



Шифр учасника (заповнюється журі)

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії

IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

**II тур
Фінал**

Умови та розв'язки

**Київ
квітень 2023**

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії

IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Пам'ятка учаснику олімпіади

1. Умови завдань надаються у форматі pdf.
2. Всі результати повинні бути записаними лише у відведених для цього полях. Все, що написано в будь-якому іншому місці, не оцінюється.
3. Повно та аргументовано відповідайте на питання, поставлені в умові задачі. Правильні твердження, що не мають відношення до поставлених у задачі питань, не оцінюються.
4. Викладайте розв'язки завдань зручною для вас мовою. Граматичні помилки не впливають на оцінку роботи.
5. Якщо в умові задачі не сказано інше, при розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з двома знаками після коми.
6. Якщо учасник наводить декілька варіантів відповідей на одне запитання, кожна неправильна відповідь буде знімати частину балів за все запитання, але сумарна кількість балів за неї не буде меншою за нуль.

Таблиця періодичної системи елементів

1																18	
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97		
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)		

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Довідкові матеріали

<i>Опис</i>	Значення константи/Формула
Константа автопротолізу води (за с.у.)	$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Стала Авогадро	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Універсальна газова стала	$R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $0,08205 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Стала Фарадея	$F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Стала Планка	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Швидкість світла у вакуумі	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Нуль за шкалою Цельсія	273,15 K
Заряд електрона	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Нормальні умови (н.у.)	$T = 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K};$ $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ Торр} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Стандартні умови (с.у.)	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K};$ $P = 1 \text{ Бар} = 10^5 \text{ Па}$
Середня молярна маса повітря	29 г/моль
Розмірність Ньютона	$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
Значення електрон-вольту в Дж	$1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
Зв'язок між ентальпією та внутрішньою енергією	$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ (кількість речовини $n = \text{const}$)
Об'єм шара	$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$
Рівняння стану ідеального газу	$PV = nRT$
Енергія фотона	$E = hc / \lambda$
Вільна енергія Гіббса	$G = H - TS$
Кількість електрики	$Q = I \cdot t$
Рівняння Арреніуса	$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Рівняння Нернста	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox_i)^{v_i}}{(Red_i)^{v_i}}$
Закон Бера–Бугера–Ламберта	$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$
Рівняння Клапейрона-Клаузіуса (інтегральна форма)	$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$
Ізобара хімічної реакції	$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
Інтегральна форма ізобари реакції	$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$
Рівняння Фарадея (де $E_{\text{ел}}$ – електрохім. екв. речовини)	$m = \frac{E_{\text{ел}} \cdot Q}{F}$
Залежність між вільною енергією Гіббса, константою рівноваги та потенціалом	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \Delta E_{\text{комірки}}^0$
Кріоскопічне рівняння	$\Delta T = iK_m, [m] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії, 2023
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

ТАБЛИЦЯ РОЗЧИННОСТІ СОЛЕЙ, КИСЛОТ, ОСНОВ У ВОДІ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 25°C

АНІОНИ	НАЗВА АНІОНА	КАТІОНИ																							
		H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Hg ⁺	
OH ⁻	ГІДРОКСИД		М	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	·	Н	Н	·
F ⁻	ФЛУОРИД	Р	М	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	М	Р	М	М	М	Р	Р	М	Н	Р	Р	М	Р	Р	Г
Cl ⁻	ХЛОРИД	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р
Br ⁻	БРОМІД	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	М
I ⁻	ІОДИД	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Н	М	М	Н	Н
CO ₃ ²⁻	КАРБОНАТ	М	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Г	—
SiO ₃ ²⁻	СИЛКАТ	Н	М	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Г	—
NO ₂ ⁻	НІТРИТ	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Г	Г	Р	Р	Г	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Г	—
NO ₃ ⁻	НІТРАТ	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	АЦЕТАТ	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Г	Р
PO ₃ ⁻	МЕТАФОСФАТ	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Г	Г
PO ₄ ³⁻	ОРТОФОСФАТ	Р	М	Р	Р	Г	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
S ²⁻	СУЛЬФІД	М	Р	Р	Р	—	М	М	М	Р	Г	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	СУЛЬФІТ	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	—	—	—	М	—	Н	Н	Н	М	М	М	Н	—	—	—
SO ₄ ²⁻	СУЛЬФАТ	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Н

- | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Р - Розчинна речовина (розчинність більше 1г. на 100г. води) | Н - Практично не розчинна речовина (розчинність менше 0,01г. на 100г. води) | · - Речовина не стійка і розкладається при утворенні |
| М - Малорозчинна речовина (розчинність від 0,01г. до 1г. на 100г. води) | Г - Речовина існує, але взаємодіє з водою, її неможливо виділити з розчину (розчинність визначити неможливо) | — - Речовина не існує, або немає достовірних відомостей про її існування |

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

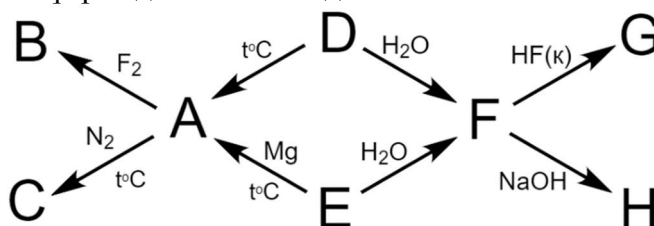
8 клас

Завдання 8.1. Необхідний в кожній сфері (Автор: Кона Іван)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8.1.1	8.1.2	8.1.3	8.1.4	Сума
Максимум	3.333	2.667	1.667	2.333	10

Нижче наведена схема перетворень простої речовина А та її сполук, які знайшли широке застосування у багатьох сферах діяльності людини:



Також відомо:

- В усіх сполуках А проявляє найвищий ступень окиснення;
- З 6,96 г сполуки Е можна отримати 2,16 г речовини А;
- D – бінарний газ за нормальних умов, густина якого за азотом майже дорівнює 1;
- Масова частка Флуору в сполуці G дорівнює 86,56%;
- Мольні частки всіх елементів в H відносяться як 2 : 4 : 7.

8.1.1. Встановіть сполуки А-Н. Відповідь підтвердіть розрахунком.

Зі сполуки Е отримують А за реакцією з Mg при високій температурі, схоже на процес відновлення оксиду до простої речовини. Тоді нехай $E = A_2O_n$ (n – валентність А). Масова частка А в сполуці Е дорівнює $2,16/6,96 = 0,3103$ або 31,03%, тоді

$$w(A) = \frac{2M(A)}{2M(A) + 16n} = 0,3103$$

$$M(A) = 3,6n \rightarrow \text{при } n = 3, M(A) = 10,8 \text{ г/моль, тобто А – В (бор)}$$

Тоді Е - B_2O_3 , В - BF_3 , С - BN , F – $B(OH)_3$.

Газ D – бінарний, молярна маса майже 28 г/моль – підходить тільки B_2H_6 .

Скористаємося масовою часткою Флуору в сполуці G, аби знайти її формулу:

$$w(F) = \frac{19n}{M(G)} = 0,8656 \text{ (n – кількість Флуору в сполуці)}$$

$$M(G) = 21,95n, \text{ при } n = 4, M(G) = 87,8 \text{ г/моль}$$

Тобто G – HBF_4 .

Сполука H повинна містити Na, B та O, тоді використовуючи мольне співвідношення 2 : 4 : 7 та електронейтральність молекули, отримаємо H – $Na_2B_4O_7$.

A	B	C	D
B	BF_3	BN	B_2H_6
E	F	G	H
B_2O_3	$B(OH)_3$	HBF_4	$Na_2B_4O_7$

8.1.2. Напишіть рівняння реакцій, які приведені на схемі (8 реакцій).

$2B + 3F_2 = 2BF_3$	$B_2H_6 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 6H_2$
$2B + N_2 = 2BN$	$B_2O_3 + 3H_2O = 2B(OH)_3$
$B_2O_3 + 2Mg = 3MgO + 2B$	$B(OH)_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$
$B_2H_6 = 2B + 3H_2$	$4B(OH)_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

8.1.3. Намалюйте сполуки B, D, F та аніон G. (Підказка щодо будови D наведена на схемі)

B	D	F	G
$\text{F}-\text{B} \begin{array}{l} \cdot\text{F} \\ \cdot\text{F} \end{array}$		$\text{HO}-\text{B} \begin{array}{l} \cdot\text{OH} \\ \cdot\text{OH} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{B} \begin{array}{l} \cdot\text{F} \\ \cdot\text{F} \end{array} \\ \\ \text{F} \end{array} \right]^{-}$

8.1.4. Співвіднесіть сполуки A, C, D та F-H з їх застосуванням:

1. компонент високотемпературних матеріалів			4. електроніка, терморезистори тощо		
2. дезінфікуючий засіб, засіб від тарганів			5. ракетне паливо		
3. компонент розчину для гальванопластики.			6. компонент кольорового скла		
A	C	D	F	G	H
4	1	5	2	3	6

Завдання 8.2. Теннантит (Автор: Зайченко Михайло)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8.2.1	8.2.2	8.2.3	Сума
Максимум	3.5	3	3.5	10

Мінерал теннантит є доволі рідкісним та дорогим. Його відносять до групи тетраедриту, тому що він має цікаву особливість – у природі часто зустрічається у формі тетраедрів. Проте в залежності від місця, де було знайдено зразок, його склад може змінюватись.

Для точного визначення складу 1,00 г зразка було спалено в струмені кисню. В результаті утворився газ **A1**, та суміш оксидів **B** та **C**. Зібраний газ **A1** в суміші з повітрям пропустили над певним каталізатором за температури 500°C та отримали оксид **A2**. При взаємодії **A2** з водою утворюється кислота **A3**. У результаті взаємодії **A3** з надлишком розчину барій гідроксиду утворився білий осад **A4** масою 2,06 г.



8.2.1. Визначте A1, A2 та A3 та A4, якщо масова частка Барію в A4 дорівнює 58,84%, а пропусканням A2 крізь безводну речовину A3 отримують олеум. Наведіть відповідні рівняння реакцій.

Оскільки пропусканням **A2** крізь безводну речовину **A3** отримують олеум, а **A2** – оксид, а **A3** – кислота, відповідно **A2** – SO₃, **A3** – H₂SO₄. Цей висновок також можна отримати з масової частки Барію в **A4** – $\text{Mg}(\text{A4}) = \frac{137.33}{0.5884} = 233.4 \text{ г/моль}$. Тоді кислотний залишок – 96 г/моль, що відповідає сульфат-аніону. **A4** – BaSO₄, **A1** – SO₂.

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$$

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

$$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

A1 - SO₂	A2 - SO₃	A3 - H₂SO₄	A4 - BaSO₄
----------------------------	----------------------------	-----------------------------------------	------------------------------

Суміш оксидів **B** та **C** нагріли з вугіллям. В процесі реакції утворилося 0,203 г простої речовини, утвореної елементом **X**, яка кількісно сублімувалася. У твердому залишку залишилася червона проста речовина, утворена елементом **Y** масою 0,516 г. Також було отримано 300 мл чадного газу за температури 27,4°C та тиску 1,013 бар.

8.2.2. Визначте B, C, X та Y, якщо масова частка елемента X в сполучі B становить 75,74%.

Наведіть відповідні рівняння реакцій.

За масовою часткою елемента **X** в оксиді **B** визначаємо його склад: X_2O_n ,
 $Ar(X) = \frac{16n}{\frac{0,2426}{2} - 16n} = 24,97n$ За $n = 3$ отримуємо $Ar(X) = 74,91$ г/моль що відповідає Арсену.
 Щодо елемента **Y** можна зробити припущення, що це мідь, оскільки має характерний червоний колір. Це можна підтвердити розрахунком. Розрахуємо кількість чадного газу отриманого відновленням суміші оксидів – $n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 0,3}{0,08205 \cdot 300,55} = 0,01232$ моль. Кількість вуглекислого газу, що утворилася при відновленні оксиду **C** – $n = 0,01232 - \frac{0,203}{74,92} \cdot 1,5 = 0,008256$ моль. Відповідно $Ar(Y) = \frac{0,516}{0,008256} \cdot \frac{2}{n} = \frac{125}{n}$, де n – індекс в оксиду Y_2O_n . Відповідно за $n=2$ отримуємо що $Ar(Y) = 63,5$ г/моль, що відповідає Купруму.
 $As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$
 $CuO + C = Cu + CO$

B – As₂O₃	C – CuO	X – As	Y – Cu
----------------------------------------	----------------	---------------	---------------

8.2.3. Визначте склад та формулу теннантиту, якщо його елементарна формула має цілі коефіцієнти.

Отже, до складу мінералу входять – Сульфур, Купрум та Арсен та можливо Оксиген. Розрахуємо кількість кожного елемента що входить в склад мінералу:
 $n(S) = \frac{2,06}{233,39} = 0,00883$ моль $m(S) = 0,008826 \cdot 32,07 = 0,283$ г
 $n(As) = \frac{0,203}{74,92} = 0,00271$ моль
 $n(Cu) = \frac{0,516}{63,55} = 0,00812$ моль
 Оскільки «сумарна маса» дорівнює одиниці, отже мінерал складається з трьох елементів. Розрахуємо склад мінералу:
 $n(S) : n(As) : n(Cu) = 0,00883 : 0,00271 : 0,00812 = 3,257 : 1 : 3,0 = 13 : 4 : 12$
 Отже, формула теннантиту – **Cu₁₂As₄S₁₃**

Завдання 8.3. Нумо грати! (Автор: Минак Євгеній)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8.3.1	8.3.2	8.3.3	Сума
Максимум	8	1	1	10

Нумо грати!

"Привіт, Юний Хімік. Звертаюсь до тебе по допомогу. Декілька місяців тому побачив цікавий кросворд в журналі «Хімічний Кременчук», але так і не зміг його розв'язати. Дійшов лише декількох висновків.

Головне, що всі речовини містять в собі елемент **X**, а одна зі сполук записана у вигляді гідрату. Речовина **5** є газом, що самозаймається на повітрі, утворюючи тверду речовину **2** та

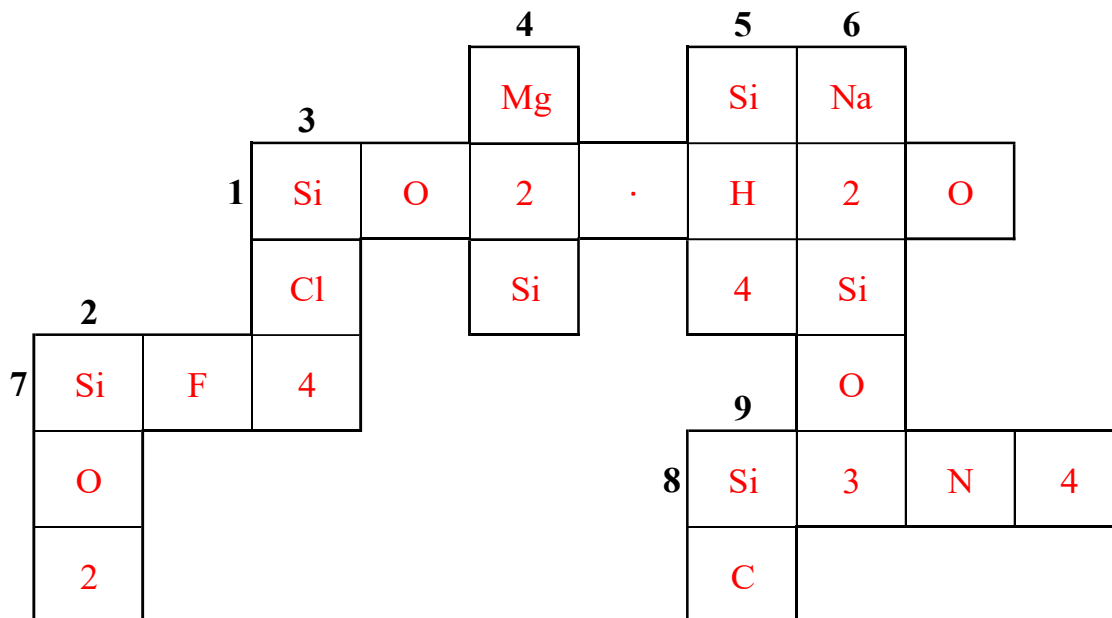
LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

безбарвну рідину. Просту речовину елемента **X** можна отримати взаємодією сполуки **7** з металічним калієм.

Також в журналі розповідалося про широке використання сполуки **9**, наприклад, як абразив, напівпровідник та для імітації алмазу в ювелірних прикрасах.

Буду вдячний за будь-яку допомогу."

– дідусь Берцеліус



Пропонуємо Вам допомогти Берцеліусу вирішити кросворд, але спочатку домовимося про правила:

- a. У кожен клітинку кросворда може бути вписаний або символ елемента, або числовий індекс, або звичайні символи. Наприклад, формули мідного купоросу та кальцій ортофосфату у кросворді виглядали б так:

Cu	S	O	4	·	5	H	2	O
Ca	3	(P	O	4)	2	

- b. Формули вписуються зліва направо і зверху вниз. Послідовність елементів стандартна.
c. Кожна сполука має свій номер від **1** до **9**, який розташований зліва або згори відповідно.

Так як навіть сам Берцеліус не зміг розгадати цей кросворд, то ми дамо вам ще декілька підказок:

- a. Концентрований водний розчин сполуки **6** називають рідким склом, а масова частка елемента **X** складає 23,01%
b. Сполука **1** утворюється при взаємодії **6** з сильними кислотами
c. Сполуку **8** можна отримати при прожарюванні **2** з вуглецем в атмосфері азоту.
d. При взаємодії сполуки **2** з розбавленим розчином плавикової кислоти утворюється сполука **7**, яка в 1,632 рази легша за сполуку **3**.
e. 1,000 г сполуки **4** взаємодіє з хлором у CCl_4 , після упарювання розчинника отримали лише твердий залишок масою 2,849 г.

8.3.1. Розшифруйте елемент **X** та речовини **1-9**, наведіть рівняння відповідних реакцій та заповніть кросворд.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Концентровані розчини силікатів називають рідким склом, а згадка міста Кременчука та хіміка Єнса Якоба Берцеліуса наштовхує на те, що елемент **X** – це Si.

Тоді $Mr(6) = 28,09 \div 0,2301 = 122,08$. Формула силікату E_nSiO_3 , де n – це валентність

елемента E

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Mr(E)	22,99 (Na)	45,99	68,97	91,96	114,95	137,94	160,93

6 – Na_2SiO_3 .

При взаємодії Na_2SiO_3 з кислотами утворюється H_2SiO_3 ($SiO_2 \cdot H_2O$). З кросворду бачимо, що газ **5** містить в своєму складі Гідроген, а отже **5** – SiH_4 , який горить з утворенням **2** – SiO_2 та води.

У сполуці **8** один з елементів має індекс 3, це повинен бути Si, так як він проявляє лише парну валентність, а з підказки (с) розуміємо, що **8** – Si_3N_4 .

При взаємодії SiO_2 з HF утворюється SiF_4 . З кросворду бачимо, що **3** має формулу SiE_4 , тоді $Mr(E) = \frac{Mr(SiF_4) \cdot 1,632 - Mr(SiF_4)}{n(F)} + Mr(F) = \frac{104,09 \cdot 1,632 - 104,09}{4} + 19 = 35,45$; **3** – $SiCl_4$.

З кросворду бачимо, що сполука **4** має формулу E_2Si або Si_2E . Друга формула неможлива, бо тоді Si мав би валентність 2 або E валентність 8. Отже маємо рівняння $E_2Si + 2Cl_2 \rightarrow$

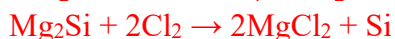
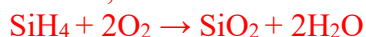
$2ECl_2 + Si$ ($SiCl_4$ – рідина). $Mr(E) = \frac{2,849 - Mr(Si) \cdot \frac{1}{2}n(Cl_2) - m(Cl_2)}{n(Cl_2)} = \frac{2,849 - 28,09 \cdot 0,013 - 1,849}{0,026} =$

24,4

4 – Mg_2Si .

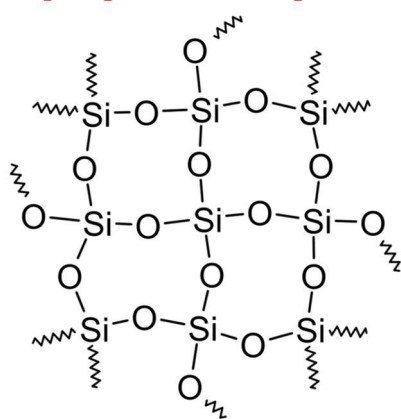
З кросворду бачимо, **8** має формулу SiE , а з опису використання розуміємо, що **8** – це Si_3N_4 .

X – Si; **1** – $SiO_2 \cdot H_2O$; **2** – SiO_2 ; **3** – $SiCl_4$; **4** – Mg_2Si ; **5** – SiH_4 ; **6** – Na_2SiO_3 ; **7** – SiF_4 ; **8** – Si_3N_4 ; **9** – SiC;



8.3.2. Намалуйте структурну формулу сполуки 2.

Тетраедри з'єднані вершинами



8.3.3. Напишіть рівняння гідролізу сполук 4 та 5. Яка з цих реакцій є окисно-відновною? Чому насправді повинно бути навпаки?

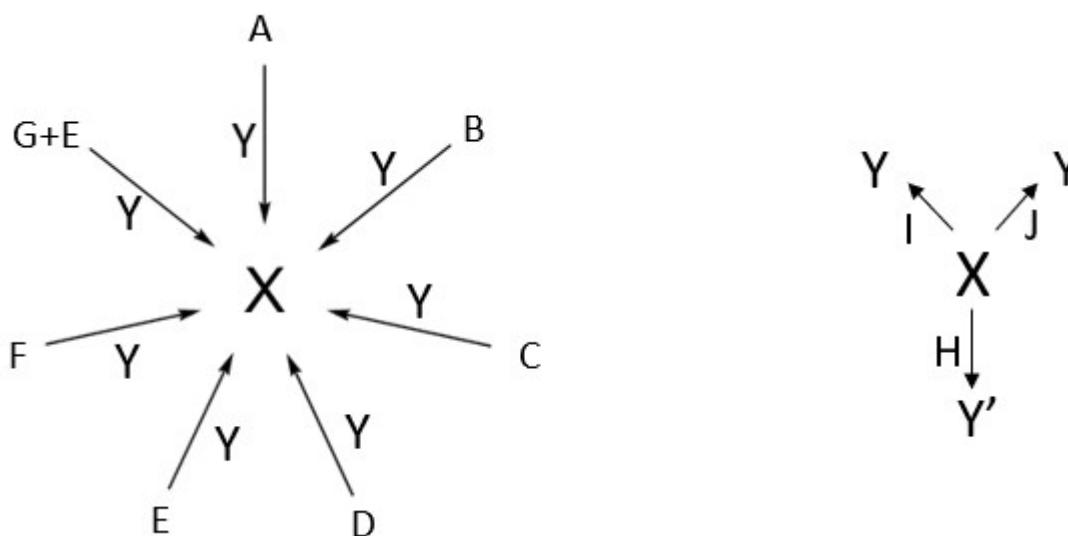
LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

$2\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiH}_4$ не окисно-відновна реакція
 $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$ окисно-відновна реакція
 Прийнято, що ступінь окиснення Si в SiH_4 відповідає -4 . Насправді, електронегативність Si менша за H, тому перший процес має бути окисно-відновним, а другий – ні.

Завдання 8.4. Всі дороги ведуть у Рим X (Автор: Зуйков Антон)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8.4.1	8.4.2	8.4.3	8.4.4	8.4.5	8.4.6	8.4.7	8.4.8	Сума
Максимум	0.5	0.75	1	1.5	0.75	3.5	1	1	10



Розчин Y реагує з A, B, C, D, E (концентрований розчин), F, сумішшю G і E з утворенням простої речовини X та інших речовин. X реагує з I, J, H з утворенням Y.

Підказка: використовуйте всі дані, а не тільки наведені перед відповідним пунктом, щоб розв'язати цей пункт.

I (газ за н.у. з неприємним запахом) містить Сульфур, причому масова частка Сульфуру в I становить 94,08%, інше – елемент, що утворює J.

8.4.1. Визначте I та J.

Молярна маса I дорівнює $32,07n/0,9408=34,08n$, де n – кількість атомів Сульфуру в молекулі. Маса іншого елемента в молекулі складає $2n$, з цього, а також з фізичних властивостей і наявності неприємного запаху у сполуки, можемо зробити висновок, що другий елемент Гідроген. **I – H_2S , J – H_2**

I – H_2S

J – H_2

Сіль G утворюється при взаємодії бурого газу з гідроксидом натрію, причому інший продукт цієї реакції (теж сіль) при нагріванні розкладається з утворенням G і F.

8.4.2. Визначте G і F.

Бурий газ, що реагує з лугом та дає дві солі, це NO_2 , відповідно дві солі це нітрат та нітрит. Нітрат натрію розкладається з утворенням нітриту і кисню. Отже, **G – NaNO_2 , F – O_2**

G – NaNO_2

F – O_2

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Відомо, що просту речовину **F** можна отримати реакцією взаємодії **L** та червоно-бурого **D** (обидві речовини є рідинами за н.у.) при кип'ятінні або при опроміненні світлом, або реакцією **A** (жовто-зелений газ за н.у., що схожий за природою до **D**) з **L**. **L** у свою чергу можна отримати з простих речовин **F** і **J** (гази за н.у.).

8.4.3. Визначте L, A і D.

З водню і кисню можна отримати воду. **L** – **H₂O**. Червоно-бура рідина, що окиснює воду при опроміненні та нагріванні – бром. Відповідно **A** – це хлор. **D** – **Br₂**, **A** – **Cl₂**.

A – Cl₂	D – Br₂	L – H₂O
---------------------------	---------------------------	---------------------------

H містить 40,56% Сульфуру, 29,08% Натрію за масою, а також елемент, що утворює просту речовину **F**. Аніон солі **H** окиснюється за допомогою **D** у аніон кислоти **E**. У великих концентраціях кислота **E** є окисником, але пасивує залізо, алюміній та хром. **C** містить Купрум (II) і аніон кислоти **E**.

8.4.4. Визначте H, C, E.

Формула **H** – **Na_nS_mO_l**, $n:m:l = \frac{w(Na)}{M(Na)} : \frac{w(S)}{M(S)} : \frac{w(O)}{M(O)} = \frac{29,08}{22,99} : \frac{40,56}{32,07} : \frac{100-(29,08-40,56)}{16} = 1,26 : 1,26 : 1,90 = 2 : 2 : 3$. **H** – **Na₂S₂O₃**. Таким сильним окисником, як бром, тіосульфат натрію окиснюється у сульфат. З цього і з хімічних властивостей робимо висновок, що **E** – **H₂SO₄**.
C – **CuSO₄**

C – CuSO₄	H – Na₂S₂O₃	E – H₂SO₄
-----------------------------	-----------------------------------------------------	----------------------------------------

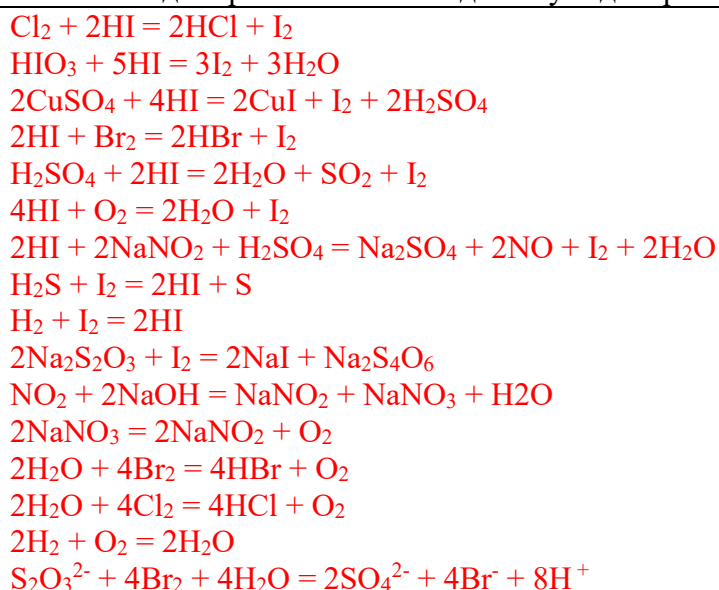
Реакція **X** з **J** оборотна. **Y** і **B** сильні кислоти. У **B** ступінь окиснення одного елементу +5, а єдиними продуктами реакції між **B** та **Y** є **X** та **L**. **Y'** є натрієвою сіллю кислоти **Y**.

8.4.5. Визначте X, Y, B, Y'.

X оборотно взаємодіє з воднем, утворюючи сильну кислоту. Відповідно, це має бути галоген, який окиснюється хлором, бромом, а також має ступінь окиснення +5. Під даний опис підпадає тільки йод. Тоді **B** – **HIО₃**, **Y** – **HI**, **Y'** – **NaI**. Наше припущення підтверджується відповідними реакціями (див. пункт з реакціями)

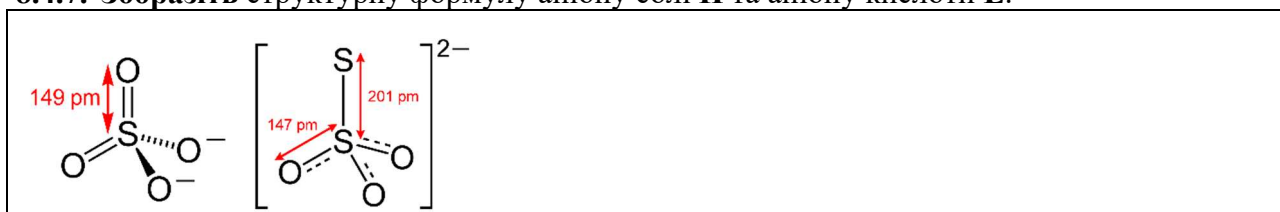
B – HIО₃	X – I₂	Y – HI	Y' – NaI
----------------------------	--------------------------	---------------	-----------------

8.4.6. Наведіть рівняння всіх згаданих у задачі реакцій.



LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

8.4.7. **Зобразіть** структурну формулу аніону солі **H** та аніону кислоти **E**.



8.4.8. **Якого кольору** гідратований двозарядний іон Купруму? **Поясніть**, чому концентровані розчини Купруму (II) хлориду іншого кольору? До речі, **якого** вони кольору?

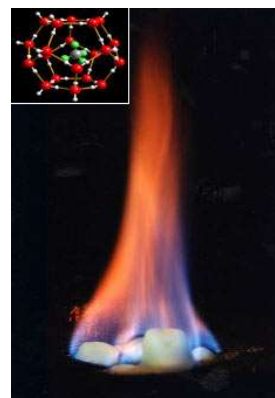
Гідратований іон Купруму блакитного кольору, концентровані розчини купрум хлориду мають зелений колір через комплексоутворення (частка $[\text{CuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2-n}$ має зелене забарвлення)

Завдання 8.5. Скажені цифри (Автор: Зуйков Антон)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8.5.1	8.5.2	8.5.3	8.5.4	8.5.5	8.5.6	Сума
Макимум	2	2	1	3	1	1	10

В навколишньому світі хімія речовин дивовижно різноманітна. Кожен клас речовин по-своєму цікавий та унікальний. У цій задачі Вам зустрінеться група сполук, які складаються з двох і більше речовин, одна з яких – вода, а інша може бути кислотою, основою, сіллю чи ще чимось. Мова йде про кристалогідрати. В загальному випадку (якщо мова не про кристалічну речовину), то гідрати. Гідрати є набагато поширеними, ніж Ви думаєте. Наприклад, навіть метан (основний компонент природного газу) утворює гідрат. На малюнку Ви бачите горіння гідрату метану $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$. Це тверда речовина, схожа на сніг. Але далі мова піде про звичні нам кристалогідрати солей.



Хлорид мангану (II) кристалізується за різних температур у вигляді різних кристалогідратів. Так, в інтервалі температур $-2 \dots +58^\circ\text{C}$ кристалізується $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, за більших температур – $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Розчинність хлориду мангану (II) у 100 г води за температури 0°C становить 63,4 г; за температури 58°C розчинність становить 108 г; за температури 100°C розчинність становить 115,3г. Приготували насичений розчин MnCl_2 у 100 г води за 100°C . Потім за деякий час охолодили розчин спочатку до 58°C , а потім до 0°C .

8.5.1. Розрахуйте кількість речовини хлориду мангану, що випав в осад при охолодженні розчину до 58°C .

Нехай випало x моль кристалогідрату.

Маємо пропорцію:

$$\begin{aligned} 108 \text{ (солі) } - 100 \text{ (г води) } \\ 115,3-125,84x \text{ (солі) } - 100-18 \cdot 2x \text{ (г води) } \end{aligned}$$

$$\text{Звідси } 108(100-36x) = 100(115,3-125,84x)$$

$$x = \mathbf{0,084 \text{ моль}}$$

$$n(\text{MnCl}_2) = \mathbf{0,084 \text{ моль}}$$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

8.5.2. Знайдіть масу кристалізаційної води в осаді при повному охолодженні (зі 100⁰С до 0⁰С).

$$115,3-125,84*0,084=104,73 \text{ (г солі в розчині залишилося при } 58^{\circ}\text{C)}$$

$$100-18*2*0,084=96,976 \text{ (г води залишилося при } 58^{\circ}\text{C)}$$

Аналогічно (для 58⁰С – 0⁰С):

$$63,4 - 100$$

$$104,73-125,84y - 96,976-18*4y$$

$$63,4(96,976-72y)=100(104,73-125,84y)$$

$$y = 0,539 \text{ моль}$$

Всього води пішло 2x+4y моль, або 18(2*0,084+4*0,539) = **41,832 г**

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{41,83 \text{ г}}$$

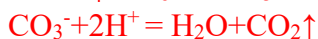
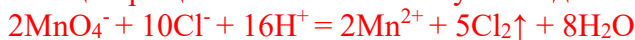
8.5.3. Наведіть рівняння реакції перманганату калію з калій хлоридом у присутності сульфатної кислоти та реакції сульфатної кислоти з еквівалентною кількістю натрій карбонату.



До 450 мл води додали 138,88 г мінералу карналіту (KCl·MgCl₂·6H₂O) та 28,6 г кристалічної соди Na₂CO₃·10H₂O. Після цього до розчину одночасно додали 261,33 г 75% сульфатної кислоти та сухий перманганат калію. Виділилося 2 гази (прийміть, що гази виділилися повністю, без розчинення у воді). Гази зайняли об'єм 13,44 л за н.у.

8.5.4. Знайдіть молярну концентрацію кожного іону, присутнього в розчині (густина 1,2 г/мл) після повного проходження всіх реакцій.

Реакції краще записати в іонному вигляді:



13,44 л це 0,6 моль газів. Сульфатної кислоти 261,33*0,75/98 = 2 моль. Вона є донором 4 моль іонів H⁺. Якщо обидві реакції пройдуть повністю, тобто перманганату буде в достатній кількості для окиснення 1,5 моль іонів хлору (з карналіту кількістю 0,5 моль), то нам потрібно 2,4 (на реакцію хлорид-іонів з перманганатом)+0,2(на $\frac{28,6}{286} = 0,1$ моль соди)=2,6 моль протонів. Це все одно менше 4. Тобто кислоти в нас у надлишку. Сода реагує повністю, виділяється 0,1 моль вуглекислого газу. 0,6 - 0,1 = 0,5 моль хлору у газовій суміші. Значить перманганату було 0,2 моль.

$$\text{Маса розчину } 450+138,88+28,6+261,3+0,2*(39,1+54,94+64)-0,5*70,9-0,1*44=870,538 \text{ г}$$

$$\text{Об'єм розчину } 870,538/1,2=725,448 \text{ мл}=0,725448 \text{ л}$$

Іон	Концентрація, моль/л	Іон	Концентрація, моль/л
K ⁺	0,965	H ⁺	3,033
Mg ²⁺	0,689	SO ₄ ²⁻	2,757
Na ⁺	0,276	Cl ⁻	0,689
Mn ²⁺	0,276		

Сульфатна кислота дисоціює за двома ступенями повністю.

Густина чистої води 1 г/мл.

8.5.5. Визначте масу води в розчині (після проходження всіх реакцій) з попереднього пункту.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 450/18+0,5*6 \text{ (з карналіту)}+0,1*10 \text{ (з соди)}+261,3*0,25 \text{ (з розчину сульфатної кислоти)}+0,1 \text{ (з реакції соди з кислотою)}+0,8 \text{ (з реакції окиснення хлорид-йону перманганатом)} = 33,53 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 33,53*18 = 603,54 \text{ г}$$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

$m(\text{H}_2\text{O}) = 603,54 \text{ г}$

8.5.6. Позначте правильні твердження:

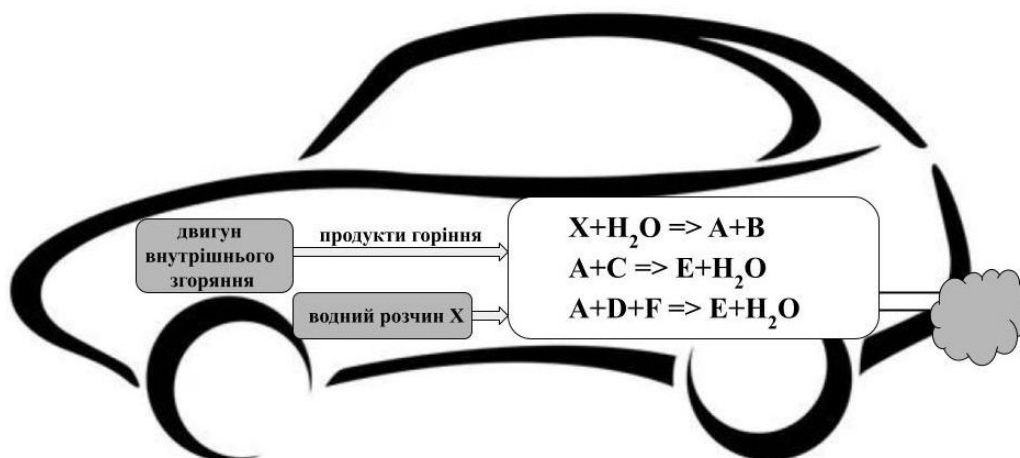
Твердження	Так
Йони MnO_4^- та Cl^- не можуть співіснувати в будь-якому розчині	
Cl_2 поглинається лужними розчинами	+
Розчинність CO_2 у воді зростає зі збільшенням кислотності	
CuSO_4 не має забарвлення на відміну від його кристалогідрату	+
При зменшенні концентрації ступінь дисоціації слабких електролітів збільшується	+

Завдання 8.6. Екологічні авто (Автор: Мишастий Андрій)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	8.6.1	8.6.2	8.6.3	Сума
Максимум	2.5	6	1.5	10

В кінці XIX століття німецький винахідник та інженер Рудольф Дизель презентував світу двигун внутрішнього згорання. Він прийшов на зміну паровим машинам з вкрай низьким коефіцієнтом корисної дії і швидко отримав широке застосування в промисловості і транспорті. В основі роботи двигуна лежить процес згорання суміші повітря і дизельного палива, яке є продуктом переробки сирової нафти. Окрім самого тепла, яке є ключовим в роботі механізму двигуна, утворюються продукти згорання палива – в основному вуглекислий газ і вода. І дизельне паливо, і повітря є сумішами речовин, тому в процесі горіння утворюється велика кількість побічних продуктів шкідливих для довкілля.



Для нейтралізації оксидів Нітрогену у продуктах згорання палива за однією з технологій використовують водний розчин речовини **X**. Нагрівання розчину **X** веде до утворення бінарної сполуки **A** (масова частка Нітрогену 82,35%) та оксиду **B**, що не підтримує горіння. Далі речовина **A** реагує з оксидами Нітрогену **C** (масова частка Нітрогену 30,43%) і **D** (масова частка Нітрогену 46,67%). Під час реакції **A** з **C** утворюється проста речовина **E** (не

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

підтримує горіння) та вода. А для реакції А з D додатково ще потрібна речовина F (підтримує горіння). Якісний склад продуктів такий самий як і в попередній реакції.

8.6.1. Визначте формулу речовини X, якщо її водний розчин з масовою концентрацією 32,5% має наступний елементний вміст: H - 9,67%, N - 15,17%, C - 6,50% і решта - Оксиген.

Визначимо, який відсоток Гідрогену та Оксигену в розчині припадає на воду.

$$w(\text{H}) = 2/18 \cdot 67,5 = 7,5\%, \quad w(\text{O}) = 16/18 \cdot 67,5 = 60\%$$

Отже, відсоток елементів від речовини X в розчині

$$w(\text{H}) = 9,67 - 7,5 = 2,17\%, \quad w(\text{N}) = 15,17\%, \quad w(\text{C}) = 6,50\%, \quad w(\text{O}) = 100 - 2,17 - 15,17 - 6,50 - 67,5 = 8,66\%.$$

Знайдемо співвідношення елементів:

$$n(\text{H}):n(\text{N}):n(\text{C}):n(\text{O}) = 2,17/1:15,17/14:6,5/12:8,66/16 = 2,17:1,08:0,54:0,54 = 4:2:1:1$$

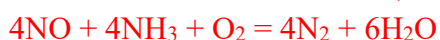
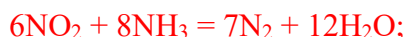
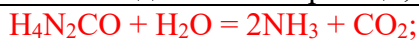
Формула $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$

8.6.2. Розшифруйте усі речовини, підтвердіть, де потрібно, розрахунками.

$30,43/14:69,57/16=2,17:4,35=1:2$ (NO_2) $46,67/14:53,33/16=3,33:3,33=1:1$ (NO), $14/0,8235=17$ (для одного атому Нітрогену другим елементом буде Гідроген). **A - NH_3 , B - CO_2 , C - NO_2 , D - NO , E - N_2 , F - O_2**

A - NH_3	B - CO_2	C - NO_2
D - NO	E - N_2	F - O_2

8.6.3. Наведіть хімічні реакції, що згадані в задачі.



LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

9 клас

Завдання 9.1. (Автор: Ганопольський Антон)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.1.1	9.1.2	9.1.3	9.1.4	9.1.5	9.1.6	Сума
Максимум	3	1	1	2	1	2	10

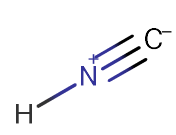
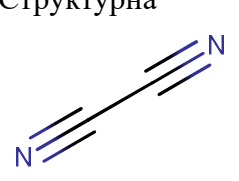
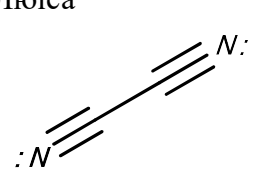
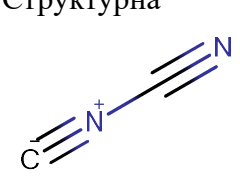
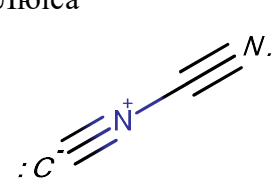
Молекула **A**, одна з ключових, що використовується для моделювання походження життя на землі. Її відносно висока реакційна здатність, а також здатність до утворення складних органічних продуктів в ході різноманітних перетворень дозволяють висунути гіпотезу про її ключову роль в походженні життя. Ця сполука містить три дуже розповсюджені в органічних молекулах хімічні елементи, а відсоток карбону в ній складає 44,44% за масою.

В молекули **A** існує ізомер **B**, що широко розповсюджений в міжгалактичному просторі. Вони можуть відносно легко переходити один в інший за певних умов.

За умов радикальної реакції між **A** і **B** може утворитися бінарна сполука **C**. Проте основним джерелом газу **C** є процес взаємодії CuSO_4 з продуктом реакції **A** з гідроксидом калію (речовина **X**).

Сполука **C** також має ізомер **D**, що був детектований лише в холодних космічних хмарах. При цьому більш поширеним як на Землі так і в космосі залишається **C**.

9.1.1. Розшифруйте всі вищезгадані сполуки, наведіть їх структурні формули та формули Льюїса.

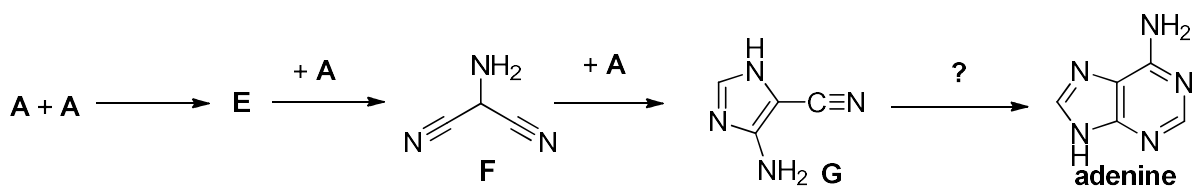
A – HCN		B – HNC	
Структурна $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	Льюїса $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$	Структурна 	Льюїса $\text{H}-\text{N}^+\equiv\text{C}^-:$
C – NC-CN		D – CN-CN	
Структурна 	Льюїса 	Структурна 	Льюїса 

9.1.2. Наведіть рівняння утворення **C** з сполуки **A**.



Згідно сучасних теорій нуклеїнова основа, наприклад аденін, могла утворитися в міжкосмічному просторі зі сполуки **A** за наведеною нижче схемою.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

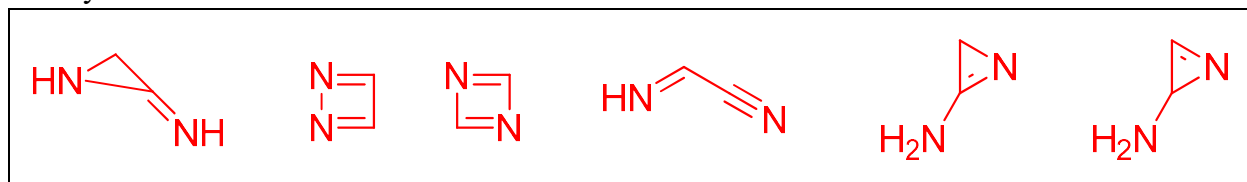


Спочатку в результаті димеризації утворюється димер **Е**, далі, послідовне приєднання ще двох молекул **А** веде до формування **F** та **G** відповідно. Остання і перетворюється на аденін.

9.1.3. Запропонуйте молекулу з описаних в задачі, додавання якої до **G** веде до утворення аденіну.

A – HCN

9.1.4. Зобразіть всі потенційно можливі структури **Е**. **Наведіть** всі ізомери, що не протирічають правилу октету, реальною стабільністю та існуванням запропонованих ізомерів знехтуйте.



9.1.5. Який з цих димерів найбільш підходить для перетворення в F?

Відомо, що сполука **С** та її ізомер **D** здатні до спонтанної полімеризації при кімнатній температурі.



9.1.6. Наведіть елементарну ланку (мінімальний фрагмент, що повторюється) для полімеру **С*** та його ізомеру **D***.

Полімер С*	Полімер D*

Завдання 9.2. (Автор: Кудрик Олександр)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.2.1	9.2.2	9.2.3	9.2.4	9.2.5	9.2.6	Сума
Макимум	1,5	2	1,5	2	2	1	10

CaSO₄ – малорозчинна у воді сполука з добутком розчинності $K_{sp}=4,93 \cdot 10^{-5}$.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

9.2.1. Розрахуйте розчинність CaSO₄ у г/л.

$$s = \sqrt{K_{sp}} * M_w = 0.96 \text{ г/л}$$

9.2.2. Встановіть максимальну концентрацію розчину CaCl₂ у г/л, щоб зливання 100 мл цього розчину та 100 мл розчину Na₂SO₄ з концентрацією 2,84 г/л не призвело до утворення осаду.

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{2 * K_{sp} * M}{c(Na_2SO_4)} = 4.93 * 10^{-3}$$
$$c(CaCl_2) = 2 * [Ca^{2+}] * M = 1.1 \text{ г/л}$$

Розчинність деяких сполук може бути збільшена за рахунок комплексоутворення. Відомо, що у водному розчині Ni²⁺ утворює комплекси з аміаком з координаційним числом КЧ=6. Враховуючи, що K_{sp}(NiCO₃)=6,6*10⁻⁹; β₆([Ni(NH₃)₆]²⁺)=1,1*10⁸, розрахуйте:

9.2.3. Розчинність NiCO₃ у воді в г/л.

$$s = \sqrt{K_{sp}} * M_w = 9.6 * 10^{-3} \text{ г/л}$$

9.2.4. Розчинність NiCO₃ у 0,05М водному розчині аміаку в г/л.

$$K_{sp} = [Ni^{2+}] * [CO_3^{2-}] = [Ni^{2+}] * ([Ni^{2+}] + [Ni(NH_3)_6^{2+}]) = [Ni^{2+}]^2 * (1 + \beta_6[NH_3]^6)$$
$$[Ni^{2+}] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{(1 + \beta_6[NH_3]^6)}} = 4.93 * 10^{-5}, [NH_3] \approx [NH_3]_0$$
$$[Ni(NH_3)_6^{2+}] = 8.47 * 10^{-5}$$
$$s = ([Ni^{2+}] + [Ni(NH_3)_6^{2+}]) * M_w = 0.0159 \text{ г/л}$$

Використання полідентатних лігандів, наприклад бідентантного етилендіаміну (en – H₂N(CH₂)₂NH₂), призводить до утворення більш стабільних комплексів (β₃([Ni(en)₃]²⁺) = 2,1*10¹⁸).

9.2.5. Розрахуйте розчинність NiCO₃ у 0,1М водному розчині етилендіаміну в г/л.

$$[Ni^{2+}] \approx 0.033M, \text{ повне комплексоутворення.}$$
$$s = 4.0 \text{ г/л}$$

9.2.6. Як називається описаний вище ефект? Поясніть причину його виникнення.

Хелатний ефект; менш суттєве зменшення (або навіть збільшення) ентропії в реакції комплексоутворення, порівняно з монодентатними лігандами.

Завдання 9.3. (Автор: Пашко Михайло)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.3.1	9.3.2	9.3.3	9.3.4	9.3.5	9.3.6	Сума
Максимум	4	2	0,5	1,5	1	1	10

При вирішенні цієї задачі використовуйте атомні маси хімічних елементів з точністю до цілого значення.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Сполука **X** – безбарвна, рідина, яка використовується як ракетне паливо та реагент у синтезі фармацевтичних препаратів, пластиків і барвників. Вона може бути синтезована при взаємодії газу **A** та натрієвої солі **B**. Газ **A** безбарвний із характерним різким запахом, та може бути отриманий при взаємодії двох простих речовин **C** і **D** за наявності каталізатору. Сіль **B** може бути отримана при взаємодії газу **E** із холодним розчином гідроксиду натрію. При спалюванні речовини **X** утворюється газ **C** та рідина **F**, а при термічному розкладі останньої суміш газів **A** та **D**. При взаємодії речовини **X** з речовиною **E** утворюється газ **C** та речовина **G**. Речовина **G** – тверда сполука білого кольору, що добре розчинна у воді. Проте термічно речовина **G** не дуже стабільна та може розкладатись на **X** та кислоту **H** при нагріванні вище 350°C. При взаємодії сполуки **G** з концентрованим розчином кислоти **H** утворюється сполука **I**. Кислота ж **H** може бути отримана при взаємодії газу **E** з речовиною **D**.

9.3.1. Розшифруйте усі невідомі речовини якщо при спалюванні 1г речовини **X** утворюється 0.875 г речовини **C**, та при додаванні до водного розчину 1 г речовини **G** надлишку нітрату срібла утворюється 2.09 г білого осаду.

X – N ₂ H ₄	A – NH ₃	B – NaClO	C – N ₂	D – H ₂
E – Cl ₂	F – H ₂ O	G – N ₂ H ₅ Cl	H – HCl	I – N ₂ H ₆ Cl ₂

9.3.2. Наведіть рівняння усіх реакції, про які йдеться в задачі (10 штук).

$\text{NaClO} + 2\text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + 0.\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
$\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$2\text{N}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{T}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow{\text{T}} \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
$5\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 4\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl} = \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$

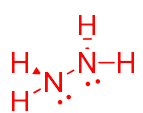
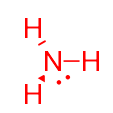
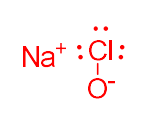
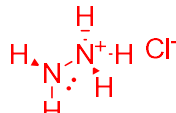
9.3.3. Які умови та каталізатор потрібні для отримання сполуки **A** зі сполук **C** і **D**?

P, T, Fe(cat)

9.3.4. Зобразіть структури сполук **X**, **A**, **B**, **G** та вкажіть гібридизацію центральних атомів.

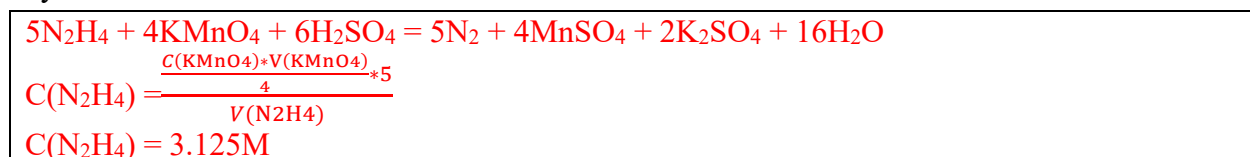
X	A
----------	----------

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Структура 	Гібридизація sp^3	Структура 	Гібридизація sp^3
В		Г	
Структура 	Гібридизація sp^3	Структура 	Гібридизація sp^3

Речовина **X** добре розчинна у воді та часто зберігається у формі водного розчину. Для визначення концентрації речовини **X** у воді взяли 10 мл водного розчину та додали надлишок сірчаної кислоти. Після цього, отриманий розчин титрували 1М розчином калій перманганату. На досягнення точки еквівалентності (коли при додаванні перманганату утворювалось стійке рожеве забарвлення) знадобилось 25 мл розчину.

9.3.5. Запишіть рівняння відповідної реакції та розрахуйте молярну концентрацію речовини **X** у воді.



Речовина **X** у водному розчині має лужний рН, оскільки сполука **X** є слабкою основою.

9.3.6. Розрахуйте рН 1М розчину сполуки **X**, якщо її $K_b = 3 \cdot 10^{-6}$.

$$\text{pH} = 14 - 0.5\text{p}K_b + 0.5\text{Lg}(C)$$

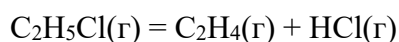
$$\text{pH} = 11.24$$

Завдання 9.4. (Автор: Пашко Михайло)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.4.1	9.4.2	9.4.3	9.4.4	9.4.5	9.4.6	9.4.7	Сума
Макимум	1,5	1,5	1	1,5	1,5	1,5	1,5	10

При нагріванні хлоретан може розкладатись на етилен та хлороводень за наступним рівнянням:



Для вивчення кінетики реакції термічного розкладу хлоретану виміряли залежність його концентрації від часу при температурі 500 °С, отримані результати наведені у таблиці.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

t, хв	0	2	5	10	15	30	60
C(C ₂ H ₅ Cl), М	0,2	0,191	0,177	0,157	0,140	0,0972	0,0474

9.4.1. Розрахуйте порядок реакції розкладу хлоретану та константу її швидкості.

Залежність концентрації від часу для реакцій 0-го, 1-го та 2-го порядків описується наступними рівняннями:

$$n = 0: C = C_0 - kt$$

$$n = 1: \ln C = \ln C_0 - kt$$

$$n = 2: \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

Для 1-го порядку константа рівноваги для всіх значень часу буде однаковою, її середнє значення складає 0.024, отже порядок реакції буде перший

$$n = 1 \qquad k = 0.024 \text{ хв}^{-1}$$

9.4.2. Розрахуйте швидкість реакції в початковий момент часу та через 20 хвилин після початку реакції.

$$r(0 \text{ хв}) = k \cdot C_0 = 0.024 \cdot 0.2 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{хв})$$

$$r(20 \text{ хв}) = k \cdot C_{20}, \text{ знайдемо } C_{20}$$

$$\ln C_{20} = \ln C_0 - kt = \ln 0.2 - 0.024 \cdot 20 = -2.089$$

$$C_{20} = 0.124 \text{ М, тоді:}$$

$$r(20 \text{ хв}) = 0.024 \cdot 0.124 = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{хв})$$

$$r(0 \text{ хв}) = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{хв}) \qquad r(20 \text{ хв}) = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{хв})$$

9.4.3. Через який час розкладеться 90% хлоретану?

$$C = 0.1 \cdot C_0$$

$$\ln(0.1 \cdot C_0) = \ln C_0 - kt$$

$$0.024 \cdot t = -\ln(0.1)$$

$$t = 96 \text{ хв}$$

При проведенні реакції за температури 600 °С половина хлоретану розкладається за 7,33 хвилини.

9.4.4. Розрахуйте енергію активації для цієї реакції.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Запишемо рівняння залежності константи швидкості від температури:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad T_1 = 773\text{K}, T_2 = 873\text{K}$$

Знайдемо константу швидкості при 873 К:

$$k_{873} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0.0946 \text{ хв}^{-1}$$

$$\ln \frac{0.0946}{0.024} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{873} \right)$$

$$E_a = 77 \text{ кДж/моль}$$

Для компонентів описаної реакції відомі наступні термодинамічні величини:

Речовина	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{г})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	$\text{HCl}(\text{г})$
ΔH_f^0 , кДж/моль			-92,3
ΔS^0 , Дж/моль*К	275,9	219,5	186,9

Також відомі ентальпії для наступних реакцій:



Виходячи з цих даних:

9.4.5. Обчисліть ентальпію реакції розкладу хлоретану.



$$\Delta H^0 = -\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 + 2\Delta H_3^0 = 39,67 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0 = 39,67 \text{ кДж/моль}$$

9.4.6. Розрахуйте енергію Гіббса та константу рівноваги для реакції розкладу хлоретану при 500 °С.

$$\Delta S = 186.9 + 219.5 - 275.9 = 130.5 \text{ Дж/моль*К}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -61.2 \text{ кДж/моль} \quad (T = 773\text{K})$$

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = 1.37 \cdot 10^4 \text{ атм}$$

$$\Delta G^0 = -61.2 \text{ кДж/моль} \quad K = 1.37 \cdot 10^4 \text{ атм}$$

9.4.7. Серед наведених нижче тверджень для реакції розкладу хлоретану виберіть правильні.

а) швидкість реакції збільшується при підвищенні температури.

б) швидкість реакції збільшується при підвищенні тиску.

в) константа рівноваги збільшується при підвищенні температури.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

- г) константа рівноваги зменшується при підвищенні температури.
д) константа рівноваги збільшується при підвищенні тиску.
е) константа рівноваги зменшується при підвищенні тиску.

Завдання 9.5. (Автор: Кона Іван)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.5.1	9.5.2	9.5.3	9.5.4	9.5.5	9.5.6	Сума
Максимум	2	2	2	2,5	0,75	0,75	10

Щороку авторитетне нумізматичне видання World Coin News проводить Міжнародний конкурс "Монета року". До колекції найкращих монет 2022 увійшли дві відомі українські монети, одна з яких перемогла у номінації "Найкраща монета про сучасну подію" (малюнок наведений праворуч). Вона присвячена 25-річчю прийняття Конституції України, що є головним джерелом національного права і однією з основ української ідентичності.



Ця монета виробляється з двометалевого сплаву, що містить деяку кількість інших компонентів. Обидва з металів **A** та **B** відносяться до однієї групи розширеного варіанту таблиці Менделєєва, масові частки цих металів в їх оксидах становлять 88,82 % та 93,09 % відповідно.

9.5.1. Визначте, з яких металів (**A** та **B**) складається українська монета. Відповідь підтвердьте розрахунком.

Нехай формула невідомих оксидів A_2O_n та B_2O_n . Тоді вирази для масових часток металів у цих оксидах виглядають:

$$w(A) = \frac{2M_A}{2M_A + 16n} = 0,8882 \text{ або } M_A = 63,55n$$

$$\text{при } n = 1 \rightarrow M_A = 63,55, \mathbf{A} - \text{Купрум (Cu)}$$

$$w(B) = \frac{2M_B}{2M_B + 16n} = 0,9309 \text{ або } M_B = 107,77n$$

$$\text{при } n = 1 \rightarrow M_B = 107,77, \mathbf{B} - \text{Срібло (Ag)}$$

Відомо також, що Аргентум та Купрум відносять до 11 групи довгої періодичної системи, до якої входять метали, з яких виготовляють монети.

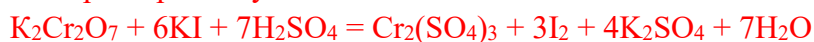
Для визначення вмісту металів **A** та **B** монету (маса складає 31,1 г) повністю розчинили у гарячій концентрованій нітратній кислоті, а отриманий розчин перенесли у колбу місткістю 500,0 мл (**Розчин 1**). 100,0 мл розчину 1 перенесли у колбу місткістю 250,0 мл і довели до мітки (**Розчин 2**).

В якості аналітичного дослідження були обрані методики титрування, описані нижче. Перед початком титрування, було приготовлено два стандартні розчини – $Na_2S_2O_3$ та $NaCl$. Відомо, що на титрування йоду, який виділяється в результаті взаємодії 112,90 мг $K_2Cr_2O_7$ з надлишком KI у кислому середовищі, необхідно 15,35 мл приготовленого розчину $Na_2S_2O_3$, а для того, щоб відтитрувати 10 мл стандартного розчину $NaCl$ необхідно 15,95 мл 0,05 М розчину $AgNO_3$.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

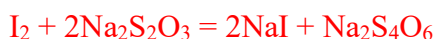
9.5.2. Напишіть рівняння реакцій, що проходять під час визначення концентрації стандартних розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та NaCl та розрахуйте ці концентрації.

Визначення концентрації розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



$$v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 3,84 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

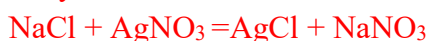
$$v(\text{I}_2) = 3 \cdot v(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,152 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$



$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 \cdot v(\text{I}_2) = 2,304 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,304 \cdot 10^{-3}/0,01535 = \mathbf{0,15 \text{ M}}$$

Визначення концентрації розчину NaCl :



$$v(\text{NaCl}) = v(\text{AgNO}_3) = c \cdot V = 0,05 \cdot 0,01595 = 7,975 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$c(\text{NaCl}) = v(\text{NaCl})/V(\text{NaCl}) = 7,975 \cdot 10^{-4}/0,01 = \mathbf{0,08 \text{ M}}$$

Далі за допомогою отриманих стандартів проводили титрування вищезгаданих **розчинів 1 та 2** за наступними методиками.

Титрування № 1. До аликвоти **розчину 1** об'ємом 40,00 мл додали реагенти для створення необхідного рН та надлишок розчину KI . Отриману суспензію титрували стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з крохмалем в якості індикатору. Визначення повторили тричі, об'єм титранту склав 18,61, 18,45, 18,53 мл.

Титрування № 2. Перед титруванням у відібраних 100,00 мл **розчину 2** видалили усі NO_3^- групи за допомогою іонного обміну. Після цього до аликвоти 10 мл отриманого розчину додали кілька крапель індикатору хромату калію (K_2CrO_4). Розчин став жовтим через утворення осаду **X**. Отриманий розчин відтитрували стандартним розчином NaCl . На титрування витратили 26,57, 26,61, 26,65 мл розчину.

9.5.3. Запишіть рівняння усіх згаданих реакції в іонно-молекулярній формі (по 2 рівняння).

Титрування № 1	Титрування № 2
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$ $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$

9.5.4. Розрахуйте масові частки металів **A** та **B** у сплаві. У розрахунках використовуйте середнє значення об'єму титранту.

Визначення масової частки **Cu**:

$$V_{\text{сер}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 18,53 \text{ мл} = 0,01853 \text{ л}$$

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,15 \cdot 0,01853 = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(\text{Cu}^{2+}) = v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Якщо у аликвоті 40 мл знаходиться $2,78 \cdot 10^{-3}$ моль Cu^{2+} , то у 100 мл розчину 1 - $6,95 \cdot 10^{-3}$ моль, а у 500 мл початкового розчину 1 - $3,475 \cdot 10^{-2}$ моль. Маса **Cu** складає 2,208 г.

$$w(\text{Cu}) = \frac{2,208}{31,1} \cdot 100\% = 7,10 \%$$

Визначення масової частки **Ag**:

$$V_{\text{сер}}(\text{NaCl}) = 26,61 \text{ мл} = 0,02661 \text{ л}$$

$$v(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) = 0,08 \cdot 0,02661 = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(\text{Ag}^+) = v(\text{NaCl}) = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Якщо у аліквоті 10 мл знаходиться $2,13 \cdot 10^{-3}$ моль Ag^+ , то у 100 мл розчину 2 - $2,13 \cdot 10^{-2}$ моль, а у 250 мл розчину 2 - $5,325 \cdot 10^{-2}$ моль, у 500 мл початкового розчину 1 - $0,26626$ моль. Маса Ag складає 28,694 г.

$$w(\text{Ag}) = \frac{28,694}{31,1} \cdot 100\% = 92,26 \%$$

9.5.5. Поясніть, навіщо перед титруванням № 2 в розчині прибрати всі нітрат йони?

Якщо зразок також містить іони нітрату (як й титрант), то вони реагуватимуть з іонами срібла з утворенням нітрату срібла. Це зменшує кількість іонів срібла, доступних для реакції з іонами хлориду, що призводить до меншої кількості осаду AgCl та меншої інтенсивності кольору.

9.5.6. Як називається метод визначення металу В описаний у методиці?

Метод визначення іонів Ag^+ у такий спосіб має назву **метод Мора**.

Завдання 9.6. (Автор: Іваниця Микита)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	9.6.1	9.6.2	9.6.3	9.6.4	9.6.5	9.6.6	9.6.7	9.6.8	9.6.9	9.6.10	Сума
Максимум	2	1,4	0,8	0,7	0,6	1,2	0,6	1,4	0,7	0,6	10

1 г металу X розчинили у концентрованій сірчаній кислоті, при цьому виділився газ з різким запахом А. Отриману суміш розвели водою, а потім упарили з утворенням кристалів В блакитного кольору масою 3,929 г. При нагріванні кристалів В у тиглі утворюється речовина С білого кольору масою 2,511 г. Якщо речовину С розчинити у воді, додати NaCl і NaOH та продути через розчин надлишок А, то утвориться 1,558 г осаду білого кольору D, який зеленіє на повітрі. При заміні NaCl на NaBr можна одержати речовину Е, а з KI С реагує навіть за відсутності газу А, з утворенням осаду молочного кольору F і речовини G, яка забарвлює суспензію в рожевий колір. Розчин речовини С також взаємодіє і з NaCN , що призводить до утворення 1,409 г осаду H і виділення газу J.

9.6.1. Розшифруйте метал X і речовини А-Ж.

X	A	B	C	D
Cu	SO_2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuSO_4	CuCl
E	F	G	H	J
CuBr	CuI	I_2	CuCN	$(\text{CN})_2$

9.6.2. Напишіть рівняння реакцій (7 штук).

Сполуки D, E, F, H широко використовуються в органічному синтезі як каталізатори. Проте для вибору, яку саме речовину використовувати, необхідно визначити, яка сполука має вищу каталітичну активність в реакції. За IUPAC, каталітична активність – це збільшення швидкості хімічної реакції у присутності каталізатору. Проте для визначення цього параметру потрібно

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії

IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

проводити кінетичні дослідження, які займають багато часу і не завжди є доцільними. Тому для порівняння каталітично-активних сполук використовують вихід реакції, TON (turnover number, «кількість обертів») і TOF (turnover frequency, "частота обертів"), які розраховуються за формулами:

$$\text{TON} = \frac{\text{кількість одержаного продукту}}{\text{кількість каталізатору}}; \text{TOF} = \frac{\text{кількість одержаного продукту}}{\text{кількість каталізатору} \times \text{час реакції}}$$

$\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$
$2 \text{CuSO}_4 + 4 \text{NaOH} + 2 \text{NaCl} + \text{SO}_2 - 2\text{CuCl} + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$2 \text{CuSO}_4 + 4 \text{NaOH} + 2 \text{NaBr} + \text{SO}_2 - 2\text{CuBr} + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuSO}_4 + 4 \text{KI} - 2 \text{CuI} + \text{I}_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$
$\text{CuSO}_4 + 4 \text{NaCN} - 2 \text{CuCN} + (\text{CN})_2 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$

9.6.3. Наведіть визначення що таке каталізатор.

Каталізатор – речовина, що збільшує швидкість реакції, і залишається якісно та кількісно незмінною після її завершення.

9.6.4. При збільшенні кількості каталізатору в реакційній суміші в 2 рази чи обов'язково збільшиться швидкість реакції в 2 рази?

Ні, часто збільшення кількості каталізатору не призводить до кратного збільшення швидкості реакції внаслідок побічних процесів, таких як розклад і дезактивація каталізатору

9.6.5. Яка розмірність кожної з запропонованих порівняльних величин (вихід реакції, TON та TOF)?

%, безрозмірна, час^{-1}

9.6.6. Які недоліки є у кожної з наведених порівняльних характеристик?

Порівняння каталізаторів по виходу реакції не враховує співвідношення каталізатор/реагенти і час, який був витрачений на проведення реакції; TON враховує співвідношення каталізатор/реагенти, але не враховує час проведення реакції; TOF враховує співвідношення каталізатор/реагенти, але швидкість реакції здебільшого залежить від часу нелінійно, на відміну від TOF.

9.6.7. Чи є запропоновані порівняльні величини характеристикою каталізатору, яка не змінюється від умов?

Ні, вони лімітуються співвідношенням каталізатор/реагенти і часом реакції, а також не враховують температуру, тиск тощо

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Для певної реакції $Y \rightarrow Z$ спробували підібрати найбільш оптимальні умови, що наведені в Таблиці 1.

Каталізатор	Кількість каталізатору відносно реагенту (%)	Час реакції (год)	Вихід реакції (%)	TON	TOF (год ⁻¹)
D	5	18	72	14,4	0,8
E	5	18	82	16,4	0.911
F	5	18	87	17,4	0.967
H	5	18	56	11,2	0,622
D	10	18	91	9,1	0,506
F	2,5	18	72	28,8	1,6
F	5	24	89	17,8	0,742

9.6.8. Доповніть таблицю значеннями TON і TOF.

9.6.9. На основі даних з Таблиці 1, **вказіть**, яка з наведених сполук має найбільшу каталітичну активність в даній реакції і **аргументуйте**, чому.

Речовина F, оскільки для неї наявні найбільші значення TON і TOF в таблиці

Після звершення реакції для відділення каталізатору (наприклад, сполуки **D**) від органічних сполук реакційну суміш промивають водним розчином амоніаку, при цьому змив має синє забарвлення.

9.6.10. Наведіть рівняння реакцій (2 штуки), що відбуваються.

$$\text{CuCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Cl}^-$$
$$4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Cl}^- + 8 \text{NH}_3 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{Cl}^- + 4 \text{OH}^-$$
Саме $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ зумовлює появу синього забарвлення.

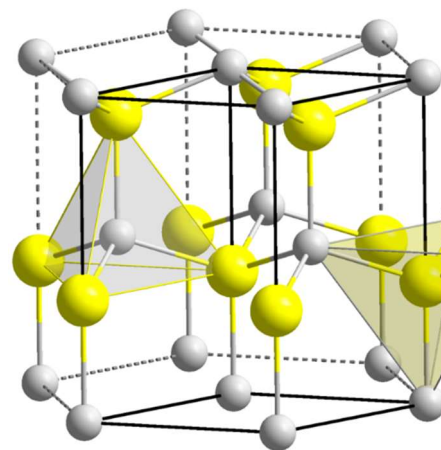
10 клас

Завдання 10.1 (Автор: Гавриленко Костянтин) – 10 балів

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.1.1	10.1.2	10.1.3	10.1.4	10.1.5	10.1.6	10.1.7	10.1.8	10.1.9	Сума
Максимум	0,5	0,5	1	2,4	2,8	0,5	0,5	0,8	1	10

Метал **A** широко використовується в сучасній металургії, ядерній енергетиці, аерокосмічній та напівпровідниковій галузях. В твердому стані **A** та його оксид мають гексагональну кристалічну ґратку (фрагмент ґратки оксиду зображено на рисунку).



10.1.1. Визначте кількість структурних одиниць оксиду **A** в елементарній комірці.

2

10.1.2. Параметри елементарної комірки оксиду **A**: $a = 0,2698$ нм та $c = 0,4378$ нм. Розрахуйте її об'єм (для довідки: площа правильного шестикутника $S = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$, де a – довжина його сторони).

$$V_{\text{ком}} = 1/3 \cdot S_6 \cdot h = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0,0276 \text{ нм}^3$$

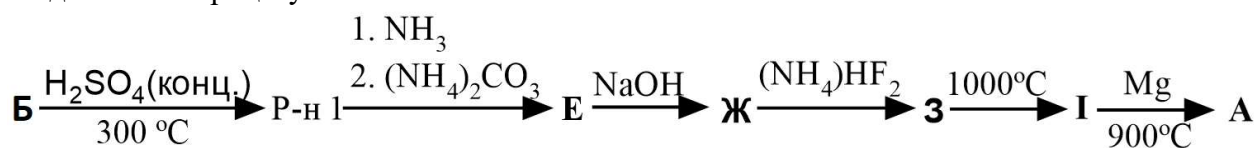
$$V_{\text{ком}} = \text{ нм}^3$$

10.1.3. Розрахуйте молярну масу оксиду **A** та визначіть цей елемент, якщо густина оксиду складає $3,01 \text{ г/см}^3$.

$$M = \frac{\rho V_{\text{ком}} N_A}{n}, \text{ де } n \text{ – число формульних одиниць в елементарній комірці.}$$

$$M = 25,00 \text{ г/моль, A – берилій Be.}$$

Одним з небагатьох промислово значущих мінералів **A** є сполука **B** – алюмосилікат. На схемі зображено одним з промислових методів отримання **A** з цього мінералу, а нижче наведено опис процесу:



Сполуку **B** (вміст **A** складає 5,029 мас. %) розмелюють та обробляють концентрованою сірчаною кислотою за температури 300°C . Отриманий плав обробляють водою, розчин відфільтровують від нерозчинної речовини, яка після прожарювання утворює оксид **B**. Відфільтрований розчин нейтралізують та додають надлишок водного розчину карбонату амонію. При цьому в осад випадає сполука **Г**, яка при прожарюванні утворює оксид **Д**. Розчин, який залишається після осадження **Г**, містить **A** у формі карбонатного комплексу **Е** (містить

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

14,55 мас.% Карбону). Його розкладають, додаючи відповідну кількість NaOH, що веде до осадження гідроксиду **Ж**, який після відділення й промивання вводять в реакцію з гідрофторидом амонію (NH₄)HF₂. При цьому утворюється комплексна сполука **З** (вміст Фтору 62,75 мас.%). Нагрівання **З** при 1000 °С веде до утворення бінарної речовини **І**, яка при металотермічному відновленні за допомогою магнію утворює **А**. З 10,00 г **Б** можна отримати 6,707 г та 2,902 г речовин **В** та **Г**, відповідно.

10.1.4. Визначте зашифровані речовини.

А – Be	Б – Be₃Al₂Si₆O₁₈	В – SiO₂	Г – Al(OH)₃	Д – Al₂O₃
Е – (NH₄)₂[Be(CO₃)₂]	Ж – Be(OH)₂	З – (NH₄)₂[BeF₄]	І – BeF₂	

10.1.5. Запишіть рівняння реакцій, згаданих вище.

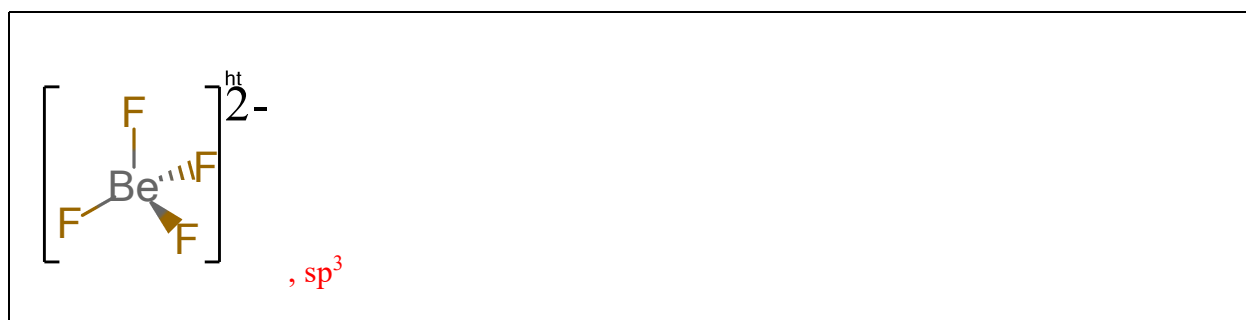
$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{BeSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$
$\text{BeSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = (\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2] + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2] + 4\text{NaOH} = \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] = \text{BeF}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HF}$
$\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{MgF}_2 + \text{Be}$

10.1.6. Чому при розкладі комплексу Е неможна використовувати надлишок луку? Відповідь проілюструйте рівнянням відповідної реакції.

Гідроксид берилію амфотерний:



10.1.7. Наведіть структуру аніону комплексу З та вкажіть гібридизацію центрального атому.



10.1.8. Де застосовуються побічні сполуки В та Д (по два для кожної).

В:

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

1. **Виробництво скла.**

2. **Ізолятор у мікроелектроніці.**

Д:

1. **Виробництво алюмінію.**

2. **Виробництво кераміки.**

10.1.9. Зазвичай мінерал **Б** містить також домішки заліза. **На якій стадії** виробництва **А** відбувається відділення цих домішок? Наведіть **іонне рівняння** відповідної реакції.

На стадії взаємодії з карбонатом амонію:



Будь-яке рівняння оцінюється в повний бал

Завдання 10.2 Крейдяні бурульки, (Автор: Анохін Дмитро)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.2.1	10.2.2	10.2.3	10.2.4	10.2.5	10.2.6	10.2.7	10.2.8	10.2.9	10.2.10	10.2.11	10.2.12	Сума
Максимум	1	1	0,5	0,5	0,5	1	1	1,5	0,5	1	0,5	1	10

Сталактити та сталагміти — це дивні нарости на стелях та дні печер. Їхня довжина може досягати декількох метрів. Їхній ріст відбувається наступним чином: вода, що просочується у печери, вимиває карбонат кальцію. За певних умов, розчинений карбонат кальцію відкладається на стелі або на підлозі печери. На цих зародках кристалізуються нові порції карбонату кальцію і, таким чином, кристал росте.



10.2.1. Які чинники впливають на розчинність CaCO_3 у воді?

- а) Температура.
- б) Освітлення.
- в) рН розчину.
- г) Жорсткість води з якої відбувається осадження.
- д) Зовнішній тиск.

(а), (в), (г)

10.2.2. Розрахуйте об'єм води (л), який необхідний для розчинення 1,00 кг CaCO_3 ($\lg K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = -8,52$; зміною об'єму при розчиненні та гідролізом карбонату знехтуйте).

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2; s = (K_s)^{1/2} = 5,50 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ г/моль}; n(\text{CaCO}_3) = 1000/100,09 = 9,99 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = n/s = 181800 \text{ л}$$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

У повітрі міститься діоксид вуглецю, вміст якого є основним фактором росту сталактитів. Об'ємна частка CO_2 у повітрі складає 0,04 об. %.

10.2.3. Запишіть рівняння реакції розчинення CaCO_3 у воді з участю CO_2 в іонній формі.



10.2.4. Як повинен змінитися парціальний тиск CO_2 , щоб з розчину CaCO_3 почався ріст сталактиту? Відповідь поясніть.

Згідно з правилом Ле-Шательє для зміщення рівноваги у бік утворення $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ парціальний тиск CO_2 має зменшуватись.

10.2.5. Покажіть, що для розчину з п.3: $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$.

Баланс за зарядом:



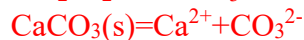
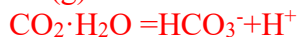
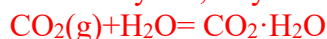
Ми очіуємо рН порядку рКа1, тому $[\text{Ca}^{2+}] \gg [\text{H}^+]$. (зі шкільного експерименту ми знаємо що розчинність зростає та буде вище ніж у п.2)

Крім цього за таких рН $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$

Отримуємо $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$

10.2.6. Розрахуйте, як і в скільки разів зміниться розчинність карбонату кальцію при тиску повітря 1,00 атм, з урахуванням вмісту CO_2 , в порівнянні з п.1. ($pK_{a1}(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 6,35$; $pK_{a2}(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 10,33$; $K_p(\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,0331$ моль/(л·атм)).

Рівняння рівноважної реакції, що записане у п.3, є сумою наступних рівноваг:



Константа сумарної рівноваги — добуток констант вищенаведених рівноваг:

$$K = 0.0331 \cdot 10^{(-6.35 - 8.52 + 10.33)} = 9.546 \cdot 10^{-7}$$

$$s = [\text{Ca}^{2+}]; [\text{HCO}_3^-] = 2s$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 0.0004 = 0.0004 \text{ атм}$$

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{p(\text{CO}_2)} = \frac{4x^3}{0.0004} = 9.546 \cdot 10^{-7}$$

$$x = 4,57 \cdot 10^{-4}$$

$$s = 4,57 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$s/(s_{\text{п.1}}) = 4,57 \cdot 10^{-4} / 5,495 \cdot 10^{-5} = 8,3.$$

Розчинність збільшиться у 8,3 рази.

Газована вода містить вуглекислий газ у відносно великій кількості. Її виробляють, пропускаючи вуглекислий газ під високим тиском через воду.

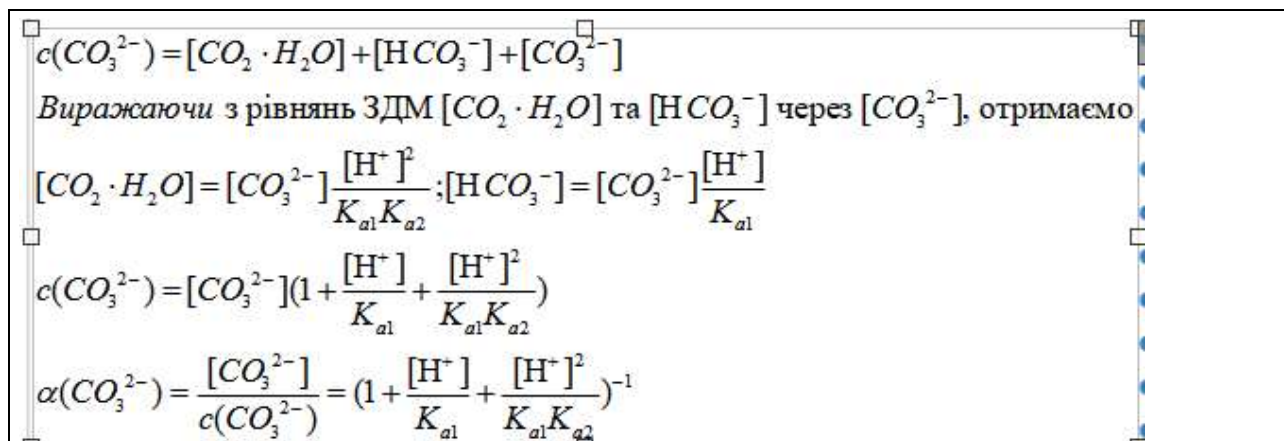
10.2.7. Який тиск CO_2 потрібний, щоб розчинність CaCO_3 у воді складала 0,01 моль/л?

$$s = 0.01 \text{ mol/l}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{4x^3}{K} = 4.19 \text{ атм}$$

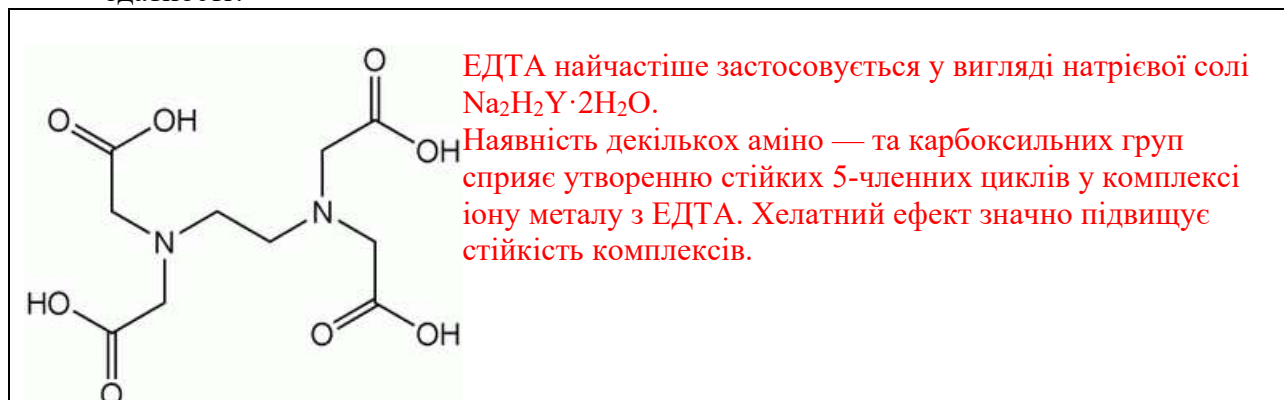
10.2.8. Виведіть залежність мольної частки CO_3^{2-} від рН розчину.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії



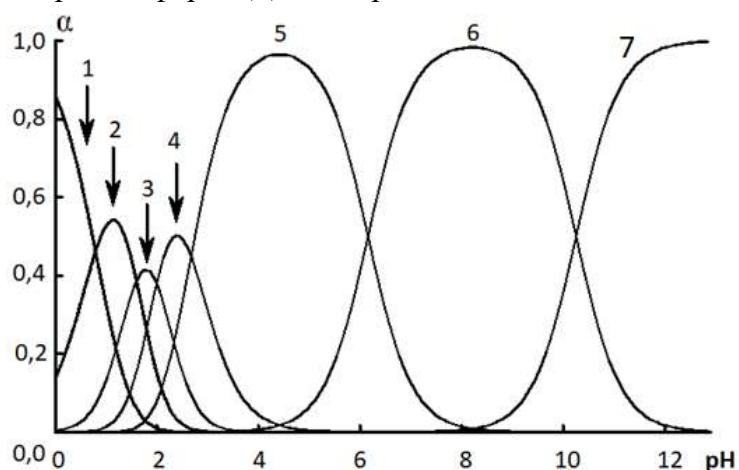
Ще один спосіб розчинити карбонат кальцію, який застосовується для видалення накипу, це використання комплексонів, зокрема ЕДТА (H_4Y).

10.2.9. Наведіть структурну формулу ЕДТА. У якій формі частіше за все ця сполука застосовується? Яка особливість її будови обумовлює її сильні комплексоутворюючі здатності?



Нижче зображено залежність концентрації різних форм ЕДТА від рН:

Співвіднесіть цифри на рисунку з тими чи іншими формами ЕДТА в розчині (використовуйте позначення, похідні від нейтральної форми « H_4Y »).



1	2	3	4	5	6	7
H_6Y^{2+}	H_5Y^+	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}

10.2.10. Яка з форм має найбільшу концентрацію за рН = 2,5?

H_3Y^-

**LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії**

10.2.11. Оцініть, за якого рН концентрації форм 5 та 2 є рівними?

~2

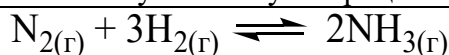
Завдання 10.3 Добре забудьте старе? 😊 (Автор: Коломієць Олександр)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.3.1	10.3.2	10.3.3	10.3.4	10.3.5	10.3.6	10.3.7	10.3.8	10.3.9	10.3.10	10.3.11	Сума
Максимум	0,25	0,25	1,75	1,5	1	2	0,25	1	1	0,5	0,5	10

Для реакції синтезу амоніаку (процесу Габера) було змішано азот та водень. Початковий тиск N_2 дорівнює 2 бар, а тиск H_2 - 1 бар.

10.3.1. Запишіть рівняння синтезу амоніаку за процесом Габера.



10.3.2. Запишіть вираз для константи рівноваги K_p синтезу амоніаку в процесі Габера.

$$K_p = \frac{p(NH_3)^2}{p(N_2)p(H_2)^3}$$

10.3.3. Розрахуйте константу рівноваги для даної реакції (K_p) при 298K, за умови що у рівновазі загальний тиск дорівнює 2,34 бар, а система знаходиться при сталому об'ємі.

Виходячи зі стехіометричних коефіцієнтів для наведеної реакції та умов рівноваги, можна записати наступний вираз для K_p

$$K_p = \frac{(2x)^2}{(p^0(N_2) - x)(p^0(H_2) - 3x)^3}$$

де $2x = p(NH_3)$

Для знаходження константи необхідно знати рівноважний тиск амоніаку. Загальний тиск за умов рівноваги дорівнює сумі усіх рівноважних тисків в системі. Тобто вираз $P_{\text{заг}} = 2x + (p^0(N_2) - x) + (p^0(H_2) - 3x)$ можна використати для знаходження рівноважного тиску амоніаку. Так, $x = \frac{p^0(N_2) + p^0(H_2) - P_{\text{заг}}}{2} = 0,33$ бар. Знайшовши x , підставляємо у вираз до константи та знаходимо її.

$$K_p = 2,6 * 10^5 \text{ бар}^{-2} \text{ (} 2,6 * 10^5 \text{ Па)}$$

10.3.4. Розрахуйте K_c та K_x для вищезазначеної реакції.

Виходячи з рівняння $pV = nRT, C = p/RT$. Підставляючи це у вираз для K_c , ми отримаємо наступне:

$$K_c = K_p \times (RT)^2 = 159,6 \text{ (моль/м}^3\text{)}^{-2}$$

Тоді як для визначення K_x необхідно використати зв'язок тиску з мольною долею $p_i = P_{\text{заг}} \times \chi_i$

$$K_x = K_p \times (P_{\text{заг}})^2 = 14,2 * 10^5$$

10.3.5. Розрахуйте значення вільної енергії Гіббса (ΔG°) при 298K?

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K$$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

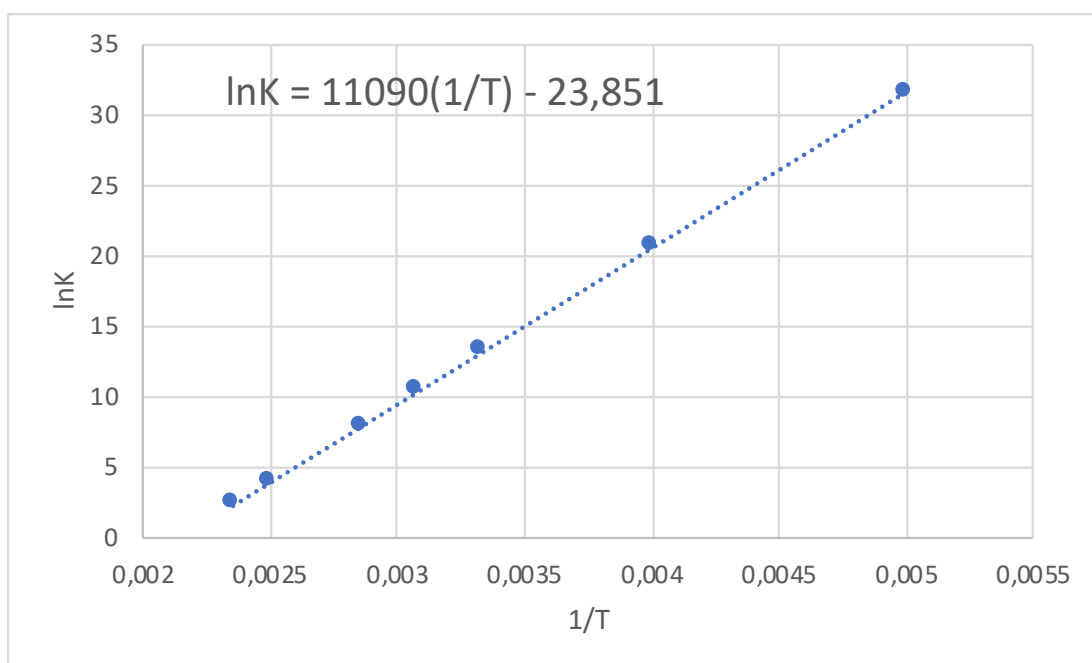
Так як константа в даному виразі повинна бути безрозмірною, то необхідно K_p поділити на стандартний тиск. Але через те, що стандартний тиск дорівнює 1 бар, тоді $\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p = -30,9$ кДж/моль

Вважайте, що цей процес проводили ізотермічно. Експериментально були виміряні константи рівноваги для певних температур.

$T, ^\circ C$	200	250	300	325	350	400	425
$\ln K$	-0,4	-2,64	-4,5	-5,31	-6,05	-7,37	-7,96

10.3.6. Визначте графічним способом ΔH^0 та ΔS^0 виходячи з наведених вище даних.

Необхідно побудувати графік $\ln K$ від $1/T$, адже $G_{298}^0 = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$. Виходячи з цього виразу $\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$. Побудувавши залежність в координатах $\ln K$ ($1/T$), ми отримаємо пряму, яка описується ізотермою Вант-Гоффа.



$$\Delta H = 11090 * (-1) * 8,314 = -92,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta S = -23,851 * 8,314 = -198,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль K}}$$

10.3.7. Процес Габера екзо- чи ендо- термічний? Відповідь аргументуйте.

Процес екзотермічний (див. Графік або значення ентальпії).

10.3.8. Як саме зміниться вихід амоніаку даної реакції («+» збільшиться, «-» зменшиться, «0» залишиться незмінним) якщо:

А) Додати Аргон (Ar) в систему?	+
Б) Збільшити температуру?	-
В) Додати в систему Азот (N ₂)?	+
Г) Зменшити об'єм системи вдвічі?	+

А тепер уявіть, що процес проводять при сталому тиску. Для процесу Габера відомо наступне:

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Сполука	C_p (Дж моль ⁻¹ K ⁻¹)
N _{2(г)}	29,12
H _{2(г)}	28,82
NH _{3(г)}	35,06

10.3.9. Розрахуйте зміну значення ΔH^o синтезу амоніаку для температури 250 °C, якщо залежність ентальпії від температури описується рівнянням $\Delta H_{T2}^o = \Delta H_{T1}^o + \Delta C_p \Delta T$.

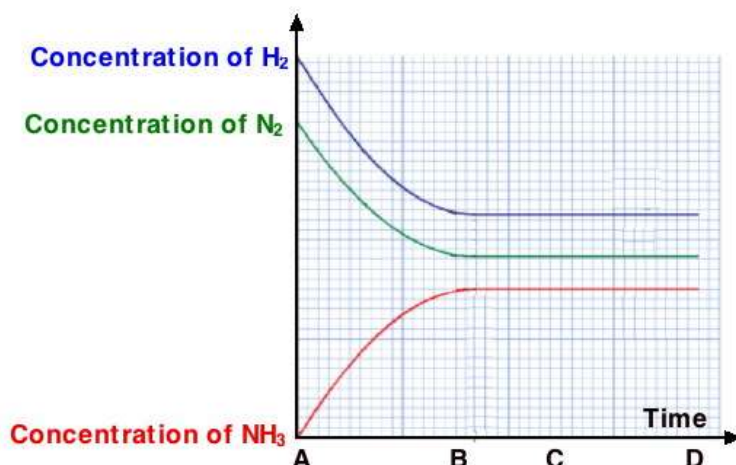
$$\Delta H_{523}^o = \Delta H_{298}^o + (2 * 35,06 - 3 * 28,82 - 29,12) * (523 - 298) = -102,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Рівняння Кірхгофа

10.3.10. Як зміниться рівняння зазначене у пункті 7, якщо процес буде відбуватися при сталому об'ємі?

$$\Delta U_{T2}^o = \Delta U_{T1}^o + \Delta C_v \Delta T$$

10.3.11. Наведеному графіку зображено залежність концентрації реагуючих речовин від часу. Позначте, в якій саме точці (А,В,С або D) система досягла рівноваги і поясніть свою відповідь.



У точці В, адже після не спостерігається змін в концентраціях реагентів та продукту реакції.

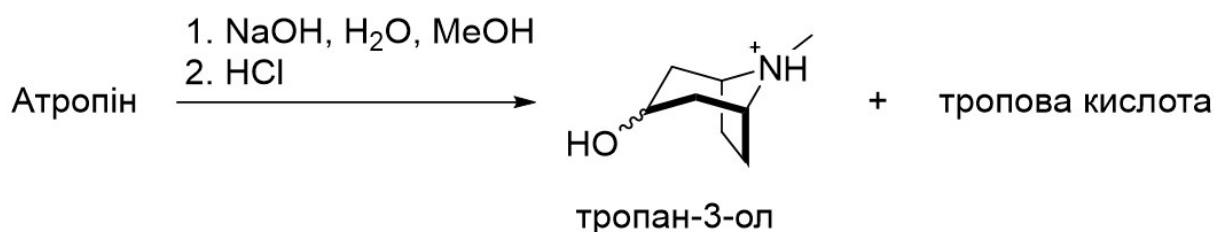
Завдання 10.4 Атропін (Автор: Мельніков Костянтин)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

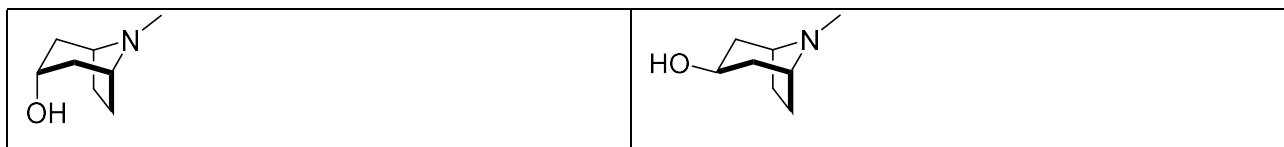
Питання	10.4.1	10.4.2	10.4.3	10.4.4	10.4.5	10.4.6	10.4.7	Сума
Максимум	0,5	0,5	4	1	0,5	3	0,5	10

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Атропін (лат. Atropinum) — алкалоїд, блокатор М-холінорецепторів, алкалоїд беладони, блекоти, дурману та деяких інших рослин родини пасльонових. Атропін використовують для лікування певних типів отруєнь нервово-паралітичними речовинами, зокрема зарином, зоманом та ін. Атропін – естер тропової кислоти та тропан-3-олу.



10.4.1. Намалюйте стереоізомери тропан-3-олу.



10.4.2. Розрахуйте молекулярну масу тропової кислоти, якщо відомо, що для гідролізу 1,00 г атропіну необхідно 0,138 г NaOH.

$n(\text{атропіну}) = n(\text{NaOH})$
Нехай $M(\text{тропової кислоти}) = x$.
Тоді $M(\text{атропіну}) = M(\text{тропової кислоти}) + M(\text{тропан-3-олу}) - M(\text{H}_2\text{O})$

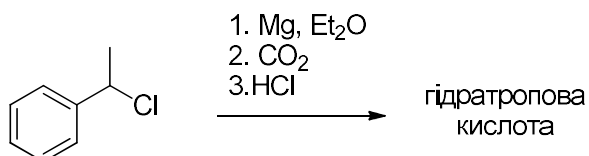
$$\frac{0,1384}{40} = \frac{1}{x+141-18}, \text{ звідки}$$

$$M = 166 \text{ г/моль}$$

Тропова кислота здатна окиснюватись реагентом Джонса ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) та гарячим розчином KMnO_4 . При чому, в останньому випадку утворюється сполука з брутто-формулою $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Тропову кислоту піддали наступним перетворенням:

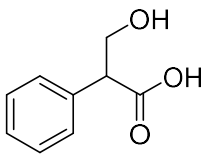
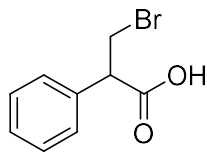
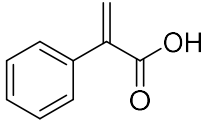
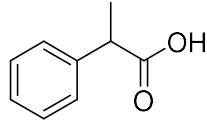
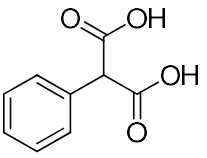
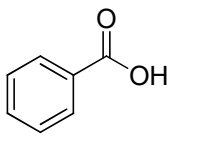
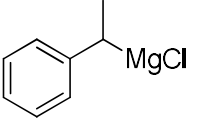
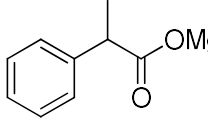


Гідратропову кислоту можна синтезувати за допомогою реакції Гріньяра з (1-хлороетил)бензену за наведеною нижче схемою. Дане перетворення відбувається через дві проміжні сполуки **I1** та **I2**.

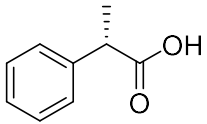
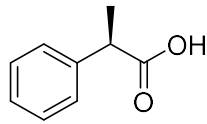


10.4.3. Розшифруйте усі сполуки.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Тропова кислота: 	Сполука А: 
Атропова кислота: 	Гідратропова кислота: 
Продукт окиснення тропової кислоти реагентом Джонса: 	Продукт окиснення тропової кислоти KMnO4: 
I1 	I2 

10.4.4. Намалюйте енантіомери гідратропової кислоти та **назвіть** їх за RS-номенклатурою.

 (S)-ізомер	 (R)-ізомер
---------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------

10.4.5. Скільки стереоізомерів має атропін?

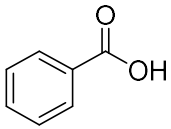
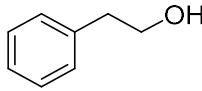
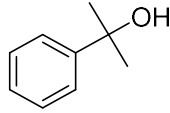
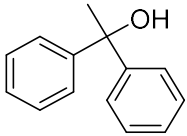
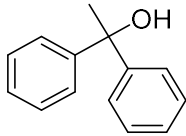
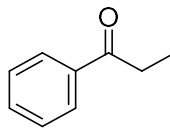
4

10.4.6. Наведіть продукти реакції PhMgBr (де Ph - феніл) з наступними речовинами:

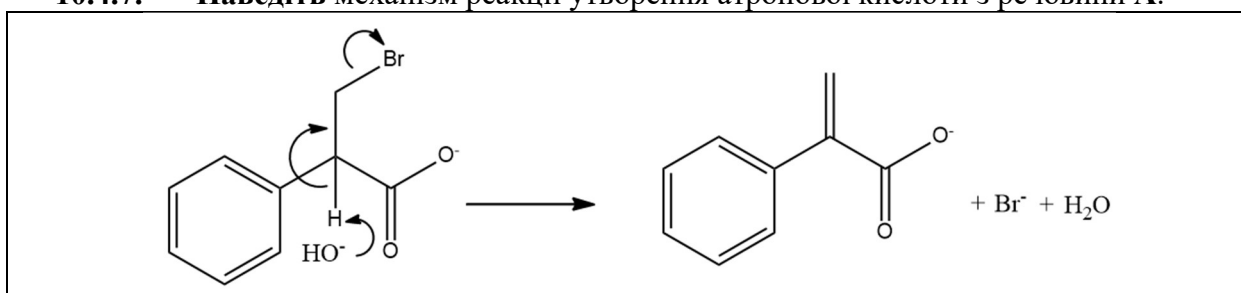
- А) CO₂
- Б) етиленоксид;
- В) диметилкетон;
- Г) фенілметилкетон;
- Д) етилацетат;

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Е) нітрил пропіонової кислоти.

<p>А</p> 	<p>Б</p> 	<p>В</p> 
<p>Г</p> 	<p>Д</p> 	<p>Е</p> 

10.4.7. Наведіть механізм реакції утворення атропової кислоти з речовини А.



Завдання 10.5 Все навпаки (Автор: Волочнюк Дмитро)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.5.1	10.5.2	10.5.3	10.5.4	10.5.5	10.5.6	10.5.7	Сума
Максимум	1	4,5	2,5	0,25	0,5	0,75	0,5	10

Метаболізм – це сукупність хімічних перетворень, що протікають в живих організмах для синтезу макромолекул, генерування енергії, гасіння реакційних сполук, детоксифікації отрут тощо. Живі організми шляхом еволюції набули здатності проводити тисячі різних хімічних перетворень одночасно. Проте ці перетворення завжди каталізуються ензимами – білками-каталізаторами. Метаболізм поділяється на 2 групи реакцій:

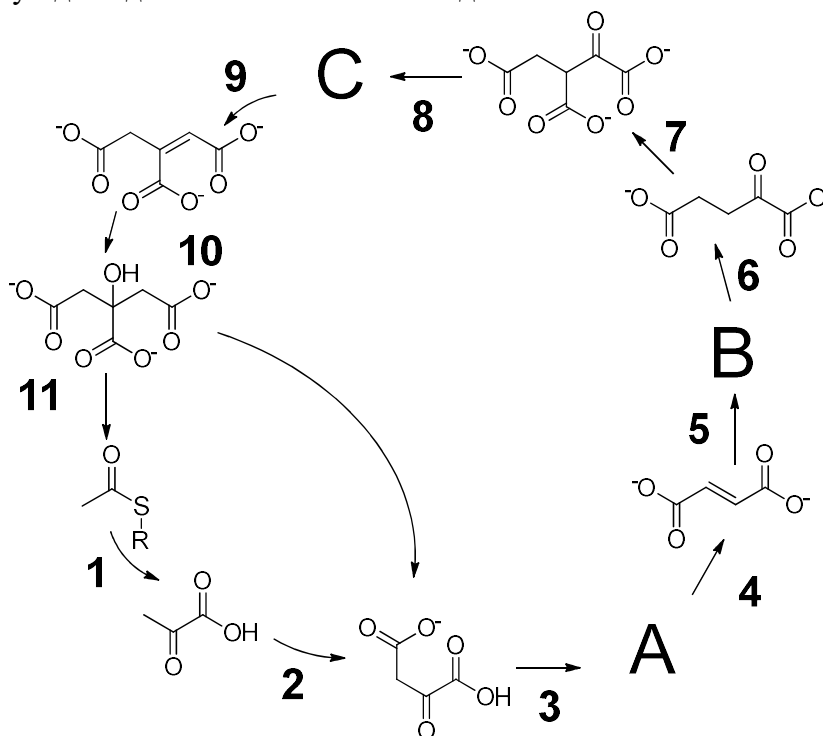
- Катаболічні, що зменшують складність молекули (наприклад гідроліз амідів).
- Анаболічні, що збільшують складність молекул.

10.5.1. Вкажіть, які реакції, катаболічні чи анаболічні, генерують енергію в клітинних процесах, виходячи з понять про ентропію реакції.

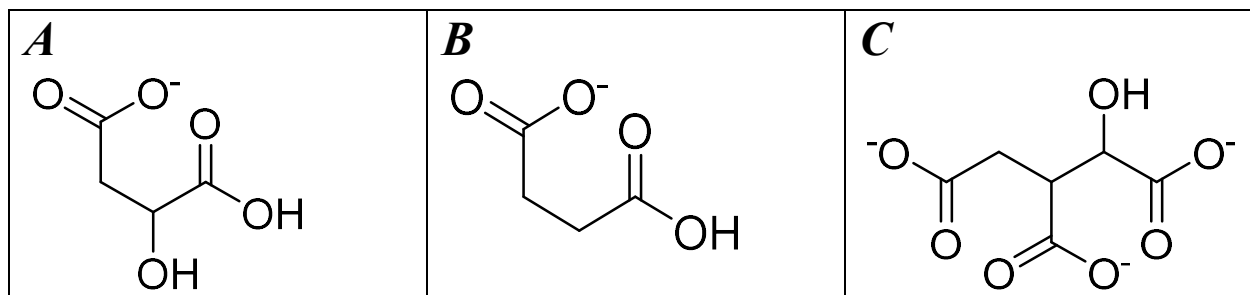
Катаболічні

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Ензими не могли існувати з ранніх часів зародження життя, оскільки вони є досить складними молекулами, тому дослідники намагаються відповісти на запитання про можливість самовиникнення метаболічних циклів – комплексів реакцій, що генерують енергію, споживаючи низькомолекулярні сполуки без участі в них ензимів. Нещодавно, в 2020 році французьким вченим вдалося отримати безензиматичний метаболічний цикл, який включає 11 основних перетворень як зображено на рисунку. Цей цикл «починається» з тиоестеру **1** та після низки перетворень утворює речовину **A**, що вступає в зворотну реакцію **4**. Для збільшення ланцюга в реакціях **2**, **6**, **7** до молекули приєднується CO_2 (реакція карбоксилювання).



10.5.2. Намалуйте структури сполук **A**, **B** і **C**.



10.5.3. Співвіднесіть кожен крок реакції з загальним описом механізму.

Відновлення	Приєднання CO_2 без зміни ступеню окиснення	Приєднання CO_2 зі зміною ступеню окиснення	Дегідратація	Гідратація
3, 5, 8	2, 7	1, 6	4, 9	10

Цей цикл не може відбуватися без додавання металів як реагентів або каталізаторів. Так, для існування цього циклу необхідне додавання металічного заліза в хлоридній кислоті. Додавання цієї суміші на одній зі стадій циклу (**1**, **2** або **3**) запустило його, включно до формування сполуки **C**.

10.5.4. Яка зі стадій **1**, **2**, або **3**, має включати Fe/HCl як реагент? Відповідь аргументуйте.

3

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

10.5.5. Які ще стадії циклу можуть відбуватися при додаванні суміші Fe/HCl? Відповідь аргументуйте.

5, 8

Окрім суміші Fe/HCl, дослідники використовували суміш Zn^{2+} з Cr^{3+} для каталізу певних зворотних стадій циклу. В кінцевій суміші зміни ступеня окиснення хрому не було відмічено.

10.5.6. Які стадії стають можливими завдяки суміші іонів цинку та хрому? Відповідь аргументуйте.

4, 9, 10

10.5.7. Якщо подібна система і могла б існувати в клітинному організмі, то вона на один цикл затрачувала б дві молекули АТФ, через те, що дві стадії в циклі не є вигідними за енергією Гіббса. Які ці стадії? Відповідь аргументуйте.

1, 6

Завдання 10.6 Ще зелений хімік 😊, (Автор: Іваниця Микита)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	10.6.1	10.6.2	10.6.3	10.6.4	10.6.5	10.6.6	10.6.7	Сума
Максимум	3,5	1,2	1,2	1	0,5	0,6	2	10

Юний хімік дуже хотів отримати неорганічну сполуку зеленого кольору. Проте солей нікелю чи хрому в нього не було, тому учень вирішив піти власним шляхом! В хімічному кабінеті йому вдалось знайти кристали колір дуже доступної речовини **A** чорно-фіолетового кольору, яка при розчиненні у воді навіть у малих концентраціях дає розчин фіолетового кольору. До складу **A** входить перехідний елемент **X**, для якого характерні сполуки в різних ступенях окиснення, а сама речовина **A** є сильним окисником. Наприклад, взаємодія **A** з цукрозою ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в присутності розведеної сірчаної кислоти веде до виділення вуглекислого газу та утворення безбарвного розчину сполуки **B**. Обережне додавання до **A** концентрованої сульфатної кислоти на холоді веде до утворення оксиду **C**, який з цукрозою взаємодіє з вибухом. Продуктами цієї реакції є вуглекислий газ і оксид **D**. **D** також є доступною сполукою елемента **X** і в шкільних дослідах часто використовується як каталізатор розкладу H_2O_2 .

10.6.1. Визначте елемент **X** і формули речовин **A**, **B**, **C**, **D**. Запишіть рівняння реакцій, що описані вище. Біля кожної реакції вказіть, чи є вона окисно-відновною.

X	A	B	C	D
Mn	KMnO₄	MnSO₄	Mn₂O₇	MnO₂
$48 KMnO_4 + 5 C_{12}H_{22}O_{11} + 72 H_2SO_4 = 24 K_2SO_4 + 48 MnSO_4 + 60 CO_2 + 127 H_2O$				
$2KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$				
$C_{12}H_{22}O_{11} + 8 Mn_2O_7 = 16 MnO_2 + 12 CO_2 + 11H_2O$				
$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$				

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії

IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Хімік знайшов в літературі відомості про зелений колір солі **E** (вміст **X** – 27,60 мас.%), яка має подібний до **B** якісний, але відмінний кількісний склад. Для отримання **E** він обережно змішав **A** з концентрованою сірчаною кислотою в тиглі та нагрів спочатку до 70°C. При цьому відбувалося активне виділення кисню, після закінчення якого він нагрів реакційну суміш і витримав певний час при 150-200 °С. Після охолодження й промивання декантацією він відфільтрував зелені кристали **E** та висушив їх у вакуумі. Проте спроба зробити зелений розчин не вдалась: при розчиненні у воді **E** утворюється фіолетово-бурий розчин, який при стоянні знебарвлюється. Як пізніше було знайдено в літературі, це сталося внаслідок диспропорціонування **E** на **B** і **D**.

10.6.2. Визначте сіль E. Запишіть рівняння реакцій, які описані в цьому абзаці.

E – $Mn_2(SO_4)_3$



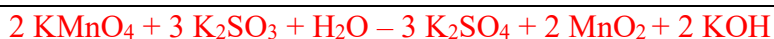
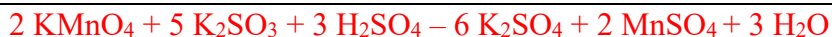
Крім того, юний дослідник вирішив отримати іншу сполуку елементу **X** зеленого кольору – **F**. **F** разом з **D** є продуктами розкладу **A** при нагріванні. Проте значно простіше отримати **F** виявилось шляхом нагрівання **A** в розчині **KOH**, при цьому розчин з фіолетового став зеленим, а при його охолодженні на льодяній бані випали зелені кристали сполуки **F** (вміст **X** – 27,87 мас.%).

10.6.3. Визначте сполуку F. Запишіть рівняння реакцій, які описані в цьому абзаці.

F – K_2MnO_4



10.6.4. Сполука A веде себе дуже по-різному в залежності від рН середовища. Наведіть іонні рівняння реакцій A з K_2SO_3 в присутності H_2SO_4 , **KOH та в нейтральному розчині. Поясніть, чому A по-різному взаємодіє з відновником в цих реакціях?**



Пояснення: Залежно від рН змінюється окисно-відновний потенціал.

10.6.5. Для деяких реакцій хіміку доводилося готувати розведений розчин сульфатної кислоти. Чи є важливим порядок змішування води і кислоти при одержанні розведеного розчину H_2SO_4 ?

Порядок додавання важливий. При доливанні води до кислоти перша невелика кількість води, що потрапить на поверхню H_2SO_4 , може різко нагрітись до кипіння внаслідок високої теплоти гідратації сульфатної кислоти, що призведе до розбризкування концентрованої розчину кислоти. При доливанні кислоти у воду вода відразу в надлишку, і тепло, що виділиться, розподілиться по більшому об'єму розчину.

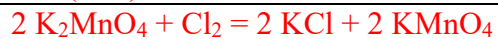
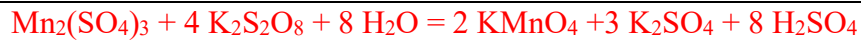
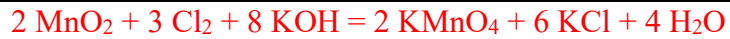
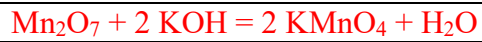
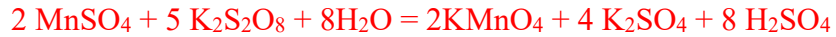
10.6.6. Речовина D часто використовується для демонстрації отримання хлору. Чи можна для цієї задачі використати A? Запишіть відповідні рівняння реакцій, вказавши умови.

Так, можна

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії



10.6.7. За допомогою яких реагентів можна зробити обернені перетворення речовин **B**, **C**, **D**, **E**, **F** назад в **A**? **Запишіть** відповідні рівняння реакцій.



**LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії**

11 клас

Завдання 11.1. Оксиди Карбону (Автор: Григоренко Олександр)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.1.1	11.1.2	11.1.3	11.1.4	11.1.5	11.1.6	11.1.7	Сума
Максимум	2	2	0.9	0.4	1.5	2	1.2	10

Всім відомо, що Карбон утворює два найпоширеніших оксиди – чадний та вуглекислий газ, CO та CO₂. Проте існують оксиди Карбону й більш складної будови. Одержання одного з таких оксидів (**X**, містить 50.0% Карбону) починається тримеризацією газуватого вуглеводню **A** у присутності *p*-толуенсульфонової кислоти, що приводить до утворення речовини **B**. Окиснення **B** азотною кислотою дає кислоту **C**, яка при нагріванні з бензоїлхлоридом зазнає дегідратації та перетворюється на **X**.

Відомо, що густина сполуки **A** за нормальних умов становить 2.41 г/л, спектр ¹³C ЯМР сполуки **A** містить два сигнали при 77.6 та 3.4 м.ч., а речовини **B** та **X** містять однакову кількість атомів Карбону.

11.1.1. За допомогою розрахунків *встановіть брутто-формули* речовин **A** та **X**. *Зобразіть* структурні формули всіх ізомерних вуглеводнів, що відповідають знайденій вами брутто-формулі **A**.

Молярна маса вуглеводню **A** становить:

$$M = 2.41 \text{ г/л} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 54 \text{ г/моль}$$

Нехай формула **A** – C_xH_y. Тоді

$$M = 12x + y = 54$$

При $x = 1$ $y = 42$, $x = 2$ – $y = 30$, $x = 3$ – $y = 18$, $x = 4$ – $y = 6$, при $x > 4$ рівняння не має додатних цілих розв'язків для y . З перелічених варіантів лише комбінація $x = 4$, $y = 6$ має сенс; вона відповідає формулі C₄H₆.

Нехай формула **X** – C_xO_y. Тоді

$$12x : 16y = 50.0 : 50.0$$

$$x : y = 4 : 3$$

Оскільки **B** – тример **A**, а **X** містить таку ж кількість атомів Карбону, що й **B**, то $x = 12$. Тоді $y = 9$, брутто-формула **X** – C₁₂O₉.

Брутто-формула **A**

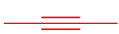

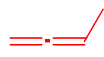
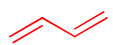







Брутто-формула **X**


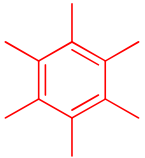
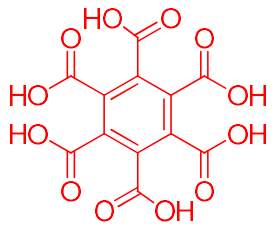
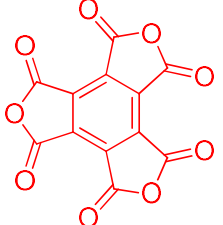


LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Ізомери, що відповідають брутто-формулі А (C_4H_6):

11.1.2. *Наведіть* структурні формули речовин А–С та Х.

А	В	С	Х
			

11.1.3. *Співвіднесіть* сигнали у спектрі ^{13}C ЯМР сполуки А та *поясніть* значення хімічних зсувів.

Сигнал при 77.6 м.ч. відповідає атомам Карбону потрійного зв'язку, 3.4 м.ч. – метильної групи.
 Низькі значення хімічних зсувів пояснюються сильною магнітною анізотропією потрійного зв'язку, причому обидва типи атомів Карбону потрапляють у ділянку екранування конусу анізотропії.

11.1.4. Як зміняться значення хімічних зсувів у спектрі ^{13}C ЯМР при переході від А до Б (*зробіть позначку* біля правильної відповіді)?

<input checked="" type="checkbox"/> Х	Обидва зростуть
<input type="checkbox"/>	При 77.6 м.ч. – зросте, при 3.4 м.ч – спаде
<input type="checkbox"/>	При 77.6 м.ч. – спаде, при 3.4 м.ч – зросте
<input type="checkbox"/>	Обидва спадуть

Інший нестійкий оксид Карбону Y (53.0% Карбону, найпростіша та брутто-формули співпадають) утворюється при нагріванні дикарбонової кислоти D з надлишком оксиду Фосфору (V).

11.1.5. За допомогою розрахунків *встановіть* брутто-формулу Y, *зобразіть* його структурну формулу та *наведіть* рівняння його утворення

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Нехай формула **Y** – C_xO_y . Тоді

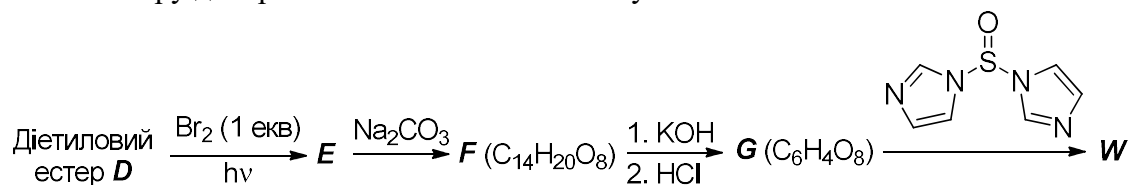
$$12x : 16y = 53 : 47$$

$$x : y = 4.42 : 2.94 = 3 : 2$$

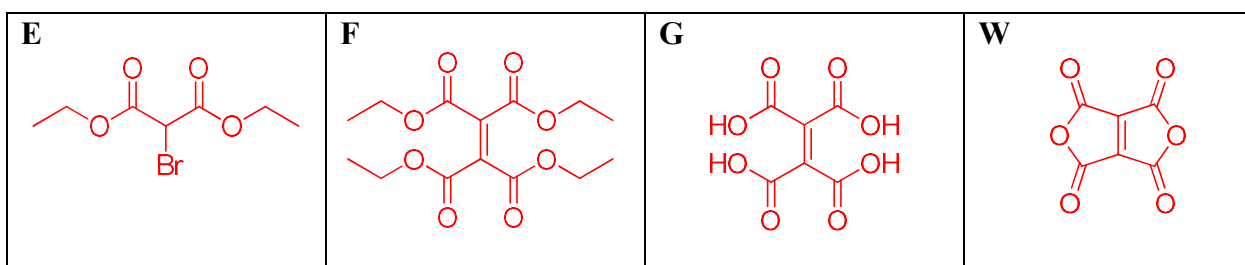
Отже, **Y** – C_3O_2 , **D** – маленова кислота.

Брутто-формула Y	C_3O_2	Структура Y	$O=C=C=C=O$
Рівняння реакції утворення Y	$HOOC-CH_2-COOH + 2P_2O_5 = C_3O_2 + 4HPO_3$		

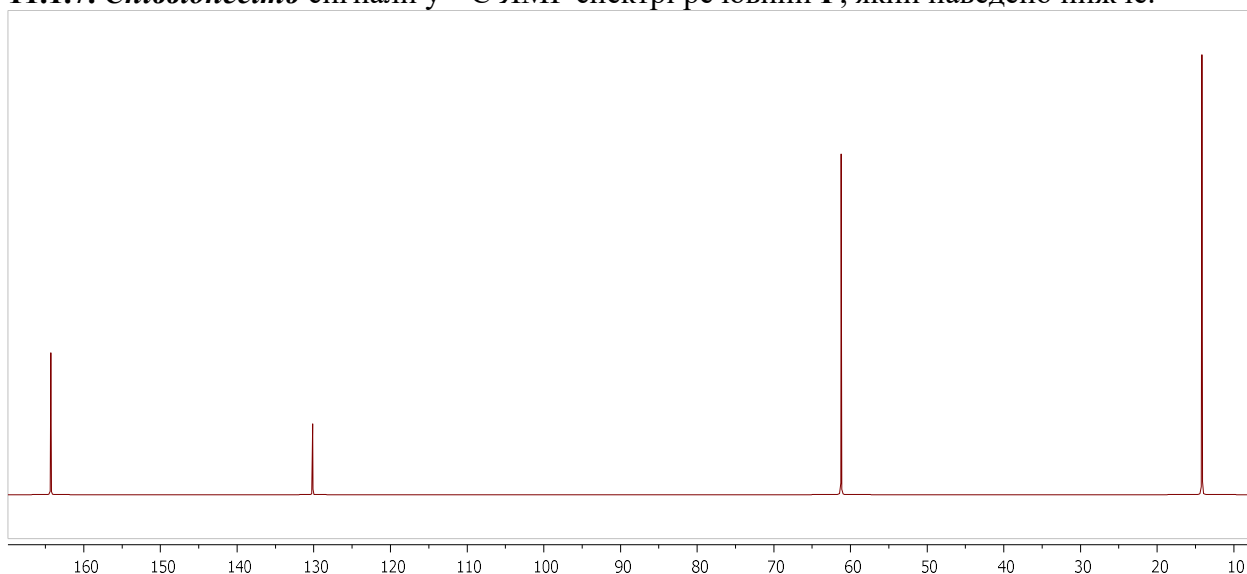
У свою чергу, оксид Карбону **W** (найпростіша формула CO) може бути синтезований з діетилового естеру дикарбонової кислоти **D** за наступною схемою:



11.1.6. *Наведіть* структурні формули речовин **E** – **W**.



11.1.7. *Співвіднесіть* сигнали у ^{13}C ЯМР спектрі речовини **F**, який наведено нижче:



LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Хім. зсув, м.ч.	165.0	134.7	61.4	14.2
Атом ^{13}C	C=O	C=C	CH ₂	CH ₃

Завдання 11.2. Калій (Автор: Лянунов Олександр)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.2.1	11.2.2	11.2.3	11.2.4	11.2.5	11.2.6	Сума
Максимум	1	1	2	2	2	2	10

Атомна маса елемента у Періодичній системі визначається експериментально та залежить від співвідношення ізотопів, маси яких визначено з великою точністю. Природний Калій на даний момент має атомну масу 39,0983. Маси нуклідів та вміст ^{40}K (атомні частки, %) наведено у таблиці.

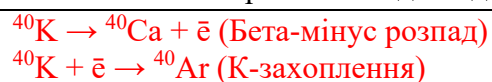
11.2.1. Розрахуйте вміст ізотопів у природній суміші.

	^{39}K	38,96371	93,2583
	^{40}K	39,96400	0,0117
	^{41}K	40,96183	6,7300
$39,0983 = 38,96371 \cdot x + 40,96183 \cdot (0,999883 - x) + 39,964 \cdot 0,000117;$ $x = 0,932583 = 93,2583\%$			

Відомо, що ізотоп ^{40}K є радіоактивним та розпадається за двома найімовірнішими каналами:



11.2.2. Запишіть рівняння відповідних ядерних реакцій. **Назвіть** типи розпаду.



За легендою, близько 3,8 млрд років тому нашу планету з метою каталогізації відвідали прибульці (приблизно співпадає з віком найдавніших форм життя), виміряли атомні маси і розподіл ізотопів усіх елементів та занесли до відповідної таблиці.



11.2.3. Розрахуйте вміст ізотопу ^{40}K на той момент. Період напіврозпаду ^{40}K становить 1,248 млрд років.

Вміст ^{40}K	0,096475 , ат %
<p>Знайдемо вміст ізотопу ^{40}K у вихідний момент часу:</p> $0,0117 \cdot e^{\left(\frac{\ln 2 \cdot t}{\tau}\right)} = 0,0117 \cdot e^{\left(\frac{\ln 2 \cdot 3,8}{1,248}\right)} = 0,096556 \text{ (ат. \%)}.$ <p>Оскільки загальна кількість атомів Калію збільшилась, нова частка дорівнює: $^{40}\text{K} = 0,096556 / (93,2583 + 6,73 + 0,096556) \cdot 100 = 0,096475\%$</p>	

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

11.2.4. Визначте значення атомної маси Калію на той момент (Якщо Ви не виконали п.1, використовуйте значення вмісту ізотопів ^{39}K та ^{41}K 95% та 5%, відповідно).

Атомна маса К	39,0991
<p style="color: red; margin: 0;">Оскільки загальна кількість атомів Калію збільшилась, розрахуємо нові частки інших ізотопів: $^{39}\text{K} = 93,2583 / (93,2583 + 6,73 + 0,096556) \cdot 100 = 93,1792\%$; $^{41}\text{K} = 6,73 / (93,2583 + 6,73 + 0,096556) \cdot 100 = 6,7243\%$ «Стара» атомна маса калію складе $(93,1792 \cdot 38,96371 + 6,7243 \cdot 40,96183 + 0,096475 \cdot 39,964) / 100 = 39,0991$</p>	

За іншою легендою, у глибинах океану, де немає сонячного світла, гама-кванти, що випромінюються у процесі $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$, генерують певну кількість фотонів і саме тому деякі глибоководні організми мають величезні очі. Маса нукліду ^{40}Ar становить 39,96238.



11.2.5. Розрахуйте енергію гамма-кванту, що випромінюється за цим типом розпаду.

$$E = (39,96400 - 39,96238) \cdot c^2 / (N_A \times 1000) = 2,42 \times 10^{-13} \text{ Дж.}$$

За третьою легендою, природна радіоактивність Калію може призводити до хибного спрацьовування чутливих детекторів радіації навіть на харчові продукти або добрива, що багаті на цей елемент. Відомо, що активність деякої сполуки Калію **X** становить 11340 Бк/кг, а активність ізотопу ^{40}K – 272000 Бк/г.



11.2.6. Встановіть формулу **X** (відмітьте формулу у таблиці).

KF	KCl	KBr	K ₂ SO ₄	K ₃ PO ₄
K ₃ [Fe(CN) ₆]	K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₂ [PtCl ₆]	K ₂ CO ₃	KNO ₃
<p style="color: red; margin: 0;">$11340 / (272000 \cdot 0,000117 \cdot 1000) = 0,3563$ або 35,63% К, що відповідає вмісту Калію у K₃[Fe(CN)₆].</p>				

Завдання 11.3. Неорганічна хімія (Автор: Пашко Микола)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.3.1	11.3.2	11.3.3	Сума
Максимум	5.5	1.5	3	10
	(11*0.5)	(3*0.5)	(5*0.6)	

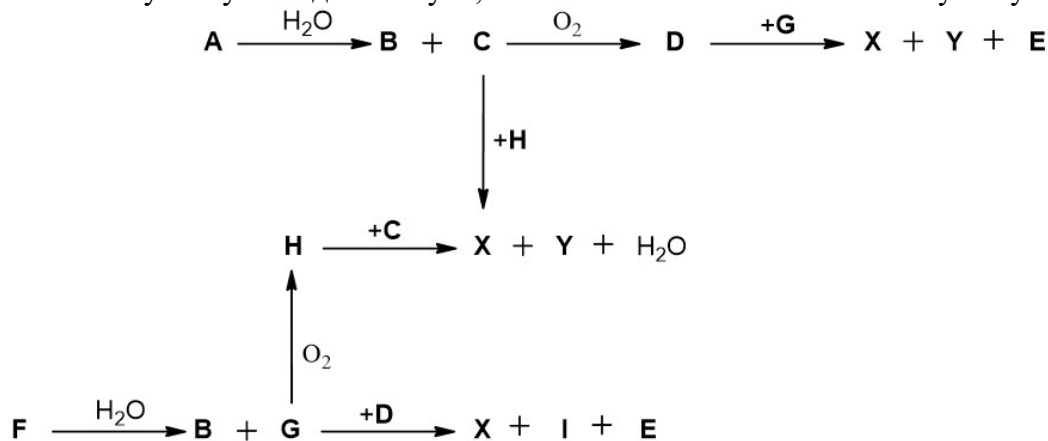
Речовини **A** і **F** є бінарними сполуками (сульфід та селенід), що містять спільний елемент. При розчиненні **A** у воді утворюється осад речовини **B** та газ **C**. При розчиненні у воді речовини **F** утворюється осад **B** та бінарний газ **G** з масовою часткою водню 2.47%. При прожарюванні осад **B** втрачає 34.62% маси. Газ **C** і **G** можуть бути окиснені киснем з утворенням газу **D** та твердої речовини **H** відповідно. Взаємодія речовин **D** і **G** може проходити різними шляхами. Якщо через водний розчин **D** продувати газ **G**, то випадає осад з

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

двох простих речовин **X** та **Y** і утворюється розчин кислоти **E** ($\omega Y = 32.65\%$). При пропусканні через водний розчин **G** газу **D** утворюється осад простої речовини **X** та розчин двох кислот **I** ($\omega Y = 56.64\%$) і **E**. Взаємодія **H** та **C** не залежить від порядку додавання реагентів і приводить до утворення простих речовин **X** і **Y** та води. Усі згадані агрегатні стани речовин наведені за н.у.

Описані перетворення наведені нижче у вигляді схеми.

11.3.1. Визначте зашифровані речовини **A-I**, **X**, **Y** якщо відомо що густина за воднем газу **G** в 2.38 разів більша за густину за воднем газу **C**, а атомна маса **X** більша за атомну масу **Y**.



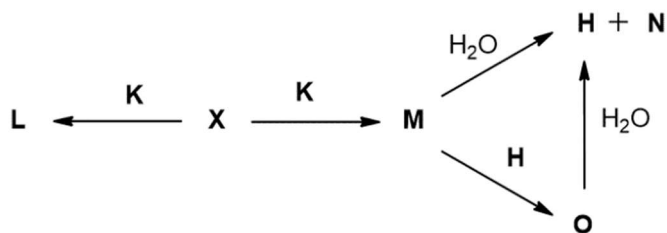
A – Al ₂ S ₃	B – Al(OH) ₃	C – H ₂ S
D – SO ₂	E – H ₂ SO ₄	F – Al ₂ Se ₃
G – H ₂ Se	H – SeO ₂	I – H ₂ S ₄ O ₆
X – Se	Y – S	

11.3.2. Напишіть рівняння реакцій взаємодії **D** і **G** та **H** і **C**.

D $\xrightarrow{+G}$	$H_2Se + 5SO_2 + 2H_2O \rightarrow Se + 2S + 3H_2SO_4$
G $\xrightarrow{+D}$	$H_2Se + 6SO_2 + 2H_2O \rightarrow Se + H_2S_4O_6 + 2H_2SO_4$
H + C \rightarrow	$SeO_2 + 2H_2S \rightarrow Se + 2S + 2H_2O$

Проста речовина **X** може по різному взаємодіяти з газуватим галогеном **K**. При взаємодії з надлишком газу **K** утворюється газ **L** ($\omega X = 40,93\%$), що не реагує з водою та розчином лугу за кімнатної температури. Якщо речовина **X** взаємодіє з розрахованою кількістю газу **K** при низьких температурах, то утворюється реакційноздатна рідина **M** ($\omega X = 50,97\%$), яка димить на повітрі та дуже активно реагує з водою, утворюючи речовину **H** і кислоту **N**. При взаємодії **M** з одним еквівалентом **H** утворюється речовина **O**, яка при реакції з водою також утворює **H** і **N**.

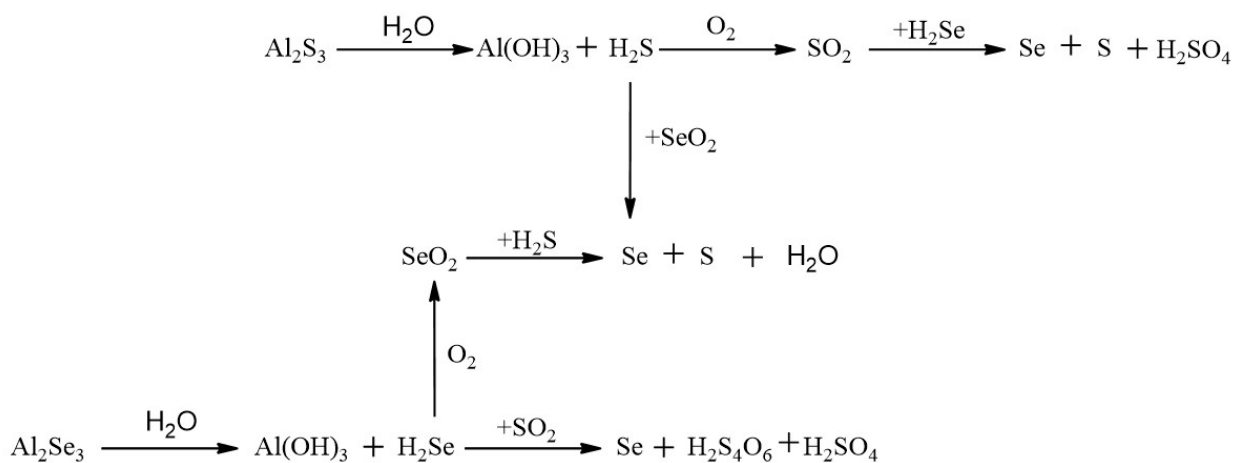
LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії



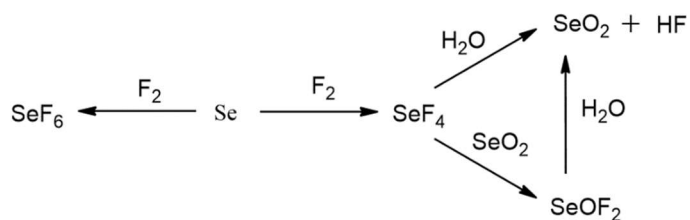
11.3.3. *Визначте* речовини К-О.

К – F ₂	Л – SeF ₆	М – SF ₄
Н – HF	О – SeOF ₂	

1)



3)



Завдання 11.4. Реакція Сузукі (Автор: Авраменко Микола)

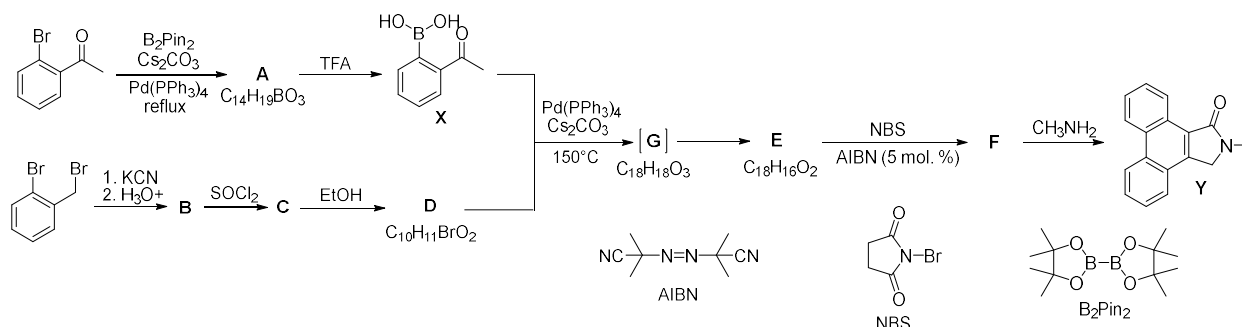
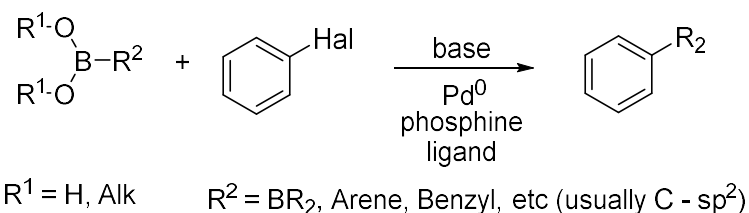
Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.4.1	11.4.2	11.4.3	11.4.4	11.4.5	Сума
Максимум	5,25	1,75	0,75	0,75	1,5	10

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Реакція Сузукі, за яку її автор у 2010 році отримав Нобелівську премію, двічі була використана при синтезі сполуки **Y**. Відомо, що **X + D** є двохстадійною реакцією, де першою стадією є швидка - реакція Сузукі (інтермедіат **G**), та деяка наступна повільна стадія. Відомо, що друга стадія є приблизно у 100 разів повільнішою.

Suzuki reaction:



11.4.1. *Наведіть* структури сполук **A – G**.

A	B	C	D
E	F	G	

11.4.2. *Наведіть* механізм утворення речовини **B** (тільки першу стадію) та перетворення **G** → **E**.

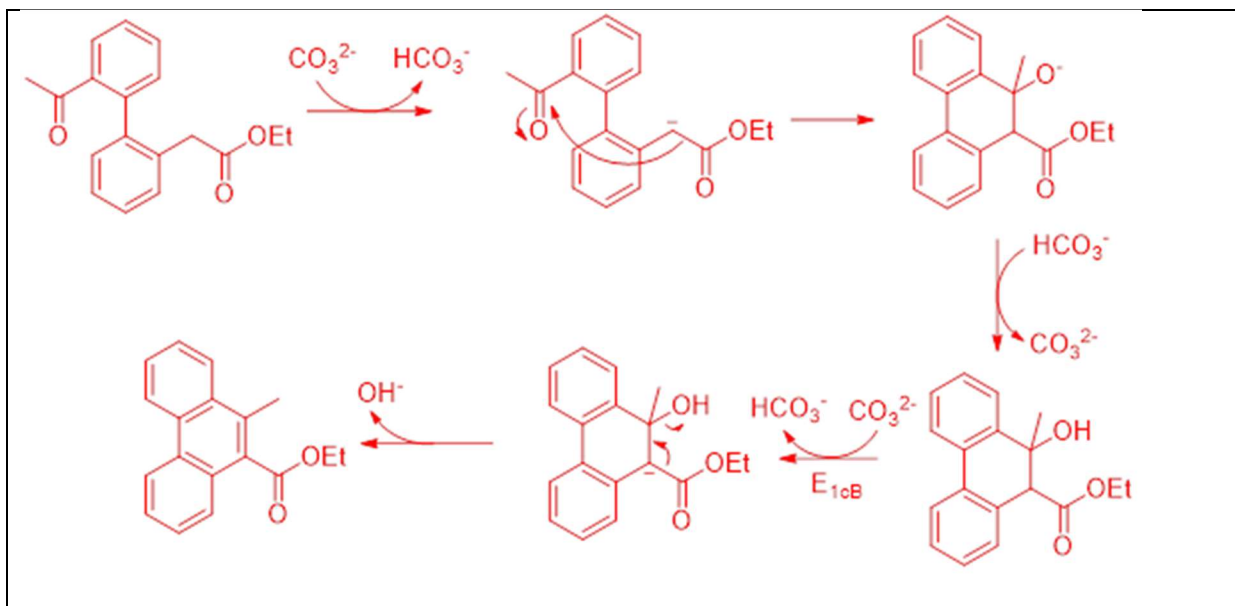
Механізм утворення B:

Зараховується будь-який S_N механізм, адже бензил галогенід може реагувати за будь-яким з них залежно від умов реакції.

Хоча насправді ця реакція відбувається за S_N2 механізмом, адже за S_N1 буде утворюватися переважно ізоціанід замість нітрилу (Kornblum's rule).

G → **E**:

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії



11.4.3. Як би ви довели, що саме реакція Сузукі є першою стадією у перетворенні **X** та **D** в **E**? Вважайте, що вам відомо, що перша стадія є швидкою, але що за стадія – невідомо. **Оберіть** нижче всі правильні відповіді.

ВІДПОВІДІ

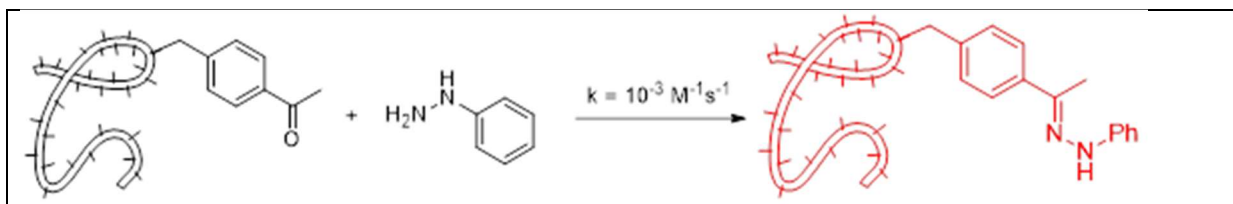
Правильні: 1,2,5,6.

- ✓ Проведення реакції в ЯМР ампулі з одночасною зйомкою ПМР спектрів
Можна аналізувати ЯМР та побачити сигнали інтермедіату.
- ✓ Спробувати детектувати та ідентифікувати інтермедіат реакції за допомогою мас-спектрометрії.
Залежно від того яка стадія перша, інтермедіати мають різну молекулярну формулу та різну масу та можуть бути детектовані за допомогою мас-спектрометрії.
- Вивчити залежність концентрації продукту від часу
Таким чином ми отримуємо перший порядок за лімітуючим реагентом та константу швидкості другої-повільної стадії. На підставі цього неможливо сказати, яка саме це реакція.
- Вивчити залежність концентрації арил галогеніду від часу
Таким чином ми отримуємо перший порядок за арил галогенідом та константу швидкості першої-швидкої стадії. На підставі цього неможливо сказати, яка саме це реакція.
- ✓ Знизити температуру реакції та спробувати зупинити реакцію на першій стадії.
У даному випадку це дійсно можливо, адже швидкості реакцій різняться доволі сильно.
- ✓ Вивчити вплив концентрації каталізатору на швидкість утворення **E**.¹
*Визначення порядку за каталізатором, базуючись на швидкості утворення **E** скаже нам, чи впливає каталізатор на лімітуючу стадію = чи є лімітуюча стадія реакцією Сузукі*

У 2022 році Нобелівську премію з хімії було отримано за відкриття та використання біортогональних реакцій. Однією з таких реакцій є реакція між альдегідами/кетонами та гідразинами.

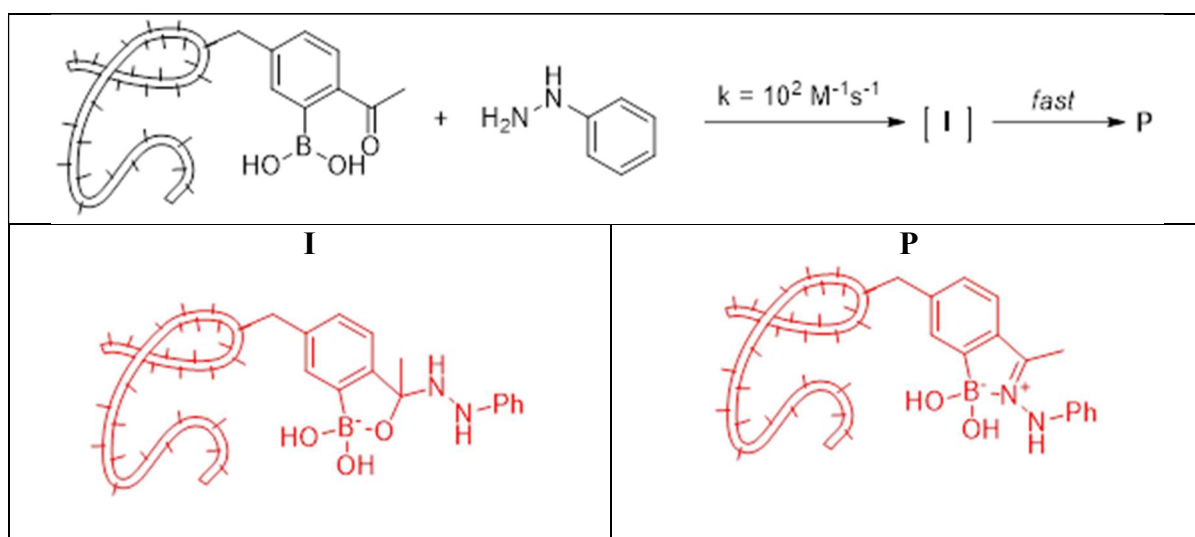
11.4.4. **Наведіть** продукт такої реакції нижче (частину протеїну можете позначити як R).

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії



Великий недолік цієї реакції – її мала швидкість. Досить важко отримати високі виходи при таких малих швидкостях реакції та низькій концентрації протеїну (як правило вона декілька мкмоль/л). Тому було запропоновано кетон, що містить фрагмент боронової кислоти подібно до сполуки **X** (швидкість збільшується приблизно у 10^5 разів).

11.4.5. Наведіть структури інтермедіату **I** (моноаніон, містить тетракоординований атом бору, утворюється завдяки координації атому Оксигену в геміаміналі на атом Бору) та продукту **P** (нейтральна молекула, містить тетракоординований атом бору за рахунок координації атому Нітрогену на атом Бору та утворення п'ятичленного циклу). (частину протеїну можете позначити як R).

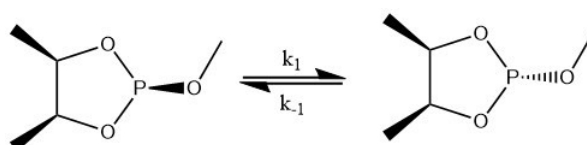


Завдання 11.5. Ізомеризація (Автор: Запорожець Ірина)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.5.1	11.5.2	11.5.3	11.5.4	11.5.5	11.5.6	11.5.7	11.5.8	Сума
Максимум	1.0	1.0	1.2	4.0	1	0.3	0.5	1.0	10

Для циклічних орґанофосфітів характерна рівновага між цис- і транс ізомерами, які можна розрізнити за допомогою ^{31}P .



Для вивчення кінетики та термодинаміки реакції ізомеризації орґанофосфіту зображеного на схемі вище, зразок синтезували за температури $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, при цьому утворився виключно цис-

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

ізомер. Зразок цис-ізомеру нагріли до 60 °С і записували спектри ³¹P ЯМР через певні проміжки часу. Для нового зразку, експеримент повторили за температури 80 °С. Результати експерименту наведені у таблиці. χ (cis) позначає мольна частка цис- ізомеру у суміші.

60 °С	Час, год	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	100
	χ (cis)	0.773	0.609	0.405	0.299	0.243	0.183
80 °С	Час, год	0.10	0.50	1.00	1.50	2.00	100
	χ (cis)	0.809	0.379	0.198	0.145	0.129	0.123

11.5.1. Розрахуйте константу рівноваги цис-транс ізомеризації за 60 та 80 °С.

Можна вважати, що через 100 годин система знаходиться у стані рівноваги. Тоді $K = \frac{\chi(\text{trans})}{\chi(\text{cis})} = \frac{1 - \chi(\text{cis})}{\chi(\text{cis})}$
 $K_{60} = (1 - 0.183) / 0.183 = 4.46$
 $K_{80} = (1 - 0.123) / 0.123 = 7.13$

11.5.2. Розрахуйте ΔG^0 реакції ізомеризації за температури 60 та 80 °С.

$\Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow$
 $\Delta G_{60} = -8.314 \cdot (273.15 + 60) \ln(4.46) = -4.14 \text{ кДж/моль}$
 $\Delta G_{80} = -8.314 \cdot (273.15 + 80) \ln(7.13) = -5.77 \text{ кДж/моль}$

11.5.3. Розрахуйте зміну ентальпії та ентропії процесу ізомеризації.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
 Оскільки ми маємо дані для двох температур, то отримуємо систему рівнянь з двома невідомими
 $\Delta G_{60} = \Delta H - T_{60}\Delta S$
 $\Delta G_{80} = \Delta H - T_{80}\Delta S$

$$\Delta S = \frac{\Delta G_{80} - \Delta G_{60}}{T_{60} - T_{80}} = \frac{-5.77 + 4.14}{-20} = 0.0815 \text{ кДж/(моль К)}$$

$\Delta H = -4.14 + (273.15 + 60) \cdot 0.0815 = 23.0 \text{ кДж/моль}$

Кінетику реакції ізомеризації можна описати рівнянням

$$\ln([A] - [A]_{\infty}) = \ln([A]_0 - [A]_{\infty}) - (k_1 + k_{-1})t,$$

де $[A]$ - концентрація цис-ізомеру в момент часу t , а $[A]_0$, $[A]_{\infty}$ - початкова та рівноважна концентрації цис-ізомеру, відповідно.

11.5.4. Розрахуйте константи швидкості k_1 та k_{-1} за температури 60 і 80 °С

Загальна концентрація цис- і транс- ізомерів залишається незмінною: $c_0 = c_{\infty} = c$. Тоді концентрація цис-ізомеру $[A] = \chi c$. Відповідно, наведене вище кінетичне рівняння можна переписати як
 $\ln(\chi c - \chi_{\infty} c) = \ln(\chi_0 c - \chi_{\infty} c) - (k_1 + k_{-1})t,$

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

Спростуємо отримане рівняння:

$$\ln(c(\chi - \chi_\infty)) = \ln(c(\chi_0 - \chi_\infty)) - (k_1 + k_{-1})t,$$

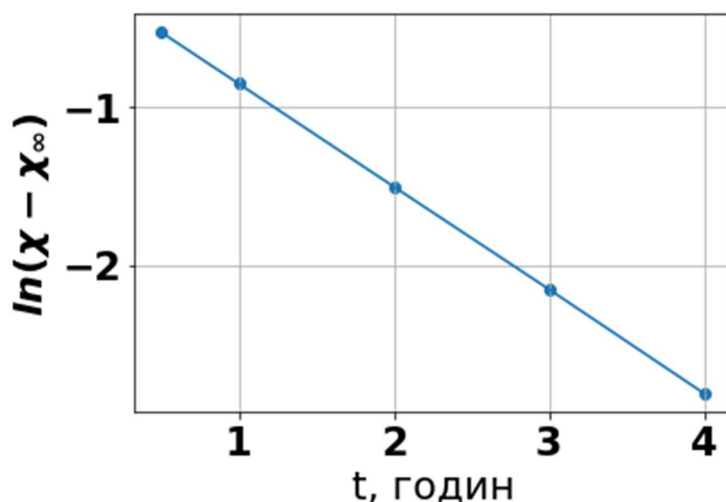
$$\ln(c) + \ln(\chi - \chi_\infty) = \ln(c) + \ln(\chi_0 - \chi_\infty) - (k_1 + k_{-1})t,$$

В результаті отримуємо

$$\ln(\chi - \chi_\infty) = \ln(\chi_0 - \chi_\infty) - (k_1 + k_{-1})t,$$

Це рівняння лінеаризується в координатах $t - \ln(\chi - \chi_\infty)$, з тангенсом кута нахилу $k = -(k_1 + k_{-1})$. Таким чином, ми можемо отримати суму констант швидкості прямого та зворотного процесів графічно або за допомогою розрахунку.

$t = 60^\circ\text{C}$



$$k_1 + k_{-1} = 0.653 \text{ год}^{-1}$$

У пункті 1, ми розрахували константу рівноваги, отже, ми знаємо співвідношення констант:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = 4.46$$

Розв'язуємо систему рівнянь і отримуємо константи:

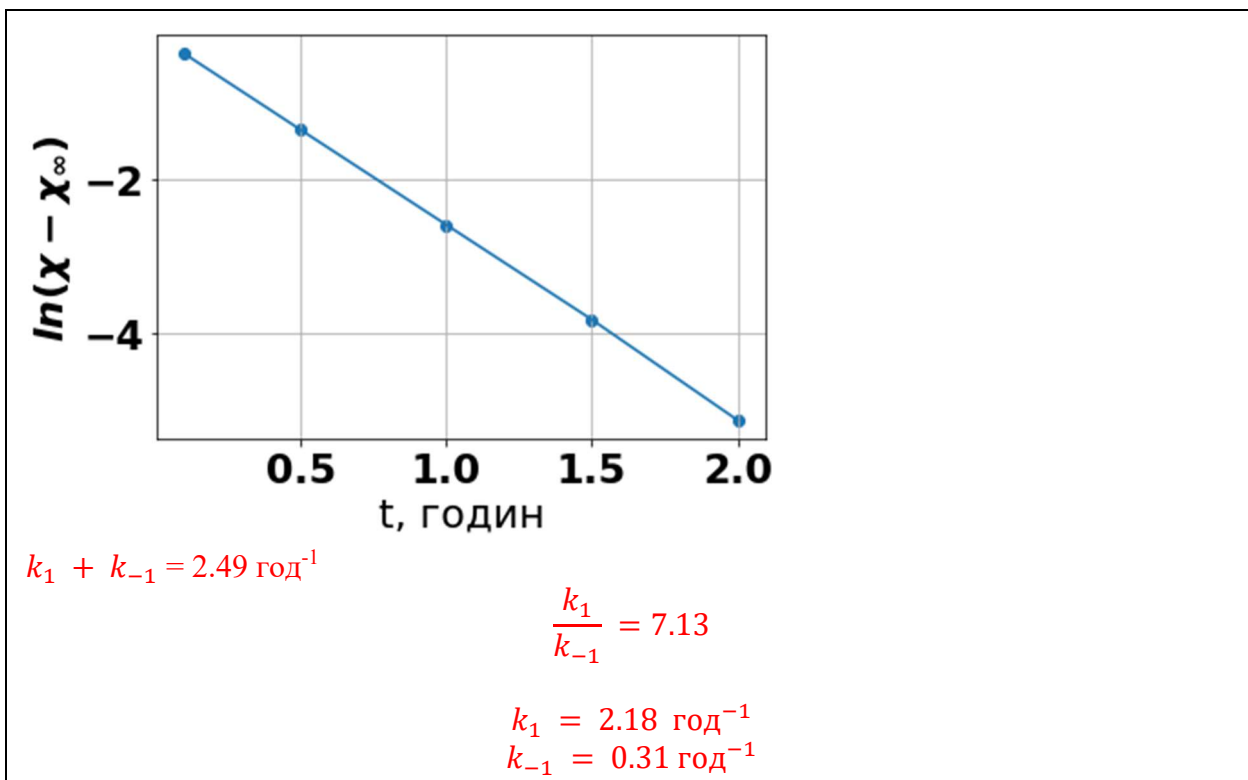
$$k_1 = 0.533 \text{ год}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0.120 \text{ год}^{-1}$$

Для $t = 80^\circ\text{C}$ розрахунок аналогічний.

Лінеаризація кінетичного рівняння:

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії



11.5.5. Розрахуйте енергію активації цис-транс ізомеризації. Якщо ви не змогли розрахувати константи швидкості у попередньому пункті, то використовуйте наступні (неправильні!) значення k_1 : $t=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $k_1=0.35 \text{ год}^{-1}$, $t=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $k_1=1.52 \text{ год}^{-1}$

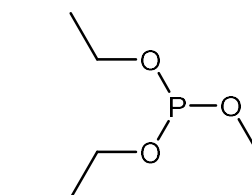
$$\ln \frac{k_{60}}{k_{80}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{80}} - \frac{1}{T_{60}} \right)$$

$E_a = 68.9 \text{ кДж/моль}$ (Або 71.8 кДж/моль , якщо використані наведені вище значення k_1)

11.5.6. На основі розрахунків, **оберіть усі правильні твердження** із запропонованих.

А	За високої температури у суміші переважає цис-ізомер.	
Б	За високої температури у суміші переважає транс-ізомер.	X
В	За низької температури цис ізомер більш стабільний, ніж транс	X
Г	За низької температури транс ізомер більш стабільний, ніж цис.	
Ґ	Цис-ізомер може існувати у більшій кількості мікростанів, ніж транс.	
Д	Транс-ізомер може існувати у більшій кількості мікростанів, ніж цис.	X

11.5.7. Вкажіть, чи можна використовувати ^{31}P ЯМР, щоб вивчати кінетику рацемізації фосфіту $\text{P}(\text{OMe})(\text{OEt})(\text{OPr})$ (див структуру праворуч)? **Відповідь поясніть.**



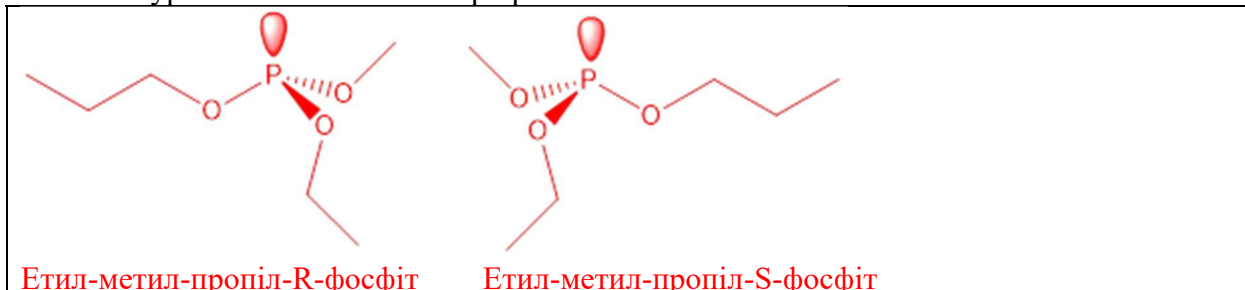
R- та S-енантиомери неможливо відрізнити за допомогою ЯМР, тому вивчати кінетику

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії

IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

рацемізації P(OMe)(OEt)(OPr) таким чином неможливо.

11.5.8. Наведіть обидва енантіомери P(OMe)(OEt)(OPr) та **назвіть** їх. Електронна пара за R,S-номенклатурою має найменший пріоритет.



Завдання 11.6. Haber-Bosch, The Great Alliance! (Автор: Данилейко Кирило)

Оцінка за задачу (заповнюється журі)

Питання	11.6.1	11.6.2	11.6.3	11.6.4	11.6.5	Сума
Максимум	1.4	0.6	3	2	3	10

Відомий шведський пауер-метал бенд Sabaton у своїй пісні «Father» оспівує те, як Фріц Габер розробляв метод промислового отримання аміаку, за що отримав Нобелівську премію в 1919 році. Наразі цей процес широко використовується для отримання аміаку в мільйонах тон на рік. Метод заснований на пропусканні нагрітої до 450°C стехіометричної суміші азоту та водню над сумішшю твердофазних оксидних каталізаторів.



11.6.1. Якою є хімічна роль каталізаторів? Правильні відповіді **обведіть**.

Каталізатори пришвидшують пряму і обернену хімічну реакцію	Так	Ні
Каталізатори змінюють механізм реакції	Так	Ні
Каталізатори впливають на значення змін термодинамічних величин реакції	Так	Ні
Каталізатори впливають на склад рівноважної суміші реагентів та продуктів	Так	Ні
Реальні каталізатори кількісно регенеруються впродовж реакції	Так	Ні
Каталізатори знижують енергію активації прямої реакції	Так	Ні
Використання каталізаторів може супроводжуватися утворенням побічних продуктів	Так	Ні

У таблиці нижче наведені стандартні ентальпії утворення, ентропії і теплоємності учасників процесу.

Речовина	N ₂	H ₂	NH ₃
Δ _f H ₂₉₈ , кДж·моль ⁻¹	0	0	-46,2
S ₂₉₈ , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	191,5	130,52	192,6
C _p , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	29	28,7	35,89

11.6.2. Поясніть, які значення слід поставити в порожніх комірках таблиці?

Стандартна ентальпія утворення простих речовин приймається за 0.

LVII Всеукраїнська учнівська олімпіада з хімії
IV Всеукраїнська дистанційна олімпіада з хімії

11.6.3. Розрахуйте константи рівноваги K_{p298} та K_{x298} цього процесу за температури 298 К. і загального тиску суміші 1 бар.

$$\begin{aligned} N_2 + 3H_2 &= 2NH_3 \\ \Delta H_{298} &= 2\Delta_f H_{298}(NH_3) = -92,4 \text{ кДж/моль} \\ \Delta S_{298} &= 2S_{298}(NH_3) - 3S_{298}(H_2) - S_{298}(N_2) = -197,86 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \\ \Delta G^0_{298} &= \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = -33\,438 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = -33,44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \\ \Delta G^0_{298} &= -RT \ln K_p \\ K_{p\,298} &= 7,29 \cdot 10^5 \\ \text{Оскільки } K_p &= K_x \cdot p^{\Delta n}, \text{ і } p = 1 \text{ бар, то чисельно } K_p = K_x. \end{aligned}$$

11.6.4. Розрахуйте стандартну константу рівноваги цієї реакції за температури 450°C. Врахуйте, що ентальпія та ентропія залежать від температури. **Прокоментуйте** отриманий результат з точки зору принципу Ле-Шательє. За потреби скористайтесь довідкою.

Довідка:

$\Delta H = n c_p \Delta T$ - для ізобарного нагрівання кожного окремого ідеального газу

$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ - для ізобарного нагрівання ідеального газу

$$\begin{aligned} \Delta H_{723} &= \Delta_f H_{298} + \Delta c_p \Delta T = -110,8 \text{ кДж/моль} \\ \Delta S_{723} &= \Delta S_{298} + \Delta c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = -236,26 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \\ \Delta G_{723} &= \Delta H_{723} - T\Delta S_{723} = +60,01 \text{ кДж/моль} \\ K_{723} &= 4,58 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Цей результат відповідає принципу Ле-Шательє, оскільки в екзотермічному процесі зі збільшенням температури рівновага має зміщуватися в бік реагентів. Константа рівноваги зменшилася, отже рівновага дійсно змістилася в бік реагентів.

За температури 298 К у посудині об'ємом 10 л змішали водень та азот. Парціальні тиски газів дорівнювали 1 бар для водню та 3 бар для азоту. Після цього у систему ввели каталізатор, підігріли до 450°C. Після встановлення рівноваги систему швидко охолодили до 298 К.

11.6.5. Розрахуйте вихід аміаку. **Якого об'єму** 1М розчину хлоридної кислоти буде достатньо для поглинання всього утвореного аміаку?

$$\begin{aligned} N_2 + 3H_2 &= 2NH_3 \\ \text{Позначимо зміну тиску } N_2 &\text{ за } x, \text{ чисельно } x \text{ буде дорівнювати виходу. Тоді зміна тиску} \\ \text{водню дорівнює } 3x, &\text{ кінцевий тиск аміаку дорівнює } 2x. \text{ Тоді запишемо вираз для } K_p \text{ (тиски} \\ \text{газів перераховані на } &723 \text{ К)} \\ K_p &= \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} = \frac{4x^2}{(2,43 - x)(7,28 - 3x)^3} = \frac{4x^2}{27(2,43 - x)^4} \\ \sqrt{K_p} &= \frac{2x}{\sqrt{27}(2,43 - x)^2} \\ X &= 0,095 \\ \eta &= 3,9\% \\ p(NH_3) &= 2x = 0,19 \text{ бар при } 450^\circ\text{C} \\ n(NH_3) &= pV/RT = 0,032 \text{ моль,} \\ &\text{відповідно необхідно } 32 \text{ мл р-ну HCl} \\ V(HCl) &= 32 \text{ мл} \end{aligned}$$