезу полімерів. Регулярні та нерегулярні полімери. Типові представники полімерів різних класів. Синтетичні волокна.

13. Промислове виробництво органічних сполук. Природні джерела органічної сировини. Нафта, її склад, переробка та застосування нафтопродуктів. Паливно-мастильні матеріали. Природний та супутній нафтовий газ, їх склад, переробка та застосування продуктів переробки. Синтез-газ. Вугілля та його хімічне використання. Кокс.

14. Якісний елементний аналіз. Реакції на функціональні групи. Визначення температури плавлення. Використання тонкошарової хроматографії, вибір елюентів.

ВИБРАНА ЛІТЕРАТУРА ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО IV ЕТАПУ ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ

ПІДРУЧНИКИ І НАВЧАЛЬНІ ПОСІБНИКИ

Загальна і неорганічна хімія

1. Кузьменко Н.Е., Еремін В.В., Попков В.А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы: В 2 т. – 14-е изд. – М.: Экзамен, 2008 (або попередні видання).
2. Попель П.П. Складання рівнянь хімічних реакцій. – Київ: Рута, 2000.
3. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. – 7-е изд. – М.: Высшая школа, 2009 (або попередні видання).
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000.
5. Турова Н.Я. Таблицы-схемы по неорганической химии: учебно-справочное издание. – М.: МЦНМО, 2009; Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. – М., 1997.
6. Дей М. К., Селбин Дж. Теоретическая неорганическая химия. – 3-е изд. – М.: Химия, 1976.
7. Коулсон Ч. Валентность. – М.: Мир, 1965.
8. Кэмпбел Дж. Современная общая химия: В 3 т. – М.: Мир, 1975.
9. Шрайвер Д., Эткінс П. Неорганическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 2009.
10. Реми Г. Курс неорганической химии: В 2 т. – М.: Мир, 1972.
11. Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 2 т. – 4-е изд. – СПб., М., Краснодар: Лань, 2003 (або 3-тє вид., 1973).
12. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. – Л.: Химия, 1976.
13. Холин Ю.В., Слета Л.А. Репетитор по химии. – Харьков: Фолио, 1998.

Фізична і колоїдна хімія

14. Физическая химия: Учебное пособие для вузов: В 2 кн. / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. – М.: Высшая школа, 1995.

15. Яцимирський В.К. Фізична хімія: Підручник для вищих навчальних закладів. – Київ; Ірпінь: Перун, 2007.
16. Эткінс П., де Паула Дж. Физическая химия: В 3 ч. – М.: Мир, 2007.
17. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
18. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991.
19. Грей Г. Электроны и химическая связь. – М.: Мир, 1967.
20. Драго Р. Физические методы в химии: В 2 т. – М.: Мир, 1981.
21. Еремин В.В. Теоретическая и математическая химия для школьников. – М.: МЦНМО, 2007.
22. Жданов В.П. Скорость химической реакции. – Новосибирск: Наука, 1986.
23. Ферми Э. Термодинамика. – Харьков: Изд-во ХГУ, 1973.
24. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988.
25. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989.

Аналітична хімія

26. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2-х т. – М.: Мир, 1979.
27. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. – М.: Химия, 1979.
28. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 т. – 3-е изд. – М.: Дрофа, 2005 (або попередні видання).
29. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. – М.: Мир, 1984.
30. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. – М.: Мир, 1978.
31. Батлер Дж. Ионные равновесия. – М.: Химия, 1973.

Органічна хімія і біохімія

32. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия: Учебник для ВУЗов. – СПб.: Иван Федоров, 2003 (або попередні видання).
33. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: В 2 т. – 2-е изд. – М.: Мир, 1978.
34. Шабаров Ю. С. Органическая химия. – М., 1996. – Т. 1, 2.
35. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2001.
36. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
37. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974.
38. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – 4-е изд. – М.: Химия, 1991 (або попередні видання).
39. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – М.: Мир, 1973.
40. Марч Д. Органическая химия: реакции, механизмы и структура. Углубленный курс: В 4-х т. – М.: Мир, 1987–1988.
41. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии: В 2 т. – М., 1981.
42. Потапов В.М. Стереохимия. – М.: Химия, 1988.

43. Ковтуненко В.О. Загальна стереохімія. – Київ: Невтес, 2001.
44. Сергеев Н. М. Спектроскопия ЯМР (для химиков-органиков). – М., 1981.
45. Пивоваренко В.Г. Основы биоорганической химии: Підручник для 11 класу загальноосвітньої школи з поглибленим вивченням хімії. – 2-ге вид. – Київ: Освіта, 1998 (або 1-ше вид., 1995).
46. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке: В 3-х т. – М.: Мир, 1980.

Збірники задач

47. Айлетт Б., Смит Б. Задачи и упражнения по неорганической химии. – М.: Мир, 1967.
48. Будруджак П. Задачи по химии. – М.: Мир, 1989.
49. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія: Задачі та вправи. – Київ: Либідь, 2001.
50. Адамович Т.П., Васильева Г.И., Попкович Г.А., Улазова А.Р. Сборник упражнений и усложненных задач с решениями по химии. – Минск: Высшая школа, 1979.
51. Гольдфарб Я.Л., Ходаков Ю.В. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Просвещение, 1979.
52. Николаенко В.К. Сборник задач по химии повышенной трудности. – М.: МИРОС, 1996.
53. Свитанько И.В. Нестандартные задачи по химии. – М.: МИРОС, 1995.
54. Олимпиады по химии. Сборник задач / И.И. Кочерга, Ю.В. Холин, Л.А. Слета и др. – Харьков: Ранок, 2002; Олімпіади з хімії. Збірник задач всеукраїнських, обласних, районних олімпіад з розв'язаннями, вказівками, відповідями / І.І. Кочерга, Ю.В. Холин, Л.О. Слета та ін. – Харків: Ранок, Веста, 2004.
55. Слета Л.А., Холин Ю.В. 2002 задачи по химии. – 2-е изд. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007 (або 1-ше вид. Харьков: Фолио, 2003).
56. Лунин В.В., Ненайденко В.Г., Рыжова О.Н., Кузьменко Н.Е. Химия XXI века в задачах Международных Менделеевских олимпиад. – М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006.
57. Еремин В.В. Задачи международных химических олимпиад (2001–2003). – М.: Экзамен, 2004.
58. Задачи всероссийских олимпиад по химии / Под ред. В.В. Лунина. – М.: Экзамен, 2003.
59. Всероссийская химическая олимпиада школьников / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Просвещение, Учебная литература, 1996.
60. Слета Л.О., Чорний А.В., Холин Ю.В. 1001 задача з хімії з відповідями, вказівками, розв'язками. – Харків: Ранок, 2000, 2004; Слета Л.А., Черный А.В., Холин Ю.В. 1001 задача по химии с ответами, указаниями, решениями. – М.: Илекса, 2004, 2005.
61. Польские химические олимпиады / Э. Квапневский, Т. Шаршаневич, Р. Киешковский и др. – М.: Мир, 1980.
62. Сорокин В.В., Загорский В.В., Свитанько И.В. Задачи химических олимпиад. Принципы и алгоритмы решений. – М.: Изд-во МГУ, 1989.

63. Хвалюк В.Н., Головка Ю.С., Кананович Д.Г. Олимпиады школьников по химии: теоретические задания с решениями. – Минск: Нар. асвета. – Ч. 1., 2007; Ч. 2, 2008.

64. Середа И.П. Конкурсные задачи по химии. – Київ: Вища школа (всі видання).

65. Хомченко Г.П., Хомченко І.Г. Задачі з хімії для вступників до вузів: Навчальний посібник. – Київ: Вища школа (всі видання).

66. Хомченко И.Г. Общая химия. Сборник задач и упражнений. – М.: Новая волна, 2007 (або попередні видання). Хомченко І.Г. Збірник задач і вправ з хімії. – Київ: Вища школа, 1992.

67. Кузьменко Н.Е., Еремін В.В. 2500 задач по химии с решениями (для поступающих в вузы). – М.: ОНИКС 21 век, Мир и образование, 2002.

Інтернет-ресурси

- Хімічні олімпіади України <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/olympiad.htm>;
- дистанційна підготовка до олімпіад у Московському державному університеті ім. М.В. Ломоносова <http://chem.olymp.mioo.ru/>;
- хімічні олімпіади Білорусі <http://superhimiki.at.tut.by/>;
- хімічні наука й освіта в Росії. Шкільні олімпіади з хімії <http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>;
- Міжнародний інформаційний центр міжнародних хімічних олімпіад <http://www.iuventa.sk/en/subpages/ICHO/ICHO.alej>;
- електронна бібліотека навчальних матеріалів з хімії хімічного факультету Московського державного університету ім. М.В. Ломоносова <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/>;
- електронна бібліотека з хімії та техніки <http://rushim.ru/books/books.htm>;
- хімічний розділ Нової наукової бібліотеки <http://www.newlibrary.ru/genre/nauka/himija/>.

Рекомендації та список рекомендованої літератури підготували проф. Ю. В. Холін, д.х.н. Д. М. Волочнюк, к.х.н. К. С. Гавриленко, к.х.н. О. А. Жикол, к.х.н. М. О. Колосов, проф. І. В. Комаров, проф. С. А. Неділько, проф. В. Г. Пивоваренко, к.х.н. Л. О. Слета, О. Ю. Усенко, проф. В. К. Яцимирський.

ДОВІДКОВІ МАТЕРІАЛИ

Пам'ятка учасникам олімпіади

1. При виконанні завдань дозволяється користуватися лише зошитом, ручкою, таблицею Періодичної системи елементів і довідковими матеріалами, виданими організаторами. Дозволяється користуватися власними олівцями, лінійками і непрограмованими калькуляторами. Користуватися шпаргалками, мобільними телефонами, додатковими довідковими матеріалами, консультуватися з будь-якими особами, окрім кураторів класів, **ЗАБОРОНЕНО**.

2. З питаннями щодо правильного розуміння змісту завдань звертайтеся до куратора, якого до класу запросить черговий.

3. На розв'язання завдань відводиться 4 години. Час закінчення туру вказується на дошці. Затримка зі здачею розв'язків на 5 хвилин чи більше веде до скасування результатів туру.

4. 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.

5. Розв'язання кожної задачі розпочинайте з нової сторінки. Чітко позначайте номер задачі, що розв'язується. Якщо до розв'язування певної задачі ви поверталися декілька разів, наприкінці кожного з фрагментів розв'язку пишiть: «Продовження розв'язку див. після задачі ___».

6. Якщо для відповіді на питання задачі вам видано **АРКУШ ВІДПОВІДЕЙ**, всі свої відповіді записуйте лише у спеціально відведених для цього місцях на **АРКУШІ ВІДПОВІДЕЙ**.

7. Записи в чернетці не перевіряються і не оцінюються.

8. При нестачі паперу звертайтеся до чергового в класі.

9. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою.

10. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів, округлені до цілих чисел (для купруму – 63,5 г/моль, хлору – 35,5 г/моль).

Корисна інформація

стала Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	мольний об'єм ідеального газу за н.у. $V_M = 22,4$ л · моль ⁻¹
заряд електрона $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл	рівняння стану ідеального газу (Менделєєва–Клапейрона) $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$
універсальна газова стала $R = 8,314$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	формула Планка $E = h \cdot \nu$
стала Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	закон Бугера–Бера–Ламберта $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$
швидкість світла у вакуумі $c = 3 \cdot 10^8$ м · с ⁻¹	$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = -n \cdot F \cdot E_{\text{цель}}^0$
стала Фарадея $1 F = 96485$ Кл · моль ⁻¹	рівняння Нернста $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\Pi(\text{Ox}_i)^{\nu_i}}{\Pi(\text{Red}_i)^{\nu_i}}$
нормальні умови (н.у.): температура 0 °С, тиск 1 атм.	рівняння Арреніуса $k = A \cdot \exp(-E_A / (R \cdot T))$
стандартний тиск 1 Бар = 10 ⁵ Па 1 атм = 1,01325 Бар = = 1,01325 · 10 ⁵ Па = 760 мм рт. ст.	іонний добуток води $K_w = 10^{-14}$

Періодична система елементів Д.І. Менделєєва

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H 1.008	3 Li 6.94	4 Be 9.01	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
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	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	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -	
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112	113	114	115	116	117	118	
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	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	72	73	74	
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -	104	105	106	

ДОДАТОК

Склад та результати участі команд України в Міжнародних хімічних олімпіадах

Рік	Країна-організатор	Кількість країн-учасниць	Склад команди	Результати участі в олімпіаді
1994	Норвегія	39	Дмитро Денисенко Деніс Бурикін Сергій Колотілов Юрій Ну́жа	золота медаль бронзова медаль бронзова медаль бронзова медаль
1995	КНР	42	Ярослав Філінчук Максим Крючков Антон Самотейкін Костянтин Пасичниченко	срібна медаль бронзова медаль бронзова медаль
1996	Росія	45	Антон Гранжан Павло Ходаківський Володимир Марина Максим Федоровський	срібна медаль срібна медаль срібна медаль бронзова медаль
1997	Канада	47	Ратмір Дерда Дмитро Волочнюк Олег Язєв Максим Федоровський	золота медаль срібна медаль срібна медаль бронзова медаль
1998	Австралія	47	Дмитро Ушаков Олег Язєв Олександр Предеус Віталій Кузько	срібна медаль срібна медаль бронзова медаль
1999	Таїланд	52	Олександр Григоренко Костянтин Черніченко Максим Артемов Сергій Букрєєв	срібна медаль срібна медаль срібна медаль срібна медаль

2000	Данія	53	Дмитро Волін Павло Михайлюк Артем Кулаго Володимир Білоусов	срібна медаль бронзова медаль бронзова медаль бронзова медаль
2001	Індія	54	Андрій Маринчук Єгор Смурний Максим Опанасенко Сергій Вшивенко	бронзова медаль бронзова медаль бронзова медаль бронзова медаль
2002	Нідерланди	57	Дмитро Панов Олег Вечоркін Дмитро Радченко Антон Горохов	золота медаль срібна медаль срібна медаль срібна медаль
2003	Греція	59	Сергій Ковальов Сергій Павленко Олександр Туков Богдан Барнич	золота медаль срібна медаль бронзова медаль бронзова медаль
2004	ФРГ	61	Павло Драль Руслан Полунін Антон Ткаченко Максим Забільський	золота медаль золота медаль срібна медаль срібна медаль
2005	Тайвань	59	Михайло Виборний Максим Забільський Ігор Вітрук Андрій Шелеп'юк	срібна медаль срібна медаль срібна медаль бронзова медаль
2006	Корея	67	Максим Шевченко Михайло Ломака Микола Глущенко Іван Мельничук	золота медаль срібна медаль срібна медаль бронзова медаль
2007	Росія	69	Остап Червак Володимир Ткаченко Кирило Поліщук Ольга Балабон	срібна медаль бронзова медаль бронзова медаль бронзова медаль
2008	Угорщина	66	Ігор Степаненко Остап Червак Кирило Колесников Роман Притуляк	золота медаль золота медаль золота медаль срібна медаль
2009	Великобританія	66	Богдан Ардан Андрій Нещадін Андрій Болбат Олег Виборний	срібна медаль бронзова медаль бронзова медаль бронзова медаль
2010	Японія	68	Антон Топчій Сергій Шишканов Дмитро Фролов Владислав Панарін	срібна медаль срібна медаль бронзова медаль бронзова медаль
2011	Туреччина	70	Антон Архіпов Петро Кузьменко Тетяна Друженко Олег Бородін	срібна медаль бронзова медаль бронзова медаль бронзова медаль

Навчальне видання

Холін Юрій Валентинович
Усенко Олександр Юрійович
Волочнюк Дмитро Михайлович
Гавриленко Костянтин Сергійович
Жикол Олег Анатолійович
Колосов Максим Олександрович
Комаров Ігор Володимирович
Мальченко Галина Іванівна
Неділько Сергій Андрійович

ВСЕУКРАЇНСЬКІ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ. ЗАВДАННЯ ТА РОЗВ'ЯЗКИ

В 2 частинах

Частина 2

Коректор *О. В. Гавриленко*
Комп'ютерна верстка *О. С. Чистякова*
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 70x100/16. Умов. друк. арк. 22,0. Тираж 300 прим. Зам. № 58/11

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, Харків, пл. Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна
Тел. 705-24-32

