

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/277774326>

Всеукраїнські олімпіади з хімії. Завдання та розв'язки. Навчальний посібник. Частина 1.

Book · January 2012

DOI: 10.13140/RG.2.1.3848.6161

CITATIONS

0

READS

91,480

9 authors, including:



Yuriy V Kholin

V. N. Karazin Kharkiv National University

70 PUBLICATIONS 750 CITATIONS

SEE PROFILE



K. S. Gavrilenko

National Taras Shevchenko University of Kyiv

88 PUBLICATIONS 1,209 CITATIONS

SEE PROFILE



Максим Колосов

СГТУ им.Ю.А.Гагарина

2 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

SEE PROFILE

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

ВСЕУКРАЇНСЬКІ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ. ЗАВДАННЯ ТА РОЗВ'ЯЗКИ

В 2 частинах

Частина 1

Схвалено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України

Харків – 2012

УДК 54:373.5.091.27(076.1)

ББК 74.262.4я721.6

В 84

Рецензенти:

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

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

В 84 **Всеукраїнські** олімпіади з хімії. Завдання та розв'язки : навч. посіб. : В 2 ч. Ч. 1 / Ю. В. Холін, О. Ю. Усенко, Д. М. Волочнюк, К. С. Гавриленко, О. А. Жикол, М. О. Колосов, І. В. Комаров, Г. І. Мальченко, С. А. Неділько ; за ред. проф. Ю. В. Холіна. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 258 с.

ISBN 978-966-623-884-2

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

УДК 54:373.5.091.27(076.1)

ББК 74.262.4я721.6

ISBN 978-966-623-884-2

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

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	4
40 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ТЕРНОПІЛЬ, 2003 РІК)	7
8 клас	7
9 клас	15
10 клас	28
11 клас	44
41 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ВІННИЦЯ, 2004 РІК)	61
8 клас	61
9 клас	66
10 клас	79
11 клас	94
42 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ХЕРСОН, 2005 РІК)	112
8 клас	112
9 клас	116
10 клас	126
11 клас	140
43 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЛУЦЬК, 2006 РІК)	159
8 клас	159
9 клас	165
10 клас	177
11 клас	191
44 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЗАПОРІЖЖЯ, 2007 РІК)	209
8 клас	209
9 клас	220
10 клас	229
11 клас	237

ПЕРЕДМОВА

Академік А. Л. Бучаченко стверджує: «В хімії є свій внутрішній світ, внутрішня логіка, внутрішня урочиста краса, внутрішня музика». Той, хто змалку навчається чути цю музику і відкривати незбориму логіку витончених хімічних законів, на все життя здобуває системне мислення і здатність за зовнішніми ефектами бачити їхні першопричини. Хімія – одна з найзахоплюючих й ефектних природничих дисциплін. Вона, як мало ще яка наука, здатна приваблювати дітей своїми загадками і чудесами. Проте занадто часто після першого знайомства з хімічними поняттями і дослідами школярі втрачають інтерес до хімії. Провини науки хімії в цьому немає. Хімію можна викладати строго, як математику, логічно, як фізику, зберігаючи початкову захопленість учнів яскравими хімічними демонстраціями. Ключовим засобом для реалізації цих принципів є активне залучення учнів до здобуття знань. А без самостійної роботи і розв'язування задач реалізувати цей принцип неможливо.

В системі роботи з обдарованою молоддю важливе місце займають предметні олімпіади школярів. Олімпіади активізують пропаганду хімічних знань, допомагають здолати хемофобію, чинять постійний позитивний вплив на систему середньої і вищої природничої освіти, надають суттєву допомогу вчителям і методистам середньої школи, стимулюють потяг школярів до хімії і допомагають їм ствердитися в інтелектуальних змаганнях. Чимало учасників олімпіад обирають хімію чи хімічну технологію своїм фахом, а з часом отримують міжнародне визнання як першокласні дослідники.

Національні олімпіади стали складовою потужного міжнародного руху. В Міжнародних хімічних олімпіадах беруть участь команди понад 70 країн, у різних регіонах світу започатковуються нові міжнародні змагання. Починаючи з 1994 року власну команду, до складу якої входять чотири учні, на Міжнародні хімічні олімпіади надсилає Україна. Українські школярі на рівних змагаються з кращими збірними інших країн: за 18 років вони вибороли 10 золотих, 30 срібних, 30 бронзових медалей. Яскравих успіхів досягають команди України і на міжнародних Менделєєвських олімпіадах, де змагаються команди країн СНД, Балтії, Балканського регіону.

В СРСР хімічні олімпіади були започатковані провідними університетами ще у 30-ті роки ХХ сторіччя. Починаючи з першої Всеукраїнської олімпіади, яка відбулася в 1963 році, щороку захоплені хімією старшокласники збираються в одному з українських міст, щоб визначити, хто краще розв'язує нестандартні, творчі, складні задачі. Організовує олімпіади Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України. Олімпіади проводяться в чотири етапи. Перший – це шкільні, другий – районні, третій – обласні змагання. Четвертим етапом є Всеукраїнська олімпіада. В початковому, шкільному етапі олімпіади беруть участь 250-300 тис. школярів, у фінальному – 160-180 осіб.

З часом змінювалися складність завдань, кількість і наповнення турів Всеукраїнської олімпіади. Сьогодні вона включає два теоретичні та експериментальні тури. Завдання для олімпіади укладаються на основі Програми підготовки до Всеукраїнських олімпіад, зміст якої систематично оновлюється з урахуванням змін у шкільних програмах і програмі Міжнародних олімпіад. Проведення олімпіад було б

неможливим без натхненної і безкорисної праці десятків ентузіастів – викладачів провідних університетів країни, науковців, учителів, аспірантів, студентів.

Складно перелічити всіх, завдяки кому українські хімічні олімпіади стали важливим феноменом не лише освіти, але й суспільного життя. Серед тих, чий внесок є особливо важливим, – голови журі доц. І. І. Кочерга, член-кореспондент НАН України Л. І. Бударін, доц. І. П. Серета, експерти олімпіади академік НАН України В. В. Скопенко, проф. Л. К. Мушкало, доц. Д. І. Шейко, доц. П. П. Попель, проф. В. К. Яцимирський, багаторічні члени журі Всеукраїнських олімпіад доц. С. А. Волкова, доц. М. М. Заєць, О. В. Іванов, доц. В. В. Кінжибало, доц. Т. С. Куратова, доц. В. В. Косминін, проф. С. В. Крятов, доц. Н. Т. Малєєва, проф. С. В. Михаловський, доц. Н. Н. Мушкало, член-кореспондент НАН України В. В. Павлішук, проф. В. Г. Пивоваренко, проф. О. А. Рибак-Акімова, доц. Г. М. Розанцев, доц. Л. О. Слета, доц. М. Т. Хіменко, доц. О. М. Швед, доц. А. В. Чорний, методисти Л. А. Мамонтова, А. Ф. Стоєцький, Л. В. Рижкова, Г. П. Рязанцева, працівники міністерства, які відповідали за підготовку та проведення олімпіад, Г. М. Ніколаєва, Є. С. Березняк, С. П. Курило, Н. Ф. Толок, Л. І. Титаренко, С. В. Василенко, багато інших висококласних фахівців. Кожного року до роботи з обдарованими учнями і підготовкою олімпіадних завдань долучаються нові творчі особистості, а автори задач, серед яких чимало тих, хто самі перемагали в юнацьких інтелектуальних змаганнях, винаходять все нові типи завдань і роблять все можливе, щоб запропонувати учасникам насправді цікаві і творчі завдання. Я впевнений у майбутньому українських хімічних олімпіад.

Численні задачки з хімії допомагають вчителю підбирати задачі для своїх учнів, орієнтують самостійну роботу школярів. Незамінними є збірники олімпіадних завдань, проте таких видань небагато. В нашій країні заслужене визнання у вчителів і багатьох поколінь юних хіміків здобув збірник Н. Н. Мушкало і В. І. Брайко «Олімпіадні задачі з хімії» (Київ : Радянська школа, 1974; 2-ге вид. 1979). Кращі завдання олімпіад 80–90-х років ХХ ст. наведені в книгах «Всеукраїнські олімпіади: завдання та їх розв'язування» (П. П. Попель, Київ : Либідь, 1997), «Олімпіади з хімії: збірник задач всеукраїнських, обласних, районних олімпіад з розв'язаннями, вказівками, відповідями» (І. І. Кочерга, Ю. В. Холін, Л. О. Слета та інші, Харків : Веста, Ранок, 2002; 2-ге вид. 2004). У ХХІ ст. характер олімпіадних завдань і компоновка теоретичних турів суттєво змінилися. Внаслідок цього виникла потреба ознайомити викладачів і школярів із завданнями останніх років. У збірнику представлено понад 400 завдань, що пропонувалися на теоретичних турах Всеукраїнських олімпіад у 2003–2011 роках. Укладачі вирішили не розбивати задачі за типами чи розділами хімії, а наводити комплекти завдань, що пропонувалися учасникам олімпіад. До всіх завдань наведено розв'язування чи відповіді. При розрахунках, якщо в умові не позначено інше, використано значення атомних мас елементів, округлені до цілих чисел, а для атомної маси хлору – значення 35,5 а.о.м.

Сподіваємося, що цей збірник стане у пригоді юним хімікам і допоможе їх наставникам у роботі з виховання інтелектуальної еліти України.

Укладачами збірника є голова журі Всеукраїнської олімпіади з хімії проф. Ю. В. Холін, його заступники канд. хім. наук К. С. Гавриленко і проф. С. А. Неділько, куратори класів О. Ю. Усенко, докт. хім. наук Д. М. Волочнюк, канд. хім. наук М. О. Колосов, канд. хім. наук О. А. Жикол, експерт олімпіади проф. І. В. Комаров і відповідальний представник Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, заступник голови оргкомітету IV етапу Всеукраїнських олімпіад з хімії Г. І. Мальченко.

Радий висловити глибоку вдячність колегам, чиї авторські задачі, ідеї, пропозиції були використані при підготовці комплектів завдань теоретичних турів Всеукраїнських олімпіад 2003–2011 років: доц. С. Алексєєву, Ю. Безпалько,

заслуженому вчителю України, канд. пед. наук О. Березан, О. Белікову, М. Білоконю, проф. В. Варгалоку, О. Виборному, А. Владиці, д-ру хім. наук Н. Водозаській, І. Гуральському, О. Детістову, І. Довганю, доц. І. Довгому, В. Дорофєєвій, доц. В. Дрозду, д-ру філософії М. Жигалко, Є. Калініченку, заслуженому вчителю України О. Коваленко, канд. хім. наук С. Колотілову, І. Комарицькому, проф. О. Коробову, О. Корсуну, доц. І. Кочерзі, проф. С. Крятову, М. Крючкову, В. Кубишкіну, проф. Л. Логіновій, доц. Н. Малєєвій, К. Мельникову, канд. хім. наук П. Михайлюку, О. Міхальовій, С. Москаленко, Є. Остапчуку, І. Омельченко, С. Павленку, В. Пальчикову, Д. Панову, О. Петіну, проф. В. Пивоваренку, Г. Пиріг, Р. Полуніну, доц. П. Попелю, С. Пуніну, канд. хім. наук Д. Радченку, С. Романову, канд. хім. наук С. Рябухіну, Р. Савці, Д. Сисоеву, О. Семеняці, А. Синіцину, д-ру філософії Є. Смурному, доц. Л. Слеті, доц. В. Сомову, проф. В. Старості, доц. В. Стецику, М. Тимофєєву, А. Ткаченку, К. Турченкоу, В. Швадчаку, доц. А. Чорному. Особлива подяка канд. хім. наук О. Григоренку, Д. Кандаскалову, М. Виборному, канд. хім. наук І. Кондратову та канд. хім. наук О. Ляпунову, які збагатили комплекти олімпіадних завдань численними оригінальними і цікавими завданнями.

Всі відзиви, побажання і зауваження просимо надсилати на адресу:
61022, Харків, пл. Свободи, 4, Харківський національний університет імені
В. Н. Каразіна, Холіну Ю. В.
kholin@univer.kharkov.ua

*Доктор хімічних наук, професор,
лауреат Державної премії України
в галузі науки і техніки, заслужений
діяч науки і техніки України, голова
журі Всеукраїнських олімпіад з хімії
в 2001–2011 роках*



Ю. Холін

40 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ТЕРНОПІЛЬ, 2003 рік)

8 КЛАС

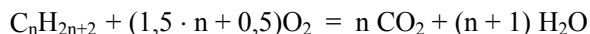
Задача 1. Сірчана кислота

У міцний балон ємністю 9 дм³ помістили за н.у. 40,0 см³ сірчаної кислоти (масова частка кислоти у розчині $w = 95,9\%$; густина розчину $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) і газову суміш, яка складається з насиченого вуглеводню (сполука складу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) і повітря, взятого в кількості, необхідній для повного згоряння вуглеводню. Балон герметично закрили й суміш підпалили. По закінченні реакції та охолодженні до вихідної температури тиск у балоні зменшився на 11,5%. Вважайте, що повітря складається із кисню (об'ємна частка 20%) та азоту (об'ємна частка 80%).

1. Знайдіть формулу спаленого вуглеводню.
2. Визначте об'ємні частки компонентів у вихідній та отриманій газових сумішах.
3. Обчисліть масову й мольну частки сірчаної кислоти в розчині по закінченні досліду.

Розв'язок

1. Об'єм газової суміші складає 8,96 л, що відповідає за н.у. 0,40 моль газуватої речовини. Запишемо рівняння реакції згоряння у загальному вигляді:



Оскільки тиск газу пропорційний числу молекул газу, знаходимо кількість речовини газу до (N_1) і після (N_2) реакції з урахуванням того, що кількість азоту у вихідній суміші вчетверо більша за кількість кисню, а утворену воду поглинула сірчана кислота:

$$N_1 = x \times [1 + (1,5 \cdot n + 0,5) + 4 \times (1,5 \cdot n + 0,5)] = x \cdot (7,5 \cdot n + 3,5),$$

$$N_2 = x \cdot [n + (6 \cdot n + 2)] = x \cdot (7 \cdot n + 2),$$

де x – кількість речовини вуглеводню C_nH_{2n+2} , моль.

Відношення тисків до реакції та після неї

$$P_1 / P_2 = N_1 / N_2$$

тепер запишеться як $(7,5 \cdot n + 3,5) / (7 \cdot n + 2) = 100 / 88,5$. Розв'язуючи рівняння, знаходимо: $n = 3$, формула вуглеводню C_3H_8 (пропан).

2. Об'ємні частки компонентів у вихідній суміші:

$$\chi(C_3H_8) = 1 / (1 + 5 + 20) \times 100\% = 3,85\%, \quad \chi(O_2) = 19,23\%, \quad \chi(N_2) = 76,92\%.$$

Об'ємні частки компонентів у газовій суміші після спалювання вуглеводню:

$$\chi(CO_2) = 3 / (3 + 20) \times 100\% = 13,0\%, \quad \chi(N_2) = 87,0\%.$$

3. Кількість речовини газів до реакції

$$N_1 = [1 + (1,5 \cdot n + 0,5) + (6 \cdot n + 2)] \cdot x = 0,4 \text{ (моль)}.$$

Підставивши значення $n = 3$, знаходимо $x = 0,0154$ (моль). Кількість речовини води, поглинутої сірчаною кислотою, за стехіометрією реакції учетверо більше й становить 0,0616 моль, маса води – 1,11 г. Вихідний розчин містив 70,58 г кислоти та 3,02 г води. Отже, по закінченні досліду масова частка кислоти в розчині дорівнюватиме 94,5%.

У 100 г розчину міститься 94,5 г кислоти та $(100 - 94,5) = 5,5$ г води. Кількість речовини кислоти

$$N(H_2SO_4) = m(H_2SO_4) / M(H_2SO_4) = 94,5 / 98 = 0,96 \text{ (моль)},$$

кількість речовини води

$$N(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 5,5 / 18 = 0,31 \text{ (моль)},$$

мольні частки:

$$x(H_2SO_4) = N(H_2SO_4) / [N(H_2SO_4) + N(H_2O)] = 0,96 / (0,96 + 0,31) = 0,76;$$

$$x(H_2O) = 1 - x(H_2SO_4) = 0,24.$$

Задача 2. Важливий елемент

Хімічний елемент **X** як просту речовину отримують у вигляді м'якого легкого металу. Важливий мінерал, що містить **X**, іноді в минулому використовували як гроші. В одній групі Періодичної системи (див. коротку форму) разом із **X** знаходяться метали із найбільшою та найменшою хімічною активністю.

1. Визначте елемент **X**.

2. Вкажіть вищезгаданий мінерал та його значення в життєдіяльності людини. Яка україномовна назва одного з об'єктів зоряного неба та яким чином нагадує нам про цей мінерал?

3. Яку тривіальну назву, пов'язану із латинською назвою елемента **X**, має велика група його сполук? Наведіть формули та тривіальні назви трьох сполук цієї групи.

4. Запишіть приклади реакцій (не більше 5), за якими можна синтезувати різні важливі сполуки елемента **X**, вкажіть використання цих сполук.

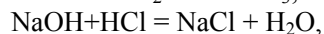
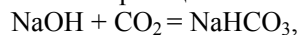
Розв'язок

1. Метали з найбільшою та найменшою хімічною активністю розташовані в першій групі Періодичної системи. Як гроші використовувалися самородні золото, срібло, мідь, а також різні їх стопи, але не їх мінерали. Отже, елемент **X** – натрій.

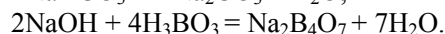
2. Мінерал – NaCl. Він є важливим компонентом їжі тварин і людини. Чумацький шлях нагадує нам про те, як цінували цей мінерал: за кам'яною сіллю чумаки їздили до Криму.

3. Латинська назва натрію – sodium, від неї пішла тривіальна назва групи сполук натрію – соди. Приклади: NaHCO₃ – питна сода, Na₂CO₃ – кальцинована сода, NaOH – каустична сода.

4. Рівняння реакцій



t°



📖 Задача 3. Шифровані речовини

В реакції з водою 2,10 г бінарної сполуки **A** виділяється 2,24 л газу (н.у.) та утворюється водний розчин сполуки **B**. При додаванні до нього водного розчину кислоти **C** утворюється осад речовини **D**, що містить сульфур (масова частка w(S) = 18,60%), гідроген (w(H) = 2,33%), кисень (w(O) = 55,81%) і ще один елемент **E**. При прожарюванні до 120 °C сполука **D** втрачає 15,70%, а при прожарюванні до 200°C – 20,93 % своєї маси (при цьому утворюються сполуки **F** та **G** відповідно).

1. Розшифруйте літерні позначення.

2. Напишіть рівняння хімічних реакцій, згаданих у тексті задачі.

3. Як називають і де використовують продукт **F**? Яка його властивість обумовлює використання? Чому для цієї ж мети не підходить продукт **G**?

Розв'язок

1. Визначимо емпіричну формулу осаду **D**. Кількості атомів елементів у сполуці **D** співвідносяться як

$$n(\text{S}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) : n(\text{E}) = \frac{18,6}{32} : \frac{2,33}{1} : \frac{55,81}{16} : \frac{100 - (18,6 + 2,33 + 55,81)}{M(\text{E})} =$$

$$= 1 : 4 : 6 : \frac{40}{M(\text{E})} .$$

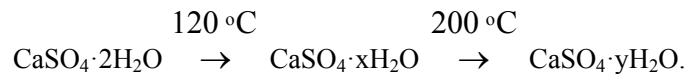
Для різних можливих співвідношень $n(\text{S}) : n(\text{E})$ знаходимо:

$n(\text{S}) : n(\text{E})$	Молярна маса атомів E, $M(\text{E})$, г/моль	Елемент E
1	40	Ca
2	80	Br?
3	120	Sn, Sb?
4	160	Dy?
5	200	Hg?

Єдине прийнятне з хімічної точки зору рішення: елемент **E** – кальцій, сполука **D** – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Оскільки осад **D** утворюється при дії кислоти **C**, що не містить кальцію, на розчин сполуки **B**, приходимо до висновку, що кальцій входить до складу сполуки **A**. Під дією води з виділенням газу розкладаються гідрид, нітрид, карбід кальцію. Легко перевірити, що умові задачі відповідає гідрид (при взаємодії з водою 2,1 г (0,05 моль) CaH_2 виділяється 0,10 моль (2,24 л) водню). Таким чином, елемент **E** – це Ca, сполуки: **A** – CaH_2 , **B** – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, **C** – H_2SO_4 , **D** – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс).

Знайдемо склад продуктів **F** та **G**, що утворюється при розкладі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 200 °C:



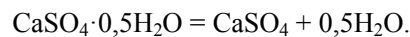
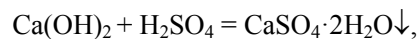
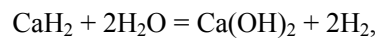
Розв'язуючи рівняння

$$\frac{M(\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{136 + 18 \cdot x}{172} = \frac{100 - 15,70}{100} ,$$

$$\frac{M(\text{CaSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{136 + 18 \cdot y}{172} = \frac{100 - 20,93}{100} ,$$

знаходимо $x = 0,5$; $y = 0$. Отже, сполука **F** – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; сполука **G** – CaSO_4 .

2. Рівняння реакцій



3. Сполука **F** ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) – це палений гіпс (алебастр). При змішуванні тіста з порошку алебастру з водою утворюється гіпс. Внаслідок кристалізації маса стає твердою. Перепалений, повністю зневоднений гіпс (у природі зустрічається у вигляді ангідриту) має стійку кристалічну структуру, внаслідок чого воду не приєднує.

Задача 4. Процеси

Нижче наведено перелік процесів: електроліз, іонізація, кристалізація, відстоювання неоднорідної суміші, конденсація водяної пари, одержання негашеного вапна з вапняку, взаємодія кислоти і основи, розчинення у воді кухонної солі, подрібнення зерна у млині, висвердлювання отворів для вибухових зарядів у скелі та руйнування скелі під час вибуху.

1. Які з цих процесів відбуваються з виділенням енергії, а які – з поглинанням?
2. Які з них, на вашу думку, часто здійснюються в хімічних лабораторіях?
3. Виберіть із цього переліку хімічні процеси.
4. Чи можна вважати ознакою хімічного процесу виділення енергії у формі тепла; світла; радіоактивного випромінювання? Відповідь мотивуйте.

Розв'язок

1. З виділенням енергії відбуваються кристалізація, конденсація водяної пари, взаємодія кислоти й основи; з поглинанням енергії – електроліз, іонізація (атомів або молекул), одержання негашеного вапна прожарюванням вапняку, подрібнення зерна у млині, висвердлювання отворів у скелі, руйнування скелі під час вибуху. Тепловий ефект інших процесів незначний: відстоювання неоднорідної суміші (звичайно екзотермічне) та розчинення у воді кухонної солі (також екзотермічне).

2. В хімічній лабораторії часто здійснюються кристалізація, конденсація водяної пари, рідше – взаємодія кислоти й основи, електроліз, іонізація.

3. Хімічні процеси: електроліз, одержання негашеного вапна, взаємодія кислоти й основи. Фізико-хімічні процеси: кристалізація, розчинення у воді кухонної солі. Інші процеси фізичні.

4. Виділення або поглинання енергії в будь-якій формі не є обов'язковою ознакою хімічної реакції. Так, тепло й світло виділяє освітлювальна лампочка. Радіоактивним випромінюванням супроводжуються високоенергетичні процеси, пов'язані зі зміною структури атомного ядра.

Задача 5. Уран

У середині XIX сторіччя урану приписували такі значення відносної атомної маси: 240 (Менделєєв), 180 (Армстронг), 120 (Берцеліус). Всі ці значення було отримано за результатами аналізу уранової смолки (одного з оксидів урану), який показав, що масова частка урану в цій сполуці складає 84,8%.

1. Якою вважали формулу уранової смолки Менделєєв, Армстронг, Берцеліус?

2. Яка справжня формула цього мінералу? Вкажіть ступені окиснення елементів у цій сполуці.

Розв'язок

1. За Менделєєвим, на один атом урану в урановій смолці припадає $(15,2 : 16) / (84,8 : 240) = 2,69$ атомів кисню, тобто формула сполуки U_3O_8 . Аналогічно, за Армстронгом дістаємо формулу UO_2 , за Берцеліусом – U_3O_4 .

2. Мінерал має змінний склад $UO_{2,0}-UO_{2,67}$.

Подана в умові масова частка кисню відповідає формулі U_3O_8 ($UO_2 \cdot 2UO_3$).
Ступені окиснення: кисень -2 ; уран $+4$ і $+6$ (середній ступінь окиснення урану $+5,33$).

📖 Задача 6. Взаємодія газів

Напишіть по два рівняння реакцій взаємодії двох газів, внаслідок якої утворюються:

- а) одна рідина;
- б) один газ;
- в) два гази;
- г) одна тверда речовина;
- д) одна тверда речовина та одна рідина;
- е) одна тверда речовина та один газ;
- ж) одна рідина та один газ.

Агрегатні стани реагентів і продуктів наведено при атмосферному тиску та температурі $+25^\circ\text{C}$, але припустимі реакції, що відбуваються за інших умов.

Розв'язок

Можливі варіанти відповіді:

- | | | |
|--|---|--|
| а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; | $\text{BrF} + \text{F}_2 = \text{BrF}_3$; | $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$; |
| б) $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCN}$; | $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$; | $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$; |
| в) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; | $\text{F}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{HF} + \text{Cl}_2$; | |
| г) $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$; | $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$; | |
| д) $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; | $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; | |
| е) $\text{ClO}_2 + 2\text{SO}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{SO}_3$; | $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S} + 2\text{HCl}$; | |
| ж) $2\text{HBr} + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{HCl}$; | $\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. | |

📖 Задача 7. Рідина

Рідка за звичайних умов речовина А здатна реагувати з міддю із виділенням газу. Цю рідину масою 39,2 г обережно розчинили у воді, а до добутого розчину по краплях додали надлишок розчину Na_2CO_3 . При цьому виділився газ об'ємом 8,96 л (виміряно за н.у.) і густиною за повітрям 1,52.

1. Визначте речовину А, запишіть рівняння реакцій.
2. Що відбудеться при зміні порядку змішування речовин: а) якщо воду додавати до речовини А; б) якщо розчин А додавати до розчину Na_2CO_3 ?

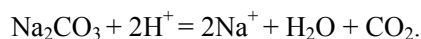
Розв'язок

1. За відносною густиною газу знаходимо його молярну масу:

$$M(\text{газ}) = 29 \cdot 1,52 = 44 \text{ (г/моль)},$$

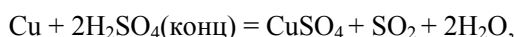
що відповідає вуглекислому газу CO_2 .

Рівняння взаємодії карбонату натрію з кислотою (в іонній формі):

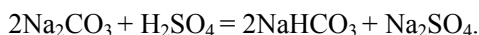


Кількість речовини вуглекислого газу $n(\text{CO}_2) = 0,4$ моль, отже, $n(\text{H}^+) = 0,8$ моль. Якщо кислота одноосновна, то її молярна маса складає 49 г/моль, якщо двоосновна – 98 г/моль. Останнє значення збігається з молярною масою сірчаної кислоти.

Рівняння реакцій:



2. Воду доливати до концентрованої сірчаної кислоти не можна – станеться нещасний випадок внаслідок скипання розчину та виплескування його з посудини. Якщо розведену кислоту по краплях додавати до надлишку розчину карбонату натрію, виділиться менше газу (може не виділитися зовсім):

**📖 Задача 8. Мінерал**

Мінерал X містить ферум (масова частка $w(\text{Fe}) = 36,8\%$) і ще два елементи, масові частки яких однакові. Визначте формулу мінералу та вкажіть ступені окиснення елементів.

Розв'язок

Нехай формульна одиниця сполуки містить один атом феруму. Тоді її молярна маса складає $55,8 / 0,368 = 151,6$ (г/моль). Отже, молярна маса залишку $151,6 - 55,8 = 95,8$ (г/моль). На кожен з двох невідомих елементів приходить по 47,9 г/моль. Це можуть бути Ti і 3O, тоді формула сполуки – FeTiO_3 , один з мінералів титану. Ступені окиснення: Fe +2, Ti +4, O –2.

📖 Задача 9. Японське видання таблиці Д.І. Менделєєва

Певна підгрупа Періодичної системи (див. коротку форму) містить три природні (тобто не одержані штучно) елементи. В японському виданні Періодичної системи на місці їх назв знаходяться ієрогліфічні позначення 1), 2)

та 3), згори вниз по підгрупі. Для порівняння, ієрогліфічні позначення мають також Fe, Pb, Zn, P, S. Інші елементи, приміром, Ru, Ge, Sb, Cf, названі за допомогою набору літер японського алфавіту.

1) 銅 2) 銀 3) 金 4) 白金 5) 水銀
 A) 白 B) 水
 Fe: 鉄 Pb: 鉛 Zn: 亜鉛 P: 燐 S: 硫黄
 Ru: ルテニウム Ge: ゲルマニウム
 Sb: アンチモン Cf: カリホルニウム

1. Про яку підгрупу йде мова в задачі? Відповідь мотивуйте.
2. Елементи з меншим і більшим на одиницю атомним номером відносно елемента 3) позначаються відповідно 4) і 5). Запропонуйте варіанти перекладу українською мовою ієрогліфів A) та Б).
3. Які елементи позначаються однією літерою (див. Періодичну систему)? Чим, на вашу думку, можна пояснити саме такий їх вибір?

Розв'язок

1. Підгрупа містить три елементи, отже, вона (в короткому варіанті) є побічною. Найкоротше позначення (ієрогліф 3) повинен мати елемент-метал, який або важливіше, або став раніше відомим людству. Підгрупи цинку та германію виключаються, оскільки ієрогліф 3) не збігається з ієрогліфічним позначенням Pb, а ієрогліф 1) – з позначенням Zn. Отже, лишається єдиний варіант: підгрупа міді, Cu–Ag–Au.
2. Сусіди золота в Періодичній системі – платина («біле золото») та ртуть («живе срібло» або «рідке срібло»). Отже, ієрогліф A) перекладається українською як «білий». Правильне припущення про переклад ієрогліфа Б): «живий» або «рідкий» (насправді він позначає воду, рідину).
3. Це такі 14 елементів: H, B, C, N, O, F, P, S, K, V, Y, I, W, U. Скоріше за все, однією літерою було позначено елементи, які частіше використовуються в записі хімічних формул (перш за все елементи-органогени), а потім решта (за хронологією відкриття).

📖 Задача 10. Хімічні терміни

Нижче наведений перелік хімічних термінів:

проста речовина, складна речовина, суміш, домішка, розчин, дальтонід, бертолід, метал, неметал, кислота, основа.

1. Об'єднайте терміни за їх змістом у необхідну кількість груп.
2. Виберіть дві з цих груп і запропонуйте визначення всіх термінів, які до них увійшли.
3. Які прості речовини утворюються внаслідок життєдіяльності живих організмів, у тому числі мікроорганізмів? Як ці речовини одержують у промисловості та в лабораторії?

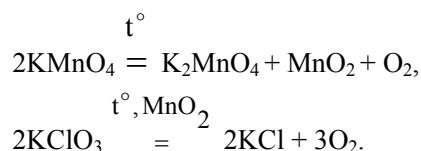
Розв'язок

1. Можливий варіант групування термінів:

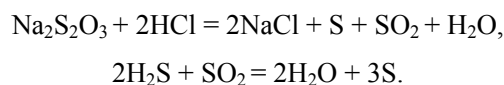
- а) проста речовина, складна речовина, метал, неметал, кислота, основа;
- б) суміш, домішка, розчин;
- в) дальтонід, бертолід.

2. Проста речовина – речовина, яка складається з атомів лише одного хімічного елемента. Складна речовина – речовина, яка складається з атомів декількох хімічних елементів. Метал – проста речовина з характерними «металічними» фізичними та хімічними властивостями: твердість, блиск, електро- та теплопровідність тощо. Неметал – проста речовина з характерними «неметалічними» фізичними та хімічними властивостями. Кислота – сполука, яка складається з атомів водню та кислотного залишку. Основа – сполука, яка складається з атомів металу та гідроксильних груп. Суміш складається з двох (або більше) різних речовин. Домішка – речовина, якої в суміші значно менше, ніж основної. Розчин – однорідна суміш двох або більшого числа речовин. Дальтонід – сполука сталого складу. Бертолід – сполука змінного складу.

3. Внаслідок фотосинтезу зелені рослини утворюють кисень. Деякі бактерії отримують енергію внаслідок окиснення сірководню (H_2S) до сірки. У промисловості кисень виділяють зрідженням повітря. Отримання кисню в лабораторії:



Сірка зустрічається в природі у вигляді простої речовини. Отримати її за хімічними перетвореннями в лабораторії можна, приміром, так:

**9 КЛАС****📖 Задача 1. Неорганічна сполука**

В посудину, наповнену газом **X** (неорганічна сполука), внесли 2,04 г подрібненої бінарної речовини **Y**. Після закінчення реакції, яка супроводжувалась виділенням великої кількості теплоти та світла, на дні посудини було знайдено тільки 3,36 г фториду алюмінію. Також було встановлено, що в процесі реакції газ **X** цілком витратився, а тиск у посудині збільшився у 1,25 рази.

1. Визначте речовини **X** та **Y**.
2. Наведіть рівняння відповідних реакцій.
3. Яку просторову будову має молекула речовини **X**? Вкажіть тип гібридизації орбіталей центрального атома.

Розв'язок

1. Сполука **Y** містить крім **Al** ще один елемент **Z**. За еквівалентним співвідношенням

$$m(\mathbf{Y}) / M\left(\frac{1}{a}\mathbf{Y}\right) = m(\text{AlF}_3) / M\left(\frac{1}{3}\text{AlF}_3\right),$$

де a – еквівалентне число, звідки

$$M\left(\frac{1}{a}\mathbf{Y}\right) = m(\mathbf{Y}) \times M\left(\frac{1}{3}\text{AlF}_3\right) / m(\text{AlF}_3) = 2,04 \times 28 / 3,36 = 17 \text{ (г/моль)},$$

молярна маса еквівалентів **Z**

$$M\left(\frac{1}{b}\mathbf{Z}\right) = M\left(\frac{1}{a}\mathbf{Y}\right) - M\left(\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}\right) = 17 - 9 = 8 \text{ (г/моль)},$$

тобто речовина **Y** – Al_2O_3 . Зрозуміло, що **X** – це або F_2 , або легкий флуорид деякого елемента.

Якщо **X** – F_2 , тиск в системі повинен був зменшитися. Якщо **X** – легкий флуорид, то в процесі реакції утворився б відповідний оксид, при цьому тиск в системі або не змінився, або зменшився. Якщо **X** – флуорид елемента, який утворює нестійкий оксид, тиск в системі може як зростати, так і зменшуватись, а може й не змінитися. У цьому випадку кінцева газова суміш містить кисень та невідому просту речовину **G**.

Розглянемо два випадки:

1) **G** – одноатомний газ,



$$1,25 \cdot 6/n = 6/n + 3/2, n = 1,$$

тоді **X** – EF , тобто розв'язку немає;

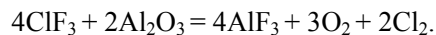
2) **G** – двоатомний газ,



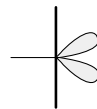
$$1,25 \cdot 6/n = 3/n + 3/2, n = 3,$$

тоді **X** – EF_3 , тобто **X** – це ClF_3 або NF_3 . Однак NF_3 не підходить, оскільки за звичайних умов з Al_2O_3 не реагує.

2. Рівняння реакції:



3. Форма молекули ClF_3 Т-подібна, атом хлору знаходиться у стані sp^3d -гібридизації:



📖 Задача 2. Реакція з хлором

При повному згорянні в хлорі деякого металу, який за даних умов утворює тризарядний катіон, було витрачено 6,72 л (н.у.) хлору і утворилось 32,47 г хлориду.

1. Про який метал йде мова?
 2. Які ступені окиснення може мати цей метал у своїх сполуках? Відповідь ілюструйте прикладами.
 3. Яку масу діоксиду мангану та об'єм розчину хлоридної кислоти (густина 1,15 г/мл) з масовою часткою 30% необхідно взяти для одержання хлору для першої реакції, якщо він утворюється з виходом 70%?
- Використовуйте атомні маси, округлені до цілих чисел (для хлору – 35,5).

Розв'язок

1. Молярний об'єм еквівалентів хлору становить за н.у. $22,4/2 = 11,2$ (л). За законом еквівалентів обчислимо молярну масу еквівалентів хлориду:

$$11,2 \text{ л хлору утворюють } M_{\text{екв}}(\text{хлориду}) \text{ г солі}$$

$$6,72 \text{ л хлору утворюють } 32,47 \text{ г солі}$$

Звідси молярна маса еквівалентів $M_{\text{екв}}(\text{хлорид}) = 54,12$ г/моль, молярна маса еквівалентів $M_{\text{екв}}(\text{метал}) = 54,12 - 35,5 = 18,62$ (г/моль). Оскільки катіон тризарядний, $M(\text{метал}) = 3 \cdot M_{\text{екв}}(\text{метал}) = 55,68$ г/моль, це ферум.

2. Ступені окиснення заліза в сполуках: +3 (FeCl_3); +2 (FeSO_4); змішані +2/+3, формально +1,33 (Fe_3O_4); +6 (K_2FeO_4); 0 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$).

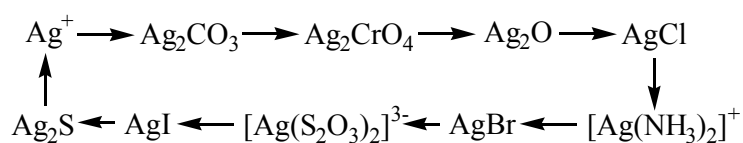
3. Рівняння реакції:



кількість речовини $n(\text{Cl}_2) = 0,30$ моль. За стехіометрією реакції, $n(\text{MnO}_2) = 0,30$ моль, $n(\text{HCl}) = 1,20$ моль. Врахувавши вихід 70%, отримаємо: маса $m(\text{MnO}_2) = 37,3$ г, об'єм $V(\text{розч}) = 181$ мл.

📖 Задача 3. Солі аргентуму

Переважає більшість солей аргентуму нерозчинна у воді. Подано таку схему перетворень:



Добутки розчинності: $K_{\text{S0}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,2 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{S0}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{S0}}(\text{AgOH}) = 1,6 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{S0}}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{S0}}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$; $K_{\text{S0}}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$; $K_{\text{S0}}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6,3 \cdot 10^{-50}$.

1. Сформулюйте умови повного перебігу хімічної реакції в розчині.
2. На прикладі Ag_2CrO_4 поясніть поняття добутку розчинності.

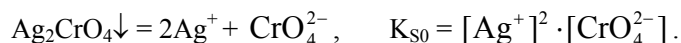
3. Запишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення сполук за наведеною схемою. Для кожної реакції поясніть, чому вона відбувається повністю.

4. Як з точки зору теорії кислот і основ Льюїса слід класифікувати реакцію розчинення AgCl у водному розчині аміаку?

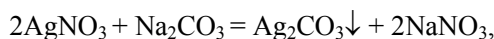
Розв'язок

1. Реакція іонного обміну відбувається до кінця, якщо: один або кілька продуктів погано дисоціюють у розчині; один або кілька продуктів видаляються зі сфери реакції у вигляді осаду чи газу.

2. Добуток розчинності – це константа рівноваги процесу розчинення малорозчинної речовини:

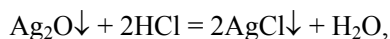
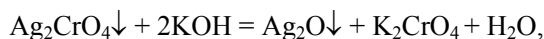


У виразі для константи рівноваги активність твердої фази за визначенням дорівнює 1.



t°

$\text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow + \text{K}_2\text{CO}_3$ (хромат розчинний менше, ніж карбонат),

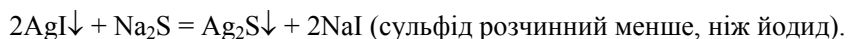


$\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (комплексний іон мало дисоціює),

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}\downarrow + 2\text{NH}_3$ (розчинність аргентум броміду менша, ніж хлориду, і аміачному комплексу не вистачає стійкості),

$\text{AgBr}\downarrow + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^- + 4\text{Na}^+$ (тіосульфатний комплекс дуже стійкий),

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{I}^- = \text{AgI}\downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (йодид ще менше розчинний, ніж бромід),



4. В реакції AgCl із NH_3 сильніша основа Льюїса NH_3 витісняє зі сполуки слабшу основу Cl^- ; з точки зору теорії Льюїса ця реакція є реакцією обміну.

📖 Задача 4. Три елементи

Речовина **A** утворена трьома елементами. За температури 4°C це жовто-зелені кристали. Наважку **A** масою 0,537 г розчинили в надлишку води. До

розчину поступово додали концентрований розчин NaHCO_3 до припинення виділення газу, потім при нагріванні під зниженим тиском і поглинанні продукту водою відігнали кислоту **B**, а в розчині залишилась тільки натрієва сіль **C** (розчин 1). Кислоту **B** деякий час витримали при підвищеній температурі (газ не виділявся), утворився розчин 2, знову здатний реагувати з NaHCO_3 . При додаванні надлишку $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до розчину 1 утворюється осад **X** масою 0,708 г. При додаванні 30,0 мл 0,100 моль/л розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до розчину 2 відбувається хімічна реакція, продуктами якої є основна сіль та кислота, а осаду не утворюється. Подальше додавання $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ веде до утворення 0,708 г осаду **X**, причому для повного осадження необхідно 15,0 мл 0,100 моль/л розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

1. Розшифруйте літерні позначення **A**, **B**, **X**, запишіть рівняння реакцій.

2. Поясніть особливості будови кристалів **A**. Як слід класифікувати ці кристали?

Вважайте, що всі реакції перебігають до кінця. Використовуйте атомні маси, округлені до цілих чисел.

Розв'язок

1. Осад **X** має склад $(\text{Hg}_2)_m\text{L}_2$. Обчислимо молярну масу еквівалентів аніона L^{m-} , взявши до уваги, що число еквівалентності $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в реакції іонного обміну дорівнює 2.

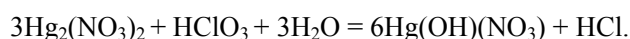
0,5 моль $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ еквівалентні $M_e[(\text{Hg}_2)_m\text{L}_2]$ г осаду

$1,5 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ еквівалентні 0,708 г осаду

Звідси $M_{\text{екв}}[(\text{Hg}_2)_m\text{L}_2] = 236$ г/моль, молярна маса еквівалентів $M_e[\text{L}] = = 236 - 201 = 35$ (г/моль), що відповідає хлориду. Осад **X** – Hg_2Cl_2 , сіль **C** – NaCl , а одним із продуктів гідролізу вихідної речовини є HCl . Кислота **B** слабша за карбонатну, нестійка й також містить хлор, ймовірно, це HOCl . При підвищеній температурі вона диспропорціонує:



Хлоратна кислота окиснює катіон Hg_2^{2+} :



За даними умови, в розчині 2 кількість речовини $n(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2, \text{окиснено}) = = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль. Також $n(\text{Cl}) = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль, з яких у виді HClO_3 знаходилося $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль. Ці дані відповідають стехіометрії реакції окиснення.

Отже, речовина **A** при гідролізі дає еквімолярну суміш HCl і HOCl . Така хімічна поведінка властива молекулярному хлору. Але обчислена молярна маса вихідної речовини складає 178 г/моль, тобто це клатрат $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Клатрати – це сполуки «включення», в яких молекули-гості вміщуються в порожнини кристалічної решітки «хазяїна». Їх слід класифікувати як тверді розчини.

📖 Задача 5. Сульфід фосфору

Сульфід фосфору згоряють з утворенням оксиду фосфору(V) та оксиду сульфуру(IV). Нижче наведено стандартні ентальпії згоряння речовин (кДж/моль).

Речовина	P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}	P_4 (білий)	S (ромб)
$\Delta H^\circ_{\text{згор}}$	-3745	-4774	-5590	-2984	-297

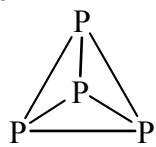
Відомо також, що при утворенні (з розривом двох зв'язків S–S) двох простих зв'язків S–P виділяється в середньому 43,8 кДж/моль, а при утворенні одного подвійного зв'язку S=P виділяється в середньому 25,4 кДж/моль.

1. Наведіть структурну формулу молекули білого фосфору та опишіть її геометрію.

2. Обчисліть кількість простих і подвійних зв'язків між атомами S та P в молекулах сульфідів фосфору.

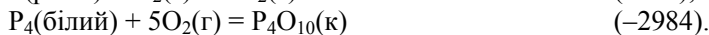
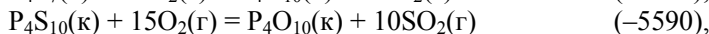
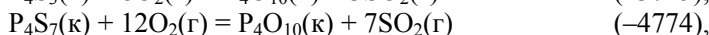
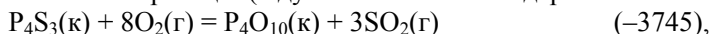
3. За допомогою яких експериментальних методів можна цілком або частково підтвердити висновки, зроблені вами в п. 2?

Розв'язок



1. Молекула P_4 – правильний тетраедр:

2. Рівняння реакцій (в дужках вказано стандартні ентальпії в кДж):



З наведених формул сульфідів фосфору можна зробити висновок, що каркас P_4 в їх молекулах є незмінним. Утворюючи два прості зв'язки, атоми сульфуру можуть приєднуватись по ребрах тетраедра, а одним подвійним – по вершинах. Обчислимо ентальпії реакцій утворення сульфідів фосфору (в кДж/моль):



Нехай при утворенні P_4S_3 містковими стають s атомів сульфуру, а d приєднуються до вершин тетраедра P_4 . Маємо систему рівнянь:

$$s + d = 3;$$

$$43,8 \cdot s + 25,4 \cdot d = 130.$$

Розв'язуючи її, дістаємо: $s = 2,92$, $d = 0,08$. Рішення є наближеним, оскільки в умові наведено середні енергії зв'язків; округлюючи, дістаємо $s = 3$, $d = 0$. Аналогічно для двох інших сульфідів знаходимо $s = 6$, $d = 1$; $s = 6$, $d = 4$, відповідно.

3. Відрізнити P_4S_3 , молекула якого не містить подвійного зв'язку $P=S$, від двох інших сульфідів допоможе ІЧ-спектроскопія. Точні дані про геометрію молекул можна добути за допомогою рентгенодифрактометричних методів (конденсована фаза) та електронграфії (газова фаза).

📖 Задача 6. Нітроген

Нітроген як елемент-органоген входить до величезної кількості біологічно важливих сполук. Але й неорганічна хімія нітрогену різноманітна й багата. Прикладом можуть бути такі гідрогеновмісні сполуки нітрогену: аміак NH_3 , гідразин N_2H_4 , гідроксиламін NH_2OH , гідроген азид NN_3 , нітритна кислота HNO_2 , нітратна кислота HNO_3 .

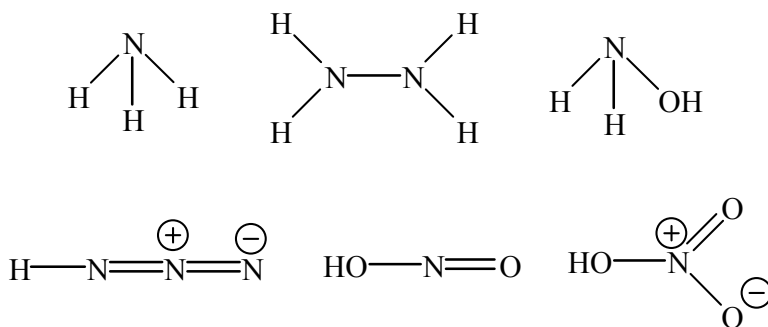
1. Наведіть структурні формули молекул цих сполук.

2. Для яких з цих сполук і чому характерні такі хімічні властивості: лужне середовище водних розчинів; взаємодія з кислотами з утворенням солей; відновлювальна активність у водних розчинах; здатність входити як ліганд до координаційної сфери комплексних сполук? Відповідь підтвердіть рівняннями реакцій.

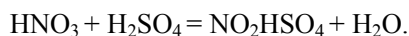
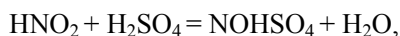
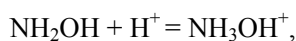
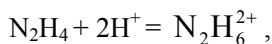
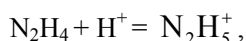
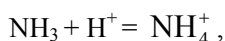
3. Азот є головним компонентом повітря. Чому використовують азотні добрива? Які азотні добрива вам відомі?

Розв'язок

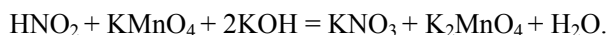
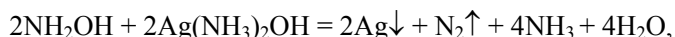
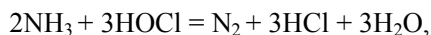
1.



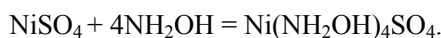
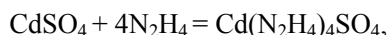
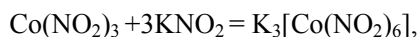
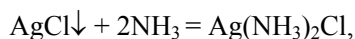
2. Лужне середовище водних розчинів властиве аміаку й гідразину (атом нітрогену несе неподілену пару електронів і здатний приєднувати іон H^+). Гідроксиламін формально є амфотерним, середовище розчину практично нейтральне (мало гідролізує і мало дисоціює). Утворювати солі з кислотами можуть всі речовини, крім гідроген азиду, але нітритна й нітратна кислоти реагують так тільки з дуже сильними кислотами:



Відновниками у водних розчинах здатні бути всі речовини, крім гідроген азиду та нітратної кислоти:



Лігандами в координаційних сполуках частіше виступає аміак, рідко – нітрит- та нітрат-іони. Для гідразину (монодентатний ліганд) та гідроксиламіну комплексоутворення є менш характерним внаслідок їх високої відновлювальної здатності.



3. Зв'язувати атмосферний азот можуть лише небагато рослин. До ґрунту нітроген абіогенним шляхом потрапляє лише під час грози (окиснення азоту, подальша взаємодія з водяною парами). Поширені азотні добрива: карбамід (сечовина), амонійні добрива (наприклад, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), нітратні добрива ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) та їх суміші.

Задача 7. Дослідження Юного хіміка

У хімічному кабінеті Юний хімік знайшов пробірку з металом А. Маса пробірки дорівнювала 17,5221 г. Юний хімік переніс метал у колбу і зважив порожню пробірку. Її маса складала 17,0126 г. Потім додав у колбу розчин азотної кислоти з масовою часткою 30%. Метал повністю розчинився, а водень, який виділився внаслідок реакції, зайняв у перевернутому мірному циліндрі над водою об'єм 273,0 мл.

Розчин, який утворився після додавання азотної кислоти, Юний хімік розлив у дві пробірки.

У першу він зі склянки влив значну кількість розчину лугу. Зміни кольору, виділення газу чи утворення осаду Юний хімік не помітив. «Мабуть, гідроксид цього металу має лужний характер», – вирішив Юний хімік. Після цього він кинув у пробірку шматочок цинку.

До другої пробірки Юний хімік по краплях додав розчин NaOH до рН ~3, а потім – розчин сульфід амонію. При цьому утворився білий осад, а Юний хімік відчув неприємний запах.

1. Виконавши необхідні розрахунки, визначте метал А. Візьміть до уваги, що вихід водню в реакції складає 100% від теоретично можливого, температура в кабінеті 18 °С, атмосферний тиск 745 мм рт. ст., тиск насиченої водяної пари за цієї температури 15,5 мм рт. ст.

2. Напишіть рівняння всіх реакцій, про які йдеться у задачі.
3. Що спостерігав Юний хімік, кинувши у першу пробірку шматочок цинку?
4. Який дослід можна ще зробити, щоб підтвердити висновок про метал **A**?

Розв'язок

1. Маса металу **A** $m(A) = 17,5221 - 17,0126 = 0,5095$ (г).

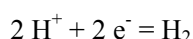
Кількість речовини водню, $n(H_2)$, розраховуємо за рівнянням Менделєєва-Клапейрона

$$P \cdot V = n(H_2) \cdot R \cdot T,$$

$$(745 - 15,5) \cdot 273 = n \cdot 62320 \cdot 291,15,$$

звідки $n(H_2) = 1,098 \cdot 10^{-2}$ (моль).

Для окисно-відновної напівреакції



кількість речовини еквівалентів водню розраховується як

$$n\left(\frac{1}{2} H_2\right) = 2 \cdot n(H_2).$$

$$\text{Отже, } n\left(\frac{1}{2} H_2\right) = 2 \cdot 1,098 \cdot 10^{-2} = 2,195 \cdot 10^{-2} \text{ (моль).}$$

Кількість речовини еквівалентів металу дорівнює кількості речовини еквівалентів водню, що виділився. Скориставшись еквівалентним співвідношенням $n\left(\frac{1}{Y} A\right) = n\left(\frac{1}{2} H_2\right)$, де Y – еквівалентне число, знаходимо:

кількість речовини еквівалентів металу **A** $n\left(\frac{1}{Y} A\right) = 2,195 \cdot 10^{-2}$ (моль). Тоді

молярна маса еквівалентів

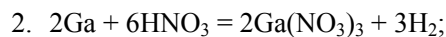
$$M_e\left(\frac{1}{Y} A\right) = m(A) / n\left(\frac{1}{Y} A\right) = 0,5095 / 2,195 \cdot 10^{-2} = 23,21 \text{ (г/моль)}.$$

Еквівалентне число Y відповідає числу електронів, які втрачає атом металу при реакції, а молярна маса атомів металу $M(A) = Y \cdot M_e\left(\frac{1}{Y} A\right)$:

Y	$M(A)$, г/моль	Можливий метал A^*
1	23,21	–
2	46,42	–
3	69,63	Ga
4	92,85	–
5	116,06	–

* з урахуванням хімічних властивостей, описаних в умові задачі.

Отже, єдиний прийнятний висновок: метал **A** – це галій.



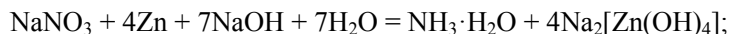
реакції в пробірках:



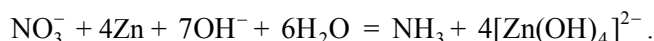
перша пробірка:



(якби Юний хімік додавав розчин NaOH по краплях, він спостерігав би спочатку утворення осаду та наступне розчинення);



3. Юний хімік бачив, що цинк розчиняється, та відчував запах аміаку.



4. Можна нагріти пробірку з металом рукою. Галій, який має температуру плавлення 30°C , розплавиться.

Задача 8. Сполуки мангану

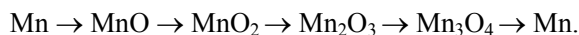
Електронегативність мангану в різних ступенях окиснення становить:
 $\overset{+2}{\text{Mn}}$ 1,45; $\overset{+3}{\text{Mn}}$ 1,7; $\overset{+4}{\text{Mn}}$ 1,85; $\overset{+7}{\text{Mn}}$ 2,1. Електронегативність оксигену $\overset{-2}{\text{O}}$ 3,5,
 хлору $\overset{-1}{\text{Cl}}$ 3,0.

1. Передбачте тип зв'язків Mn–O та Mn–Cl у можливих сполуках мангану з киснем та мангану із хлором.

2. Які з можливих оксидів мангану є переважно іонними (проявляють основні властивості), а які – переважно ковалентними (проявляють кислотні властивості) сполуками? Наведіть рівняння реакцій на підтвердження вашого вибору.

3. Якому з оксидів мангану властива молекулярна будова? Як це відбивається на його фізичних властивостях? Зобразьте структурну формулу цього оксиду.

4. Складіть рівняння реакцій, за якими можна реалізувати такі перетворення (вказіть умови їх перебігу):

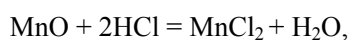
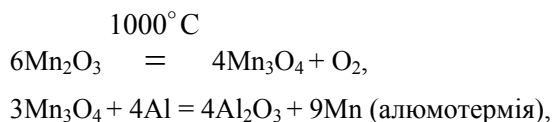
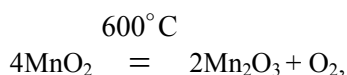
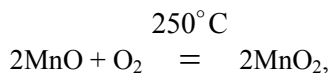
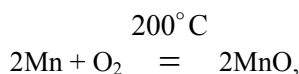


5. Складіть рівняння реакцій оксидів мангану із хлоридною кислотою.

Розв'язок

Якщо різниця електронегативностей хімічних елементів більше 2,1, зв'язок між атомами має іонний характер; при різниці від 0,4 до 2,1 зв'язок має ковалентний полярний характер; якщо різниця менше 0,4, зв'язок має ковалентний неполярний характер. Відомі оксиди MnO, Mn₂O₃, MnO₂, Mn₂O₇ та хлорид MnCl₂. Хлориди мангану (+3), (+4) та (+7) у вільному стані не виділено,

відомі лише комплексні солі K_3MnCl_6 , K_2MnCl_6 . В ряді оксидів MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 послаблюються основні та посилюються кислотні властивості. MnO – іонна сполука. Mn_2O_7 – ковалентна сполука, рідина чорно-зеленого кольору, на відміну від інших оксидів характеризується молекулярною будовою і тому сталим складом.



📖 Задача 9. Загадковий метал

Метал **A** за н.у. реагує з компонентом повітря газом **X** з утворенням білої кристалічної речовини **B**. З газу **X** під дією ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі менше 200 нм утворюється газ **Y**. Після тривалого пропускання газу **Y** через розчин речовини **B** в інертному розчиннику з розчину можна виділити жовту кристалічну речовину **C**. Пропускання газу **Y** крізь розчин речовини **C** в інертному розчиннику веде до утворення червоного розчину речовини **D**, в якій масова частка металу **A** становить 12,6%.

Речовина **C** здатна реагувати з вуглекислим газом нижче $-10^{\circ}C$, при цьому виділяється газ **X** та кількісно утворюється тверда речовина **E**, маса якої менша від маси речовини **C**. Нагрівання **E** вище $900^{\circ}C$ веде до розкладу на речовину **B** та вуглекислий газ.

Розрахунки проведіть з утриманням трьох значущих цифр.

1. Розшифруйте речовини, позначені літерами, запишіть рівняння хімічних реакцій.

2. Роз'ясніть поглиблення кольору в ряді сполук **B** – **C** – **D**.

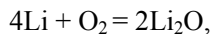
3. Які продукти утворюються при спалюванні металу **A** на повітрі?

Розв'язок

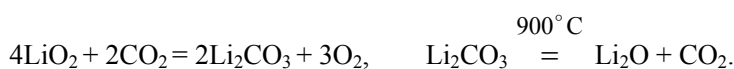
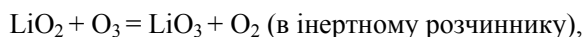
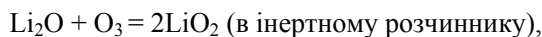
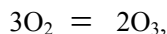
1. Гази **X** та **Y** мають однаковий якісний состав. Враховуючи, що **X** – компонент повітря, приходимо до висновку, що це кисень, а газ **Y** – озон.

Припустимо, що сполука **D** має склад MeO_n , і визначимо метал Me . Спростивши рівняння для масової частки, отримуємо для молярної маси атомів металу: $A(\text{Me}) = 2,307n$ (г/моль). Цьому співвідношенню задовольняє літій при $n = 3$ та, з певним наближенням, берилій при $n = 4$. Але пероксид берилію складу $\text{Be}(\text{O}_2)_2$ не існує, оскільки чотири атоми кисню не можуть бути координовані атомом берилію внаслідок малого радіуса останнього. На роль **C** підходить лише LiO_2 , оскільки в реакції Li_2O_2 з киснем маса твердого залишку зростає.

Відповідь: **X** – O_2 , **Y** – O_3 ; **A** – Li , **B** – Li_2O , **C** – LiO_2 , **D** – LiO_3 , **E** – Li_2CO_3 .

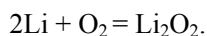
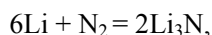


$h\nu$



2. Колір поглиблюється внаслідок зростання поляризованості аніона в ряді $\text{O}^{2-} - \text{O}_2^- - \text{O}_3^-$.

3. При спалюванні літію на повітрі утворюється оксид літію з домішками нітриду та пероксиду (остання незначна):



📖 Задача 10. Корозія металів

Юний хімік дізнався на уроці про корозію металів, способи захисту від неї, а також про те, що надчисте залізо практично не кородує. В його зошиті з'явилося точне визначення: «Корозія металів (від пізньолат. «corrosio» – роз'їдання) – фізико-хімічна взаємодія металевого матеріалу та середовища, яка веде до погіршення експлуатаційних властивостей матеріалу, середовища чи технічної системи, частинами якої вони є». Повернувшись додому, Юний хімік: а) начистив до блиску всі столові прибори (з алюмінію, неіржавіючої сталі та срібла); б) зняв мідний дріт, яким було заземлено його комп'ютер на батарею опалення; в) оскільки шар фарби на батареї був пошкодженим, пофарбував її в темно-коричневий колір; г) зчистив залишки цинкового покриття зі старого жерстяного тазика і пофарбував його; д) золоті обручки батьків, які й так блищали, вкрив безбарвним лаком; е) почистив і залудив (вкрив шаром припою, головними компонентами якого є свинець та олово) декоративну латунну статуетку... А потім додому прийшли батьки.

1. На конкретних прикладах коротко поясніть суть хімічної та електрохімічної корозії. Чому надчисте залізо практично не кородує?

2. Від яких факторів залежить швидкість корозії заліза?

3. Опишіть відомий з давньої історії приклад того, як корозія металу, з якого було зроблено певну інженерну споруду, призвела до отруєння середовища та масових хвороб мешканців міста. Чому, на вашу думку, того часу було використано саме такий метал і чому його солі отруйні для живих організмів?

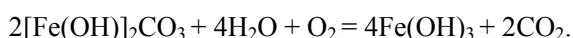
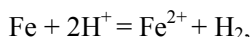
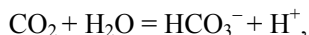
4. Чи піддаються корозії благородні метали? Чому срібло на повітрі поступово тьмяніє?

5. Алюміній – метал, який за хімічною активністю наближається до магнію. Чому з алюмінію можна виготовляти кухонний посуд?

6. Які з дій Юного хіміка дістануть схвалення батьків, а які – навпаки?

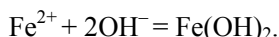
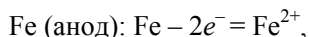
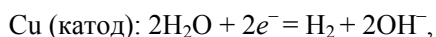
Розв'язок

1. Хімічна корозія під дією води та активних компонентів повітря:



Стехіометрія таких процесів проста, але механізми можуть бути дуже складними.

Електрохімічна корозія відбувається внаслідок утворення гальванічного елемента при приведенні двох металів в електричний контакт:

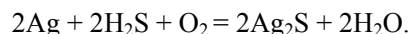


Для надчистого заліза неможливий електрохімічний механізм корозії.

2. Від природи агресивного середовища (небезпечніше кисле та окислювальне). Далі від концентрації окисника й температури, а також від швидкості дифузії реагентів, оскільки реакція є гетерофазною.

3. В давні часи водогони у Римі будували з використанням свинцевих труб. Поступове розчинення свинцю у воді вело до отруєння мешканців. Свинець, ймовірно за все, було використано як метал, який легко піддається обробці й не змінює свого зовнішнього вигляду під дією води, навіть тривалою. Для живих організмів іони п्लумбуму небезпечні, оскільки є сильними комплексоутворювачами.

4. На повітрі благородні метали не кородують. Але срібло тьмяніє внаслідок специфічної взаємодії з H_2S у присутності води (цей процес звичайно не називають корозією, оскільки плівка сульфідів запобігає подальшому руйнуванню металу):



5. Алюміній вкритий з поверхні щільним шаром оксиду алюмінію, хімічно досить інертного.

6. Столові прибори з алюмінію не можна начищати до блиску, тоді як зі срібла або неіржавіючої сталі – можна. Комп'ютер не можна заземляти на

батарею опалення, тим більше мідним дротом. Батарея повинна бути пофарбованою, але не в темний колір (це знизить її тепловіддачу). Цинкове покриття запобігає корозії заліза, створюючи гальванічний елемент, в якому залізо є катодом; навіть коли воно нещільне, цей захист надійніший, ніж шар фарби. Золото (навіть 585 проби, поширеної для ювелірних виробів) не кородує на повітрі. Латунь (сплав міді з оловом), так само як і мідь, окиснюється з поверхні, і від корозії додатково захищають лише ті виробы, які повинні проводити електричний струм.

10 КЛАС

📖 Задача 1. Солі

Наважку солі **A**, до складу якої входять натрій, окисген та елемент **E**, масою 9,500 г (0,050 моль) розчинили у необхідній кількості води. До утвореного насиченого розчину додали надлишок водного розчину гідроксиду кальцію. В результаті взаємодії газ не виділявся, утворився розчин двох лугів та в осад випало 12,00 г сполуки трьох елементів – середньої солі **B**. В цій солі масові частки елементів становлять: $w(\text{O}) = 40,00\%$, $w(\text{Ca}) = 33,30\%$, $w(\text{E}) = 26,70\%$.

1. Розшифруйте елемент **E** та солі **A** і **B**.
2. Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Наведіть структурні формули аніона (**B**) солі **A** та ще п'яти аніонів, склад яких відрізняється від складу аніона **B** лише кількістю атомів кисню.
4. Запропонуйте два методи синтезу **A**.
5. Напишіть рівняння реакцій розкладу **A** при прожарюванні без доступу повітря при температурах а) $100 < t < 600^\circ\text{C}$ та б) $t > 600^\circ\text{C}$.

Розчинність у воді солі **B** знехтуйте.

Розв'язок

1. Сіль **B** має склад $\text{Ca}_x\text{O}_y\text{E}_z$. За даними елементного аналізу

$$x : y : z = \frac{33,30}{40} = \frac{40,00}{16} = \frac{26,70}{A_E} = 0,833 : 2,500 : \frac{26,70}{A_E} = 1 : 3 : \frac{32,0}{A_E},$$

де A_E – молярна маса атомів **E**, г/моль.

При $z = 1$ $A_E = 32,0$ г/моль, що відповідає сульфурі (**E** = S). Тоді **B** – CaSO_3 . Інші значення z не приводять до прийнятних з хімічної точки зору значень A_E .

За умовою задачі вся кількість речовини сульфурі, що містилася в солі **A**, переходить до солі **B**. Отже, маса сульфурі в солі **A** $m(\text{S}) = 0,267 \cdot 12,00 = 3,204$ (г), кількість речовини $n(\text{S}) = 0,100$ (моль). Молярна маса солі **A**

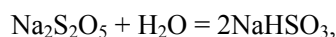
$$M(\text{A}) = 9,500 / 0,05 = 190 \text{ (г/моль)}.$$

Формулу солі можна подати як $a\text{Na}_2\text{O} \cdot b\text{SO}_2$. Оскільки у 0,05 моль **A** міститься 0,10 моль сульфуру, $b = 2$. Знаходимо a :

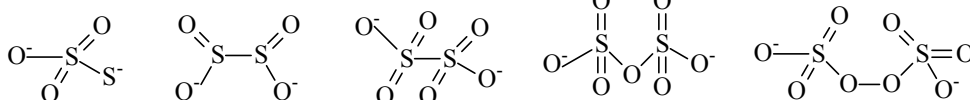
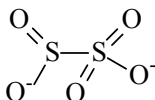
$$a \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}} + 2 \cdot M_{\text{SO}_2} = 190, \text{ звідки } a = 1, \text{ формула солі } \mathbf{A} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5.$$

Отже, **E** – S, **A** – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, **B** – CaSO_3 .

2. Рівняння реакцій:



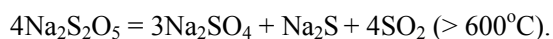
3. Структурні формули:



4. $2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (повільно, при кристалізації),



5. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$ ($> 100^\circ\text{C}$),



📖 Задача 2. Суміш

Суміш містить оксид хрому(III), оксид мангану(II) та інші компоненти, які не беруть участі в окисно-відновних реакціях. Наважку суміші масою 1,5000 г сплавили з пероксидом натрію. Сплав розчинили в гарячій воді, розчин прокип'ятили, охолодили та підкислили сірчаною кислотою до рН ~ 1 (одержали розчин I).

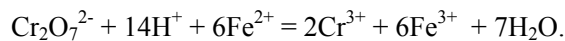
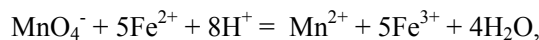
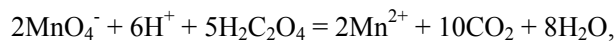
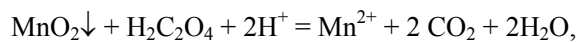
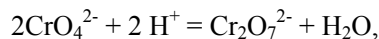
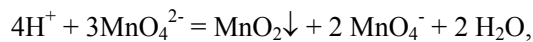
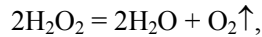
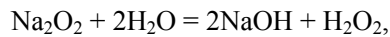
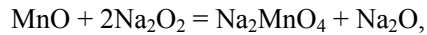
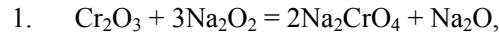
Осад, що утворився, перенесли у конічну колбу, додали 30 мл розчину сірчаної кислоти з концентрацією 0,1 моль/л та 10,00 мл розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ з молярною концентрацією $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0505$ моль/л і нагріли (одержали розчин II). На титрування розчину II витратили 8,24 мл розчину KMnO_4 з невідомою концентрацією.

Розчин I нагріли з 50,00 мл розчину FeSO_4 з молярною концентрацією $C(\text{FeSO}_4) = 0,1002$ моль/л й відтитрували надлишок FeSO_4 тим же самим розчином KMnO_4 (на титрування було витрачено 18,40 мл). Потім у колбу для титрування додали 2,000 мл розчину з $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0505$ моль/л і відтитрували розчином KMnO_4 (на титрування витрачено 20,20 мл).

1. Напишіть рівняння згаданих у тексті реакцій.
2. Визначте молярну концентрацію розчину KMnO_4 .

3. Розрахуйте масові частки оксидів хрому(III) та мангану(II) у суміші.
При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з двома цифрами після коми.

Розв'язок



2. Кількість речовини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, додана в колбу для титрування, $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0,0505 \text{ моль/л} = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, концентрація розчину KMnO_4

$$C(\text{KMnO}_4) = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (2/5) / 20,20 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,0020 \text{ моль/л}.$$

3. Кількість речовини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, що залишилася у розчині II після реакції з MnO_2 :

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{надл}} = 0,0020 \cdot 8,24 \cdot 10^{-3} \cdot (5/2) = 4,12 \cdot 10^{-5} \text{ (моль)},$$

початкова кількість речовини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, доданої до осаду MnO_2 :

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)^0 = 0,0505 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} = 5,05 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)},$$

кількість речовини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, витраченої на відновлення MnO_2 :

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{реакція}} = 5,05 \cdot 10^{-4} - 4,12 \cdot 10^{-5} = 4,638 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)},$$

кількість речовини MnO_2 $n(\text{MnO}_2) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{реакція}} = 4,638 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$,

кількість речовини MnO у суміші $n(\text{MnO}) = 3 \cdot n(\text{MnO}_2) = 1,391 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$,

молярна маса $M(\text{MnO}) = 54,94 + 16,00 = 70,94 \text{ (г/моль)}$,

маса MnO у суміші $m(\text{MnO}) = 1,391 \cdot 10^{-3} \cdot 70,94 = 0,0987 \text{ (г)}$,

масова частка MnO

$$w(\text{MnO}) = (0,0987 / 1,5000) \cdot 100 = 6,58\%.$$

Кількість речовини іонів Fe^{2+} , що залишилися у розчині I після реакцій з окисниками: $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{налл}} = 0,0020 \cdot 18,40 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 1,84 \cdot 10^{-4}$ (моль), початкова кількість речовини іонів Fe^{2+} , доданих до розчину I:

$$n(\text{Fe}^{2+})^0 = 0,1002 \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} = 5,010 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

кількість речовини іонів MnO_4^- у розчині I

$$n(\text{MnO}_4^-) = 2 \cdot n(\text{MnO}_2) = 2 \cdot 4,638 \cdot 10^{-4} = 9,276 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)},$$

кількість речовини іонів Fe^{2+} , що провзаємодіяли з іонами MnO_4^- у розчині I:

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{MnO}_4} = n(\text{MnO}_4^-) \cdot 5 = 5 \cdot 9,276 \cdot 10^{-4} = 4,638 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

кількість речовини іонів Fe^{2+} , що провзаємодіяли з іонами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у розчині I:

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+})_{\text{Cr}_2\text{O}_7} &= n(\text{Fe}^{2+})^0 - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{налл}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{MnO}_4} = \\ &= 5,010 \cdot 10^{-3} - 1,84 \cdot 10^{-4} - 4,638 \cdot 10^{-3} = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}, \end{aligned}$$

кількість речовини іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у розчині I:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{Cr}_2\text{O}_7} / 6 = 1,88 \cdot 10^{-4} / 6 = 3,13 \cdot 10^{-5} \text{ (моль)},$$

кількість речовини Cr_2O_3 у суміші:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 3,13 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

молярна маса $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 52,00 + 3 \cdot 16,00 = 152,00$ (г/моль),

маса Cr_2O_3 у суміші $m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 152,00 = 4,76 \cdot 10^{-3}$ (г),

масова частка Cr_2O_3 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = (4,76 \cdot 10^{-3} / 1,5000) \cdot 100 = 0,32\%$.

Задача 3. Ароматичні вуглеводні

Ароматичні вуглеводні за властивостями відрізняються від циклоалкенів з такими ж розмірами кілець.

1. Які з перелічених нижче ознак відповідають ароматичним вуглеводням, а які – циклоалкенам? Відповідь підтвердіть рівняннями реакцій та прикладами сполук.

- I) схильність до реакцій електрофільного приєднання;
- II) схильність до реакцій електрофільного заміщення;
- III) схильність до реакцій радикального заміщення;
- IV) sp^2 -гібридизація всіх атомів у молекулі;
- V) sp^2 -гібридизація всіх атомів у кільці;
- VI) sp^3 -гібридизація всіх атомів у молекулі;

- VII) плоска форма кільця;
 VIII) плоска форма всієї молекули;
 IX) наявність *цис-*, *транс-*ізомерії.

2. З урахуванням механізму реакцій заміщення в ароматичному ядрі та електронних ефектів замісників розташуйте наведені нижче речовини у порядку збільшення виходу *n*-ізомеру при дії на них бром у присутності залізних ошук:

- I) пропілбензол; II) нітробензол; III) бензолсульфокислота; IV) толуол;
 V) хлорбензол.

Розв'язок

1. Для ароматичних вуглеводнів характерні ознаки II, V, VII, III (за певних умов). Для циклоалкенів – I, III (за певних умов), IX.

2. Нітро- та сульфогрупи – орієтанти II роду, причому нітрогрупа – більш сильний орієтант. Тому у випадку бензолсульфокислоти вихід *n*-ізомеру буде вище. Інші замісники у бензолному ядрі – орієтанти I роду. Внаслідок стеричних перешкод у випадку пропілбензолу вихід *n*-ізомеру вище, ніж при бромованні толуолу, а найвищий вихід *n*-ізомеру буде при бромованні хлорбензолу, оскільки атом хлору володіє від'ємним індуктивним ефектом, який найсильніше проявляється саме в *o*-положенні.

📖 Задача 4. Донорно-акцепторний зв'язок

Молекули NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, AlCl_3 , AsCl_3 та GeCl_4 при взаємодії між собою можуть утворювати донорно-акцепторні комплекси.

1. Які з перелічених речовин є кислотами, а які – основами Льюїса?
 2. Зобразьте просторову конфігурацію молекул а) NH_3 ; б) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; в) AlCl_3 ; г) AsCl_3 ; д) GeCl_4 .

3. Як змінюється геометрична форма при утворенні донорно-акцепторних комплексів: а) $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{NH}_3$; б) $\text{Cl}_3\text{As}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$; в) $\text{Cl}_4\text{Ge}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$? Зобразьте форму комплексів. Поясніть, чому при утворенні комплексу геометрія акцепторного фрагмента може зазнати суттєвих змін, в той час як геометрія донорного фрагмента змінюється незначно (використовуйте метод відштовхування валентних електронних пар Гіллеспі).

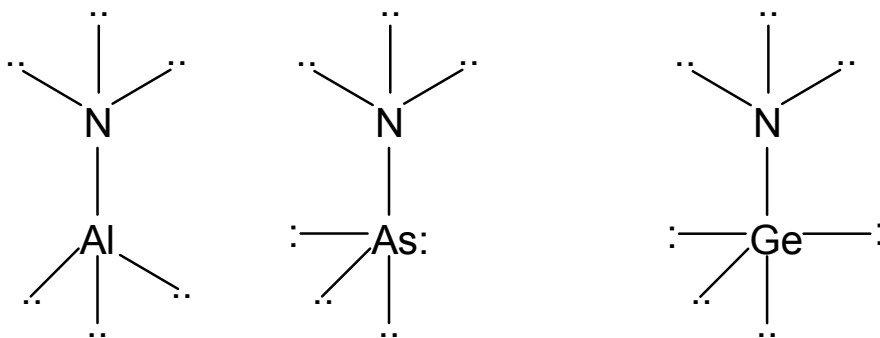
4. В якому з комплексів зв'язок Al–N довший:
 а) $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{NH}_3$ чи $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$; б) $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ чи $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$;
 в) $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ чи $(\text{CH}_3)_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$?
 Свій вибір обґрунтуйте.

Розв'язок

1. AlCl_3 , AsCl_3 , GeCl_4 – кислоти Льюїса (акцептори пари електронів), NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ – основи Льюїса (донори пари електронів).

2. Форми молекул: NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, AsCl_3 – тригональні піраміди; AlCl_3 – майже плоска; GeCl_4 – тетраedr.

3. При утворенні комплексу неподілена електронна пара донора притягується акцептором. Її взаємодія зі зв'язуючими електронними парами донора зменшується. При цьому валентні кути у донорному фрагменті збільшуються. Утворений координаційний зв'язок відштовхує зв'язуючі електронні пари акцептора, що спричиняє зменшення валентних кутів в акцепторному фрагменті. У комплексі виникає також відштовхування безпосередньо зв'язаних атомів, що зменшує валентні кути як у донорному, так і в акцепторному фрагментах. В результаті геометрія AlCl_3 з майже плоскої переходить у пірамідальну, геометрія AsCl_3 з пірамідальної переходить у геометрію типу SF_4 (викривлений тетраедр), геометрія GeCl_4 з тетраедричної переходить у тригонально-біпірамідальну.



4. В комплексах $\text{X}_3\text{Al-NR}_3$ зв'язок Al-N скорочується зі збільшенням електронегативності ліганду X при атомі алюмінію (посилюються акцепторні властивості). Зв'язок Al-N подовжується зі зростанням електронегативності ліганду R при атомі N (донорні властивості стають менш вираженими).

а) $\text{Cl}_3\text{Al-NH}_3$, б) $\text{H}_3\text{Al-N}(\text{CH}_3)_3$, в) $(\text{CH}_3)_3\text{Al-N}(\text{CH}_3)_3$.

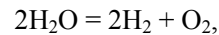
📖 Задача 5. Електроліз

При -3°C в електролізері з інертними електродами провели електроліз 250,0 г водного розчину з масовою часткою Na_2CO_3 6,00%. Після виділення 3,1696 л O_2 та 6,9731 л H_2 (об'єми приведені до н.у.) залишився розчин, що містить луг, Na_2CO_3 (масова частка у розчині 3,68%) і нестійку сіль **A**, аніон якої є діаманітним. При додаванні до одержаного розчину сірчаної кислоти виділяється суміш двох газів, причому молекули одного з них парамагнітні.

1. Розшифруйте формулу солі **A**.
2. Користуючись методом валентних зв'язків, опишіть будову аніонів солей.
3. Вкажіть довжину зв'язків в аніонах, якщо можливі значення (у нм) 0,126; 0,129; 0,142 та 0,147.

Розв'язок

1. Якщо при електролізі відбувається лише розклад води



то кількості речовини газів зв'язані співвідношенням $n(\text{H}_2) = 2n(\text{O}_2)$.

Реально маємо такі кількості речовини:

$$n(\text{H}_2) = \frac{6,9731}{22,4} = 0,3113 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{3,1696}{22,4} = 0,1415 \text{ (моль)},$$

$$\Delta n(\text{H}_2) = 0,3113 - 2 \cdot 0,1415 = 0,0283 \text{ (моль)}.$$

Крім того, змінюється і кількість речовини Na_2CO_3 : початкова кількість речовини

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 = \frac{250 \cdot 0,06}{106} = 0,1415 \text{ (моль)};$$

маса розчину після електролізу

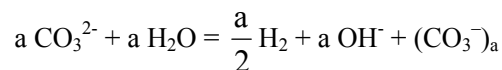
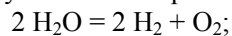
$$m(\text{розчин}) = 250,0 - m(\text{H}_2) - m(\text{O}_2) = 250,0 - 0,3113 \cdot 2 - 0,1415 \cdot 2 = 244,8 \text{ (г)};$$

кількість речовини Na_2CO_3 після електролізу

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{244,8 \cdot 0,0368}{106} = 0,0850 \text{ (моль)},$$

$$\Delta n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1415 - 0,0850 = 0,0565 \text{ (моль)}.$$

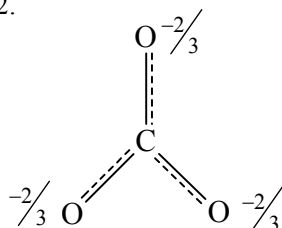
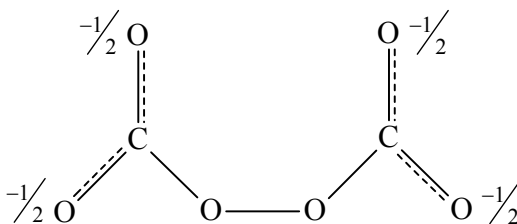
Все це свідчить про участь в електролізі аніона CO_3^{2-} : електроліз відбувається за паралельними схемами:



(коефіцієнти у другому рівнянні записані з урахуванням співвідношення $\Delta n(\text{CO}_3^{2-}) : \Delta n(\text{H}_2) = 0,0565 : 0,0283 = 2 : 1$).

Аніон $(\text{CO}_3^-)_a$ діамагнітний, що можливо при $a = 2$. Тоді сіль **A** – це $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

2.

 $(sp^2; 3\sigma + 1\pi)$ $l(C \equiv O) = 0,129 \text{ нм}$  $(sp^2; 3\sigma + 1\pi - C)$ $(sp^3; 2\sigma - O \text{ в пероксидній групі})$ $l(C \equiv O) = 0,126 \text{ нм}$ $l(C - O) = 0,142 \text{ нм}$ $l(O - O) = 0,147 \text{ нм}$

📖 Задача 6. Карбоніли

У старій книзі з хімії комплексних сполук наводиться така методика синтезу одного з карбонілів кобальту: «До 200 г $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ додати 330 г оцтового ангідриду. Суміш помістити в автоклав та обробляти при температурі 160-180 °С і тиску 250-300 атм надлишком суміші H_2 з CO , взятих в об'ємному відношенні 1 : 4. Через дві години автоклав охолодити та випустити залишковий газ. Продукт реакції – нерозчинні у воді жовтогарячі кристали А».

Наважку кристалів А масою 0,418 г розчинили у 50,0 г бензолу. Зниження температури замерзання розчину порівняно з температурою замерзання бензолу склало 0,125 К.

За даними аналізу, масова частка кобальту у сполуці А дорівнює 34,5%.

1. Знайдіть емпіричну та істинну формули сполуки А. Вкажіть ступінь окиснення кобальту у сполуці.

2. Поясніть: а) з якою метою до реакційної суміші додають оцтовий ангідрид; б) яку функцію виконує водень?

3. Запишіть рівняння реакцій, що відбуваються при синтезі сполуки А.

4. Маса одержаного при синтезі продукту А складає 82 г. Обчисліть його вихід у відсотках від теоретичного.

5. У розчинах карбоніл А існує у вигляді рівноважної суміші трьох ізомерів. Зобразьте просторову будову ізомерів, якщо відомо, що в одному з ізомерів дві молекули CO є містковими лігандами.

6. Спираючись на правило ефективного атомного номера, обґрунтуйте склад комплексу А. Чи належить цей комплекс до кластерних сполук?

7. Запишіть схему молекулярних орбіталей молекули CO . З урахуванням електронної будови комплексоутворювача та лігандів оберіть з наступних тверджень правильні та обґрунтуйте свій вибір.

В комплексі, де немає місткових лігандів CO :

а) молекули CO координовані через атом карбону;

б) молекули CO координовані через атом кисню;

- в) молекули CO є донорами π -електронів;
 г) довжина зв'язку Co–ліганд відповідає порядку зв'язку 1;
 д) зв'язок Co–ліганд у комплексі довший за одинарний;
 е) зв'язок Co–ліганд у комплексі коротший за одинарний;
 ж) комплекс є парамагнітним;
 з) комплекс є діамагнітним.
 8. Укажіть просторову будову комплексів $\text{HMn}(\text{CO})_6$ та $\text{Vr}_3\text{Ge} \cdot \text{Mn}(\text{CO})_5$.
 Кріоскопічна константа бензолу $K = 5,12$.

Розв'язок

1. Емпірична формула карбонілу $\text{Co}_x(\text{CO})_y$.

$$x : y = \frac{w(\text{Co})}{M(\text{Co})} = \frac{w(\text{CO})}{M(\text{CO})} = \frac{34,5}{59} = \frac{100 - 34,5}{28} = 1 : 4.$$

Отже, емпірична формула сполуки **A** – $\text{Co}(\text{CO})_4$. Відповідна формульна маса $M_{\text{ф}} = 171$ г/моль.

З кріоскопічних даних знаходимо молярність розчину **A** у бензолі:

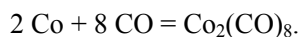
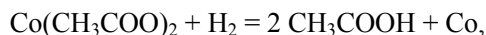
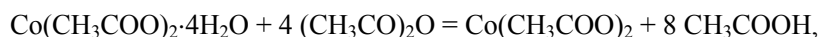
$$m = \Delta T / K = 0,125 / 5,12 = 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/кг)},$$

звідки молярна маса

$$M(\text{A}) = 0,418 / (m \cdot 0,05) = 342 \text{ (г/моль)}.$$

Таким чином, істинна формула **A** – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Ступінь окиснення кобальту – 0.

- Оцтовий ангідрид – зневоднюючий реагент; водень – відновник.
- Рівняння реакцій:



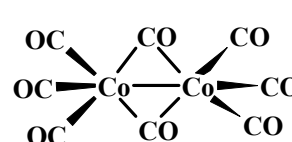
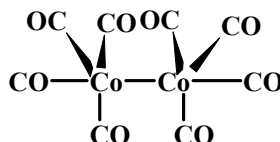
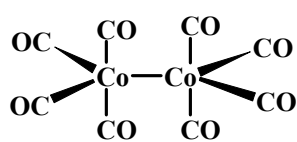
- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (1/2) \text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Теоретична маса карбонілу

$$m_{\text{теор}} = \frac{1}{2} \times \frac{m(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})} \times M(\text{Co}_2(\text{CO})_8) = \frac{1}{2} \times \frac{200}{249} \times 342 = 137 \text{ (г)},$$

практичний вихід $\eta = (82 / 137) \cdot 100\% = 60\%$.

5-6.



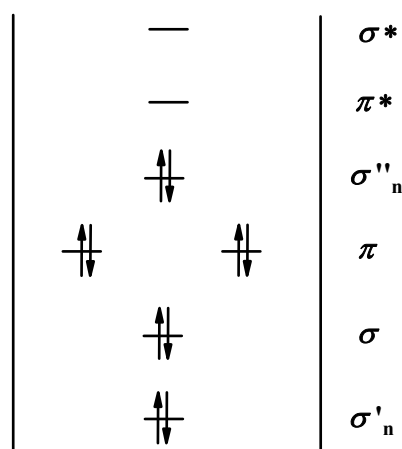
За правилом ефективного атомного номера кожен атом елемента доповнює у сполуках свою зовнішню оболонку до оболонки наступного благородного газу. Атоми перехідних елементів мають накопичувати навколо себе 18 електронів. При такому підрахунку слід ураховувати 3d- та 4s-електрони кобальту, по два електрони від кожної немісткової молекули CO та по одному електрону від кожної місткової молекули. Кобальт у нульовому ступені окиснення на зовнішніх орбіталах має 9 електронів. У сильному полі лігандів CO ці електрони максимально спарюються, заповнюючи 3d-орбіталь. Оскільки після спарювання залишається один неспарений електрон, утворюється зв'язок Co–Co.

Для комплексу, в якому немає місткових молекул, 18 електронів у кожного атома кобальту містять: 9 електронів кобальту, 8 електронів від чотирьох молекул CO та 1 електрон зв'язку Co–Co.

В комплексі, де дві молекули CO є містковими лігандами, 18 електронів містять: 9 електронів кобальту, 6 електронів від трьох немісткових молекул CO, 2 електрони від двох місткових молекул та 1 електрон зв'язку Co–Co.

Комплекс $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ належить до кластерних.

7.



Правильні твердження:

- молекули CO координовані через атом карбону (це впливає з діаграми MO);
- зв'язок Co–ліганд у комплексі коротший за одинарний, оскільки утворюється дативний π -зв'язок за рахунок вакантних розрихляючих π^* -орбіталей CO та донорних d-орбіталей металу;
- комплекс є діаманітним.

8. У комплексах манган має конфігурацію зв'язків, близьку до октаедричної, у комплексі $\text{Vr}_3\text{Ge}\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ германій має конфігурацію зв'язків, близьку до тетраедричної.

Задача 7. Біла сполука

Біла кристалічна сполука X розкладається під дією H_2SO_4 . Наважку сполуки X масою 3,15 г розчинили в 1,00 л концентрованої сірчаної кислоти (масова частка H_2SO_4 96,5%). Реакційну суміш нагріли до 323 K і стежили за протіканням реакції, час від часу відбираючи з розчину аліквоти по 1,00 мл. Вміст вихідної

речовини **X** в аліквотах контролювали за допомогою титрування розчином KMnO_4 з концентрацією 0,0010 моль/л (див. табл.). Протягом усього дослідження з реактора виділялася еквімолярна газова суміш двох оксидів з густиною $\rho = 1,489$ г/л (при тиску 748 мм рт.ст. і температурі 290 К). По закінченні дослідження з'ясувалось, що кількість речовини H_2SO_4 не змінилася, але концентрація її розчину зменшилася.

t, хв.	0	300	600	900	1200
V(KMnO_4), мл	10	6,55	4,10	2,65	1,80

1. Визначте сполуку **X**.
2. Наведіть рівняння реакцій, згаданих у тексті задачі.
3. Визначте порядок реакції та знайдіть константу швидкості реакції. Вважайте, що під час реакції об'єм розчину залишається незмінним (1 л).

$$\text{Універсальна газова стала } R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}} = 62320 \frac{\text{мл} \times \text{мм рт.ст.}}{\text{моль} \times \text{К}}.$$

Розв'язок

1. Для визначення середньої молярної маси суміші газів скористаємося рівнянням Менделєєва–Клапейрона $P = \frac{\rho}{M_{\text{ср}}} RT$, звідки

$$M_{\text{ср}} = 1,489 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{мл}} \times 62360 \frac{\text{мл} \cdot \text{мм рт.ст.}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \times 290 \text{К} \times \frac{1}{748 \text{ мм рт.ст.}} = 36 \text{ г/моль}.$$

Позначимо молярну масу першого оксиду M_1 , другого – M_2 . За умовою задачі $M_1 < 36$ г/моль. Оскільки суміш газів є еквімолярною,

$$0,5 \cdot M_1 + 0,5 \cdot M_2 = M_{\text{ср}},$$

звідки $M_2 = 72 - M_1$ (г/моль).

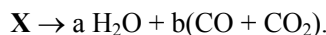
Перший оксид – газ за кімнатної температури й містить елемент з молярною масою атомів менше 20 г/моль. З цього випливає, що цим оксидом може бути CO чи NO.

Якщо перший оксид NO, то $M_2 = 72 - 30 = 42$ (г/моль) – таких оксидів немає.

Якщо перший оксид CO, то $M_2 = 72 - 28 = 44$ (г/моль), другий оксид – CO_2 .

Отже, при розкладі речовини **X** виділялась еквімолярна суміш CO та CO_2 .

Можна припустити, що зменшення концентрації сірчаної кислоти відбулося за рахунок розведення водою (концентрована сірчана кислота – поширений зневоднюючий агент). Тоді схема розкладу речовини **X** має вигляд:



За результатами титрування аліквоти розчину в момент часу $t = 0$ можна розрахувати молярну масу еквівалентів **X**, $n\left(\frac{1}{Y} \text{X}\right)$, де Y – еквівалентне число речовини **X** в окисно-відновній реакції. Значення $n\left(\frac{1}{Y} \text{X}\right)$ дорівнює кількості речовини еквівалентів KMnO_4 , що пішли на титрування. В кислому середовищі

відбувається відновлення $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, тому молярна концентрація еквівалентів KMnO_4 у розчині титранту

$$C_e\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) = 5 \cdot c(\text{MnO}_4^-) = 0,005 \text{ (моль/л)}.$$

Отже, кількість речовини еквівалентів X в 1 мл розчину

$$n\left(\frac{1}{Y}X\right) = C_e\left(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,005 \text{ моль/л} \times 0,01 \text{ л} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Маса X в 1 мл розчині становить $3,15 \cdot 10^{-3}$ г, у відповідності з чим молярна маса еквівалентів X

$$M_e\left(\frac{1}{Y}X\right) = 3,15 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} = 63 \text{ г/моль}.$$

Еквівалентне число речовини X дорівнює кількості електронів, які віддає молекула сполуки X при окисненні. Молярна маса

$$M(X) = Y \times M_e\left(\frac{1}{Y}X\right) = 63 \cdot Y \text{ (г/моль)}.$$

Маємо рівняння:

$$M(X) = Y \times M_e\left(\frac{1}{Y}X\right) = a \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + b \cdot M(\text{CO}) + b \cdot M(\text{CO}_2),$$

де Y , a , b – цілі числа,

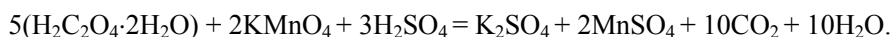
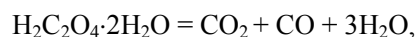
$$M(X) = 18a + 72b = 63 \cdot Y.$$

При $Y = 1$ $M(X) = 63$ г/моль, звідки $b < 0$, що неможливо.

При $Y = 2$ $M(X) = 126$ г/моль, що відповідає $b = 1$ та $a = 3$.

Тоді брутто-формула X – $\text{H}_6\text{C}_2\text{O}_6$. Таку брутто-формулу має кристалогідрат складу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (біла кристалічна речовина).

2. Рівняння реакцій:



3. За результатами титрування знаходимо молярні концентрації $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у різні моменти часу:

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = V(\text{KMnO}_4) \cdot C(\text{KMnO}_4) \cdot (5/2) / V_{\text{аліквота}} = 2,5 \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

t , хв.	0	300	600	900	1200
$V(\text{KMnO}_4)$, л	0,01	$6,55 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, моль/л	0,025	0,0164	0,010	$6,63 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$

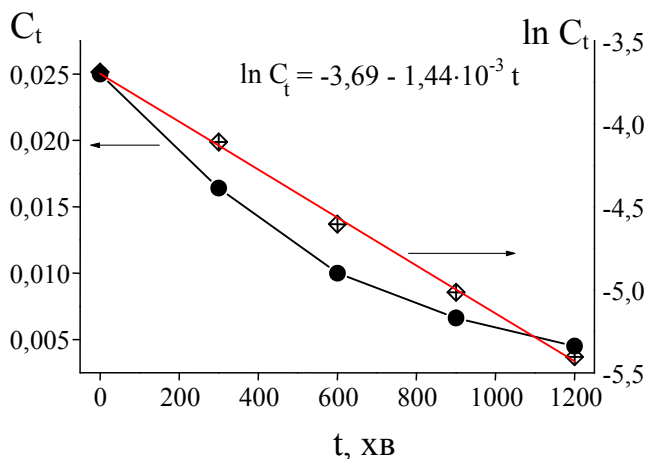
Перевіряємо гіпотезу про нульовий порядок реакції (n). У цьому випадку концентрація вихідної речовини лінійно зменшується з часом:

$$C_t = C_0 - k \cdot t.$$

Легко бачити (рис.), що $n \neq 0$. Якщо реакція має перший порядок,

$$C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t),$$

існує лінійна залежність $\ln C_t = \ln C_0 - k \cdot t$. Дійсно, залежність $\ln C_t$ від часу є лінійною (див. рис.). Отже, реакція має перший порядок, а константа швидкості $k = 1,44 \cdot 10^{-3}$ хв.



📖 Задача 8. Ізомерні вуглеводні

Ізомерні вуглеводні **A** та **B** (C_6H_{10}) по-різному реагують з речовиною **X**. **A** досить легко дає суміш оптично неактивних стереоізомерів **C**₁ та **C**₂. Реакція з **B** потребує тривалого нагрівання, при цьому з невеликим виходом утворюється суміш енантіомерів **C**₃ та **C**₄, які є стереоізомерами **C**₁ та **C**₂. Якщо реакцію проводити в присутності I_2 , то завжди утворюються **C**₁ та **C**₂. При гідролізі **X** та **C**_{*i*} (*i* = 1, 2, 3, 4) утворюються кислоти **Y** та **D**_{*i*}, молярні маси еквівалентів яких у реакціях нейтралізації дорівнюють відповідно 58 г/моль та 99 г/моль. У спектрах ПМР сполук **C**₁ та **C**₂ є чотири сигнали зі співвідношенням інтегральних інтенсивностей 1 : 1 : 1 : 3, а в ІЧ-спектрах **X** та **C**_{*i*} наявні дві інтенсивні смуги при 1850 та 1790 cm^{-1} (відповідають симетричним та асиметричним коливанням одного угруповання атомів).

1. Розшифруйте речовини, позначені літерами.
2. Назвіть вуглеводні **A** та **B** за *Z,E*-номенклатурою.
3. Поясніть різну реакційну здатність **A** та **B**. В чому полягає роль йоду?
4. Який з ізомерів – **C**₁ чи **C**₂ – є продуктом кінетичного, а який – продуктом термодинамічного контролю?

Розв'язок

Виходячи з брутто-формули **A** та **B** встановлюємо, що ступінь ненасиченості молекул два, тобто вони можуть бути дієнами, циклічними сполуками з одним подвійним зв'язком чи біциклами.

5. Порівняйте розчинність CuS в одержаному розчині з його розчинністю у розчині HCl з концентрацією 0,10 моль/л.

Сполука	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
NH ₄ HS, тв.	-156,9	113,4
NH ₃ , газ	-45,9	192,6
H ₂ S, газ	-20,4	205,6

$$\lg K_H(\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+) = 9,24;$$

$$\lg \beta_4(\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 12,03;$$

$$\lg K_{S0}(\text{CuS, тв} = \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}) = -35,2;$$

$$\lg K_{a1}(\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+) = -7,05;$$

$$\lg K_{a2}(\text{HS}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}^+) = -12,9.$$

Густину розчинів прийміть рівною 1,000 г/мл. Об'ємом твердого гідросульфиду в посудині та зміною об'ємів розчинів при реакціях знехтуйте. Вважайте, що Cu(II) та NH₃ утворюють у розчині єдиний комплекс Cu(NH₃)₄²⁺.

Розв'язок

1. Реакцію розкладу NH₄HS описує рівняння



$$\Delta_r H_{298}^0 = -45,9 - 20,4 - (-156,9) = 90,6 \text{ (кДж/моль)},$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 192,6 + 205,6 - 113,4 = 284,8 \text{ (Дж/(моль·К))}.$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 = 90600 - 298,15 \cdot 284,8 = 5687 \text{ (Дж/моль)}.$$

2. Позначимо стандартну константу рівноваги K_a.

За визначенням,

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K_a = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_a,$$

$$\lg K_a = -\Delta_r G_{298}^0 / (2,3 \cdot R \cdot T) = -5687 / (2,3 \cdot 8,314 \cdot 298,15) = -1,00; \mathbf{K_a = 0,10}.$$

Стандартна константа рівноваги

$$K_a = \prod_i \tilde{P}_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{v_i},$$

де P₀ – стандартний тиск (10⁵ Па), P_i – парціальний тиск і-го реагенту, v_i – його стехіометричний коефіцієнт (+ для продукту реакції, – для вихідної речовини). Отже,

$$K_p = K_a \cdot (P_0)^{+\Delta v} [\text{Па}].$$

$$K_p = 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^5 \text{ Па})^2 = 1 \cdot 10^9 \text{ Па}^2.$$

3. Парціальні тиски NH_3 та H_2S при 25°C становлять

$$p(\text{NH}_3) = p(\text{H}_2\text{S}) = (K_p)^{1/2} = (1 \cdot 10^9)^{1/2} = 3,2 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Загальний тиск становить $2 \times 3,2 \cdot 10^4 = 6,4 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Вважаючи гази ідеальними, за рівнянням Менделєєва–Клапейрона знаходимо кількості речовини газів: $PV = n(\text{газ}) \cdot RT$, де $n(\text{газ}) = n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_2\text{S})$. Звідси кількість речовини газу

$$n(\text{газ}) = 3,2 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / (8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \times 298 \text{ К}) = 0,13 \text{ моль.}$$

До реакції у посудині знаходилося

$$n^0(\text{NH}_4\text{HS}) = m^0(\text{NH}_4\text{HS}) / M(\text{NH}_4\text{HS}) = 30,0 \text{ г} / 51 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,59 \text{ моль.}$$

Кількість речовини твердого NH_4HS за умов рівноваги дорівнює

$$n_{\text{тв}}(\text{NH}_4\text{HS}) = 0,59 - 0,13 = 0,46 \text{ (моль)}, \text{ а маса} - 0,46 \text{ моль} \times 51 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 23,5 \text{ г.}$$

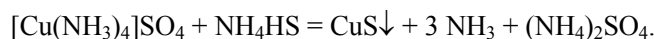
4. Кількість речовини гідросульфиду амонію

$$n(\text{NH}_4\text{HS}) = 11,48 / 51 = 0,225 \text{ (моль)},$$

кількість речовини $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

$$\begin{aligned} n([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4) &= m([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \\ &= 57,00 / 246 = 0,250 \text{ (моль)}. \end{aligned}$$

Отже, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ знаходиться у надлишку, і практично весь сульфур з NH_4HS буде осаджено у вигляді CuS :



Таким чином, розчин буде утворено з $(0,250 - 0,225) = 0,025$ (моль) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$,

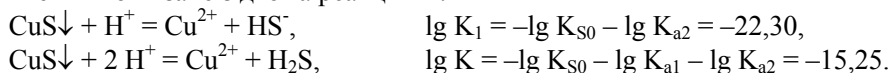
$$3 \cdot 0,225 = 0,675 \text{ (моль) NH}_3 \text{ та } 0,225 \text{ моль } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.$$

При надлишку аміаку $\text{Cu}(\text{II})$ буде, переважно, знаходитися в комплексі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а величина рН визначатися рівновагою



$$\text{Тоді } \mathbf{pH} = 9,24 + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,24 + \lg \frac{3 \times 0,225}{2 \times 0,225} = 9,24 + \lg 1,5 = \mathbf{9,42}.$$

5. Розрахуємо розчинність CuS у розчині HCl з концентрацією $0,10$ моль/л. Розчинення пов'язане з двома реакціями:



Розчинність

$$L_1 = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 10^{-22,3} / 0,1^{-1} + 10^{-15,25} / 0,1^2 = \\ = 5 \cdot 10^{-22} + 5,6 \cdot 10^{-14} = 5,6 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}.$$

Розрахуємо розчинність CuS у розчині, що містить комплекс купруму, аміак та сіль амонію. При рН 9,4 домінуючою у розчині частинкою, що містить сульфур, є гідросульфід-аніон, а концентрації сульфід-іонів та H₂S будуть на декілька порядків менше. Тому можна вважати, що розчинення CuS пов'язане з реакцією між ним та домінуючими у розчині реагентами:



$$\lg K_{\text{розчинення}} = \lg K_{\text{S0}} + \lg \beta_4 - \lg K_{\text{H}} - \lg K_{\text{a2}} = -19,51.$$

Концентрації реагентів становлять: [Cu(NH₃)₄]²⁺ – 0,050 моль/л; NH₃ – 1,35 моль/л; NH₄⁺ – 0,90 моль/л. Розчинність

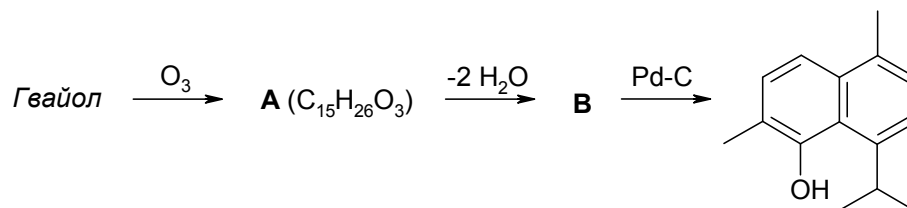
$$L_2 \approx [\text{HS}^-] = K_{\text{B}} \times [\text{NH}_3]^3 \times [\text{NH}_4^+] \times [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]^{-1} = \\ = 10^{-19,51} \cdot 1,35^3 \cdot 0,9 \cdot 0,05^{-1} = 1,4 \cdot 10^{-18} \text{ (моль/л)}.$$

Розчинність CuS у розчині HCl більше у $(5,6 \cdot 10^{-14} / 1,4 \cdot 10^{-18}) = 40000$ разів.

11 КЛАС

📖 Задача 1. Гвайол

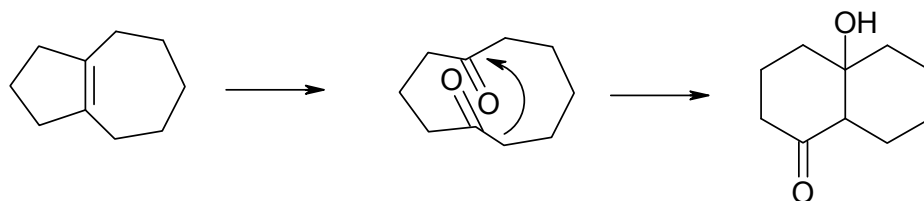
Гвайол – кристалічний спирт (терпеноїд) C₁₅H₂₆O, виділений з масла деревини *Bulnesia sarmientii*, дає в результаті дегідратації з наступним дегідруванням сіркою небензоїдний ароматичний вуглеводень **X** C₁₅H₁₈ синього кольору. Цей вуглеводень розчиняється у концентрованій сірчаній кислоті, при цьому інтенсивне забарвлення зникає. При розведенні цього розчину водою **X** регенерується в незмінному вигляді. *Гвайол* дуже важко піддається каталітичному гідруванню, а в результаті наведеної нижче схеми перетворень від *гвайолу* можна перейти до похідного нафталіну (сполука **A** – єдиний продукт озонулізу).



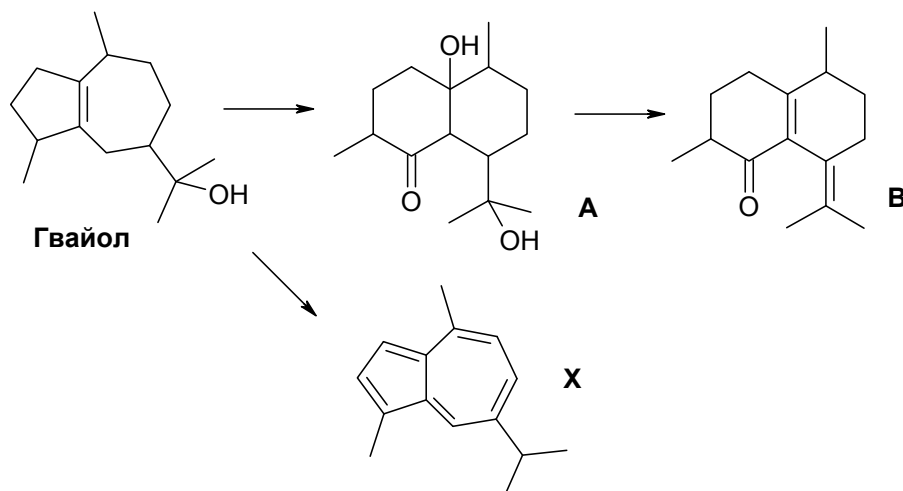
1. Встановіть будову *гвайолу* та **X**, якщо відомо, що *гвайол* має гідроксильну групу при третинному екзоциклічному атомі карбону.
2. Поясніть синє забарвлення **X** та його поведінку у розчинах кислот.
3. Розшифруйте схему перетворень та поясніть утворення **A**.
4. Скільки ізопренових фрагментів містить сполука **X**?
5. Віднесіть сигнали в спектрі ЯМР вуглеводню **X** на ядрах ^1H : 0,98 (6H, д), 1,56 (3H, с), 1,84 (3H, с), 2,28 (1H, геп), 6,10 (1H, д), 6,21 (1H, д), 6,47 (1H, д), 6,85 (1H, д), 7,55 (1H, д).

Розв'язок

Виходячи з того, що **X** – ароматичний вуглеводень, забарвлений в синій колір, можна зробити припущення, що він є похідною азулену. Один з можливих шляхів переходу від скелету азулену до скелету нафталіну може бути таким:

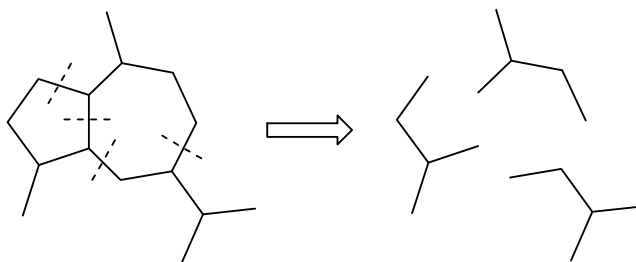


Тепер, виходячи зі структури похідної нафталіну та брутто-формули *гвайолу*, однозначно розшифровується його структура та ланцюг перетворень:



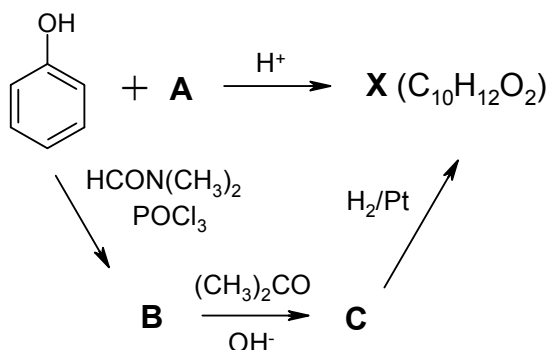
Синє забарвлення похідної азулену можна пояснити смугою переносу заряду між негативно зарядженим п'ятичленним циклом та позитивно зарядженим семичленним. При розчиненні **X** у сильній кислоті відбувається протонування, яке «нейтралізує» негативний заряд у п'ятичленному циклі і робить неможливим виникнення смуги переносу заряду.

Вуглецевий скелет *гвайолу* терпеноїдний, тобто складається з фрагментів ізопрену, що видно з рисунка.



📖 Задача 2. Смак та запах малини

Нижче наведено два шляхи синтезу з фенолу речовини **X**, яка обумовлює смак та запах малини. Відомо, що перманганатом калію **X** окиснюється до *n*-гідроксибензойної кислоти та дає позитивну йодоформну пробу. У сильно-лужному розчині **X** реагує з CO_2 з утворенням речовини **Y**, яка, в свою чергу, взаємодіє з борною кислотою з утворенням сильної кислоти **Z**, аніон якої є хіральним.



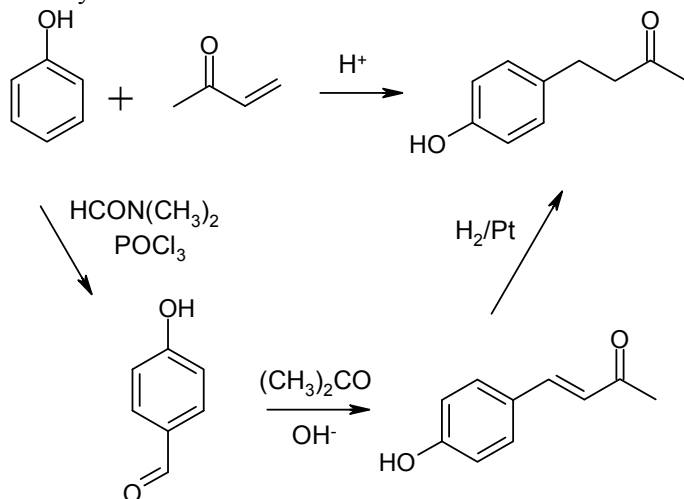
1. Встановіть будову **X** та розшифруйте схеми синтезу.
2. Наведіть схеми усіх згаданих перетворень.
3. Поясніть, чому **Z** – сильна кислота і чому її аніон хіральний.

Розв'язок

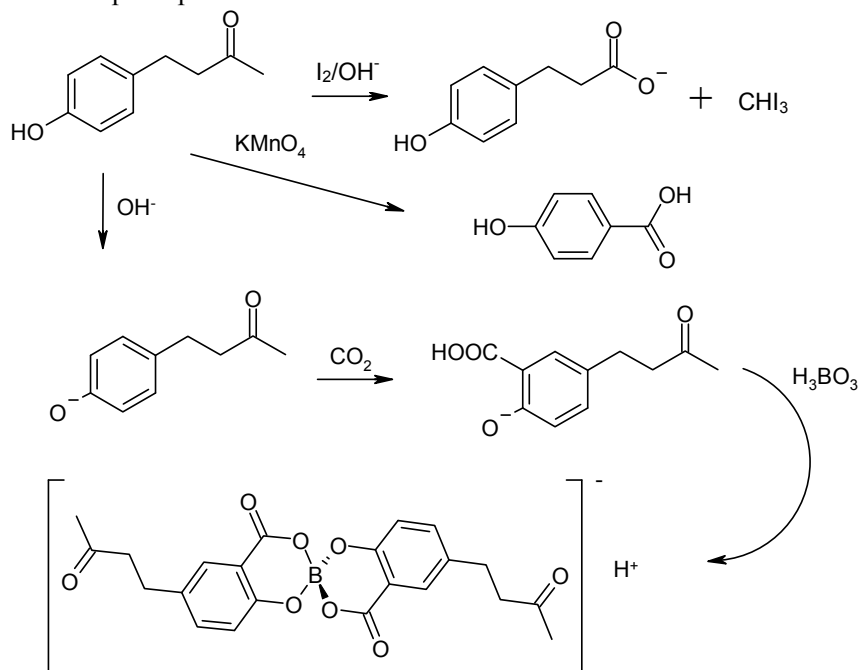
Проаналізувавши умову в пошуках **X**, можна прийти до висновку, що єдина можлива сполука – це 4-(*n*-гідроксифеніл)-2-бутанон. Дійсно, йодоформна реакція вказує на присутність у молекулі **X** метилкетонної групи; окиснення перманганатом до *n*-гідроксибензойної кислоти вказує на те, що **X** – похідна *n*-заміщеного фенолу, участь у реакції Кольбе–Шмідта (взаємодія солі фенолу з CO_2 з утворенням ароматичної гідроксикислоти) свідчить про те, що ми маємо справу з фенолом, у якого вільна OH -група.

Гідроксикислота **Y**, що утворилася в цій реакції, реагує з H_3BO_3 з утворенням сполуки **Z** іонної будови, катіоном якої є протон (це причина високої кислотності), а оптична активність обумовлюється наявністю комплексного аніона з віссю хіральності.

Схеми синтезу:



Схеми перетворень:



📖 Задача 3. Правило Дюлонга і Пті

У твердій координаційній сполуці **A**, до складу якої входить метал **X**, масові частки елементів нітрогену, карбону, сульфуру та гідрогену дорівнюють відповідно 16,23%; 6,95%; 18,55%; 1,74%. При взаємодії водних розчинів **A** та аргентум нітрату утворюється сполука **B**. Її молярна маса у 1,4927 рази перевищує молярну масу сполуки **A**.

Питома теплоємність простої речовини (металу), утвореної елементом **X**, дорівнює 0,133 Дж/(г·К). Цей метал повільно реагує з гарячими концентрованими азотною та сірчаною кислотами й піддається корозії у розплавах лугів.

1. Визначте елемент **X**, розшифруйте речовини, позначені літерами, та наведіть структурні формули **A** і **B**, якщо в молекулі **A** є тільки одна вісь симетрії другого порядку, координаційне число атомів елемента **X** у комплексах **A** і **B** однакове, а в лігандах є потрійний зв'язок.

2. Напишіть рівняння реакції металу **X** з сумішшю HNO_3 і HCl .

3. До якого класу сполук належить **B**? Наведіть один-два приклади таких сполук. Назвіть щонайменше три фактори, які пояснюють утворення таких сполук.

4. Обґрунтуйте зміну електропровідності розчину AgNO_3 при додаванні до нього розчину речовини **A**.

Правило Дюлонга–Пті: за умов, близьких до нормальних, молярна теплоємність (C) більшості простих твердих тіл близька до 26 Дж/(моль·К). Молярна та питома (c , Дж/(г·К)) теплоємності пов'язані співвідношенням $C = c \cdot M$, де M – молярна маса атомів, г/моль.

Розв'язок

1. Знайдемо елемент **X**. За правилом Дюлонга–Пті розраховуємо: $M(\text{X}) = 26 / 0,133 = 195$ (г/моль), де $M(\text{X})$ – молярна маса атомів **X**. Значення $M(\text{X})$ близьке до $M(\text{Au})$ та $M(\text{Pt})$. Але золото не реагує з лугами, HNO_3 , H_2SO_4 . Отже, **X** – це платина.

Знайдемо формулу сполуку **A**. Позначимо її склад $\text{Pt}_a\text{C}_b\text{N}_c\text{S}_d\text{H}_e$. Співвідношення

$$a : b : c : d : e = (56,53 / 195) : (6,95 / 12) : (16,23 / 14) : (18,55 / 32) : (1,74 / 1) = \\ = 1 : 2 : 4 : 2 : 6,$$

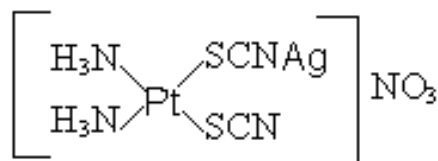
емпірична формула сполуку **A** – $\text{PtC}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{H}_6$. Найбільш імовірно, що гідроген входить до складу координованого аміаку, SCN^- координується атомом сульфору (залишається потрійний зв'язок $\text{C}\equiv\text{N}$). Тоді **A** – це *cis*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SCN})_2$ (має одну вісь симетрії другого порядку, на відміну від транс-ізомеру):



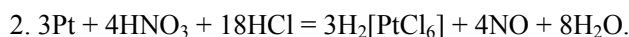
Оскільки молярна маса сполуку **A** $M(\text{A}) = 345$ г/моль, молярна маса сполуку **B** $M(\text{B}) = 345$ г/моль $\cdot 1,4927 = 515$ г/моль. Сполука **B** утворюється при дії на сполуку **A** розчину AgNO_3 , а різниця молярних мас **A** та **B**

$$\Delta M = M(\text{B}) - M(\text{A}) = 170 \text{ (г/моль)} = M(\text{AgNO}_3).$$

Отже, AgNO_3 приєднується до молекули **A**. Єдина можливість – це приєднання Ag^+ до ліганду SCN^- , в якому є координаційно ненасичений атом нітрогену.



Сполука **B**



3. Сполука **B** належить до суперкомплексних сполук, до складу яких входять координовані групи у кількості більшій, ніж це характерно для іонакомплексотворювача.

Приклади суперкомплексних сполук:

кристалогідрати: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CrPu}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

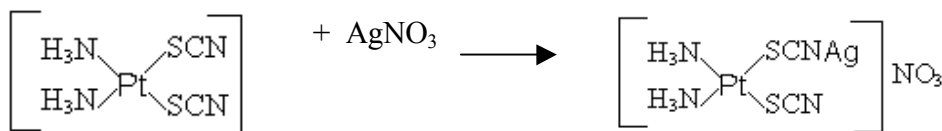
аміакати: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6] \cdot 14\text{NH}_3$,

а також $\text{PtEnCl}_4 \cdot 2\text{Pu}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{EnCl}_2\text{Pt} \cdot \text{EnCl}_4\text{Pt}$.

Можливість утворення суперкомплексних сполук зумовлена такими факторами:

- навколо комплексного іона діє сферично симетричне електричне поле, подібне до того, що діє навколо простих іонів. Це поле, однак, слабке, оскільки розміри комплексних іонів значно більші, ніж простих. За рахунок сил цього залишкового поля навколо комплексного іона у другій, третій, а іноді навіть у четвертій координаційній сферах можуть утримуватися іони й дипольні молекули;
- «зайві» молекули можуть знаходитись у пустотах кристалічної ґратки й утримуватися за рахунок сил Ван-дер-Ваальса;
- деякі ліганди у координованому стані не є координаційно насиченими й зберігають здатність до подальшого приєднання (CN^- , SCN^-).

4. Оскільки іони аргентуму частково зв'язуються, електропровідність зменшується, бо рухливість комплексного катіона менше, ніж гідратованого катіона Ag^+ .



📖 Задача 4. Сполука трьох елементів

При нагріванні кристалічної сполуки трьох елементів **A** (масова частка гідрогену 5,00%) до 250°C відбувається її розклад. Один з продуктів реакції – газ **B**. Внаслідок його пропускання через розчин, який містив іони Sn^{2+} , одержано речовину **X**. Певну кількість речовини **X** ввели у реакцію срібного дзеркала, що призвело до утворення 3,600 г срібла та газової суміші, в якій після пропускання

над сухим оксидом фосфору залишився газ **Z**, об'єм якого за нормальних умов становив 373 мл. Газ **Z** – основний компонент повітря. Його можна отримати при взаємодії газу **B** з водним розчином SO_2 .

1. Розшифруйте літерні позначення, наведіть рівняння згаданих хімічних реакцій.

2. До яких наслідків призведе швидке нагрівання речовини **A** вище $250\text{ }^\circ\text{C}$?

3. Які продукти утворюються внаслідок поглинання газу **B** розчином TiCl_3 ? Наведіть рівняння реакції.

4. За методом валентних зв'язків опишіть будову молекули газу **B**.

Розв'язок

1. Основний компонент повітря – азот (газ **Z**). Азот утворюється при дії відновника SO_2 на газ **B**, який було одержано при розкладі **A**. Скоріше за все, **B** – один з оксидів нітрогену, а речовина **A** містить водень і нітроген. Запишемо її формулу як $\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$, де $x > 0$, $y > 0$, $z > 0$ – цілі числа. Масова частка гідрогену

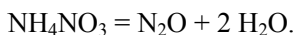
$$w(\text{H}) = \frac{y}{14 \cdot x + y + 16 \cdot z} = 0,050,$$

звідки $0,95 \cdot y = 0,7 \cdot x + 0,8 \cdot z$.

Розв'язуємо це рівняння методом підбору

y	$0,95 \cdot y$	x, z	Формула A
1	0,95	$x = 1, z = 0,31$	–
2	1,90	$x = 1, z = 1,5$ $x = 2, z = 0,63$	– –
3	2,85	$x = 1, z = 2,69$ $x = 2, z = 1,81$ $x = 3, z = 0,93$	– – –
4	3,80	$x = 1, z = 3,88$ $x = 2, z = 3$ $x = 3, z = 2,13$ $x = 4, y = 1,25$ $x = 5, z = 0,38$	– $\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_3$ – – –

Отже, сполука **A** – NH_4NO_3 , яка при помірному нагріванні розкладається з утворенням N_2O (газ **B**):



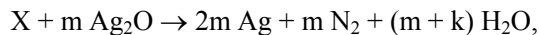
Визначимо склад сполуки **X**. Кількість речовини срібла

$$n(\text{Ag}) = 3,600 / 108 = 0,0333 \text{ (моль)}.$$

Кількість речовини азоту

$$n(\text{N}_2) = 0,373 / 22,4 = 0,0167 \text{ (моль)}.$$

Оскільки $n(\text{Ag}) / n(\text{N}_2) = 2$, схема реакції срібного дзеркала має вигляд:



де k – кількість атомів кисню в молекулі речовини X . Зі схеми випливає, що сполука X має склад $N_{2m}H_{2(m+k)}O_k$, причому ступінь окиснення нітрогену в сполуці від'ємний.

Якщо ступінь окиснення нітрогену -3 ,

$$(-3) \cdot 2m + (+1) \cdot 2 \cdot (m+k) + (-2) \cdot k = 0,$$

звідки $2 \cdot m = 6 \cdot m$, що можливо лише при $m = 0$.

Якщо ступінь окиснення нітрогену -2 ,

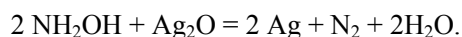
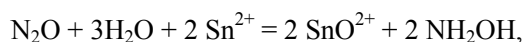
$$(-2) \cdot 2m + (+1) \cdot 2 \cdot (m+k) + (-2) \cdot k = 0,$$

звідки $2 \cdot m = 4 \cdot m$, що можливо лише при $m = 0$.

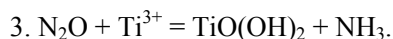
Якщо ступінь окиснення нітрогену -1 , рівняння електронейтральності виконується:

$$(-1) \cdot 2 \cdot m + (+1) \cdot 2 \cdot (m+k) + (-2) \cdot k = 0.$$

Отже, сполука X – $NH_3O = NH_2OH$, гідроксиламін.



2. Може статися вибух:



4.



📖 Задача 5. Воденьподібні іони

Мир атомов устроєн так же, как мир небесных светил, со своими солнцами, планетами и спутниками, одушевленными всегдашней живою силою движения.

Д. И. Менделеев

Воденьподібним називають іон із зарядом ядра $+Z$, $Z > 1$ та з одним електроном, наприклад He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} тощо. В межах теорії атома Бора для воденьподібного іона одержано вирази для енергії електрона на борівській орбіті:

$$E_n = -k \frac{Z^2}{n^2},$$

де k – енергія іонізації основного стану атома водню, n – квантове число, $n = 1, 2, 3, \dots$,

та для радіуса борівської орбіти

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z},$$

де a_0 – радіус першої борівської орбіти, $a_0 = 0,0529$ нм.

1. Розрахуйте значення k (кДж/моль), якщо відомо, що спектральна серія Лаймана атомарного водню обумовлена електронними переходами на енергетичний рівень з $n = 1$, має межу збіжності, що відповідає частоті $3,287 \cdot 10^{15}$ Гц.

2. Розрахуйте довжину хвилі електромагнітного випромінювання, необхідного для іонізації основного стану атома водню.

3. Запишіть формули для другої енергії іонізації (кДж/моль) атома гелію та третьої енергії іонізації атома літію, розрахуйте ці енергії.

4. Зобразьте графічно діаграми енергетичних рівнів іонів Li^{2+} та Be^{3+} . Як вони розташовані відносно енергетичної діаграми для атома водню?

5. Запишіть формули для радіусів борівських орбіт ($n = 1; 2$) іонів He^+ , Li^{2+} . Розрахуйте ці радіуси. Порівняйте одержані значення з відповідними радіусами борівських орбіт для атома водню.

6. У 1976 році з'явилося повідомлення про відкриття перших надважких атомів елемента з атомним номером 126. Оцініть радіус борівської орбіти найближчих до ядра електронів у такому атомі.

Розв'язок

1. Значення k дорівнює енергії іонізації основного стану атома водню. Межа збіжності серії Лаймана відповідає цьому стану. Частота випромінювання $\nu_{\text{межа}}$ пов'язана з енергією іонізації атома (I) співвідношенням

$$I = h \cdot \nu_{\text{межа}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3,287 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} = 21,79 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Енергія іонізації 1 моль атомів

$$I' = I \cdot N_A = 21,79 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,312 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль} = 1312 \text{ кДж/моль}.$$

При $Z = 1$, $n = 1$ маємо: $k = I = 1312$ кДж/моль.

2. Для іонізації основного стану атома необхідне випромінювання з дуже малою довжиною хвилі $\lambda = c / \nu = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} / 3,287 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \approx 91 \cdot 10^9 \text{ м} = 91 \text{ нм}$.

3. $I = k \cdot Z^2$,

$$I_2(\text{He}) = 4 \cdot 1312 \text{ кДж/моль} = 5248 \text{ кДж/моль},$$

$$I_3(\text{Li}) = 9 \cdot 1312 \text{ кДж/моль} = 11808 \text{ кДж/моль}.$$

4. Для атома H

$$E_1 = -\frac{k}{1}, \quad E_2 = -\frac{k}{4}, \quad E_3 = -\frac{k}{9}.$$

Для іона Li^{2+}

$$E_1 = -\frac{9k}{1}, \quad E_2 = -\frac{9k}{4}, \quad E_3 = -\frac{9k}{9}.$$

Для іона Be^{3+}

$$E_1 = -\frac{16k}{1}, \quad E_2 = -\frac{16k}{4}, \quad E_3 = -\frac{16k}{9}.$$

5. He^+ : $r_1 = a_0/2$, $r_2 = a_0 \frac{2^2}{3}$; Li^{2+} : $r_1 = a_0 \frac{1^2}{3}$, $r_2 = a_0 \frac{2^2}{3}$.

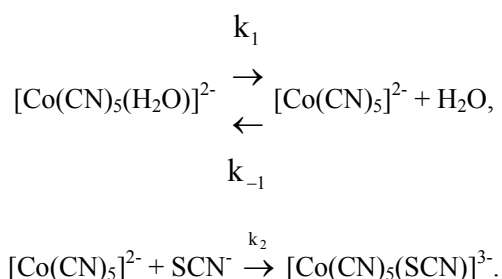
6. $r_1 = a_0 \frac{1}{126} = 0,0529 \text{ нм} / 126 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$.

📖 Задача 6. Заміщення лігандів

У 1962 році Хайм та Вільмарт з'ясували, що у водному розчині реакція



відбувається за дисоціативним механізмом



1. На основі цього механізму, застосовуючи принцип стаціонарних концентрацій для проміжного продукту, виведіть рівняння сумарної швидкості реакції $r = \frac{dC_{[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{3-}}}{dt}$. Вкажіть розмірності констант швидкості, порядок реакції (1) за кожним з реагентів та загальний порядок.

2. Експериментально при 40°C виміряли швидкість реакції при концентрації у розчині вихідного комплексу $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л та змінних концентраціях іона SCN^- . За даними таблиці визначте константи швидкості окремих стадій або (якщо це неможливо) їх комбінації.

№	C_{SCN^-} , моль/л	Швидкість реакції, v , 10^{-6} моль/(л·с)
1	0,05	0,15
2	0,10	0,31
3	0,40	1,15
4	0,70	2,00
5	1,00	2,62

Розв'язок

1. За принципом стаціонарних концентрацій,

$$0 = \frac{dC_{[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}}}{dt} = k_1 \cdot C_{[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}} - k_{-1} \cdot C_{[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}} - k_2 \cdot C_{\text{SCN}^-} \cdot C_{[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}},$$

звідки

$$C_{[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}} = \frac{k_1 \cdot C_{[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}}}{k_2 \cdot C_{\text{SCN}^-} + k_{-1}},$$

а сумарна швидкість реакції

$$v = \frac{k_1 \cdot C_{[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}}}{k_2 \cdot C_{\text{SCN}^-} + k_{-1}} \times k_2 \cdot C_{\text{SCN}^-} = k_1 \times \frac{C_{\text{SCN}^-}}{C_{\text{SCN}^-} + k_{-1}/k_2} \times C_{[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}}.$$

Константи k_1 , k_{-1} мають розмірність $1/\text{с}$; k_2 – $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. За комплексом $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ реакція має перший порядок, за іоном SCN^- – змінний (від першого при $C_{\text{SCN}^-} \ll k_{-1}/k_2$ до нульового при великих концентраціях SCN^-); загальний порядок – змінний, від 1 до 2.

2. Швидкість реакції

$$v = Y \cdot C_{[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}},$$

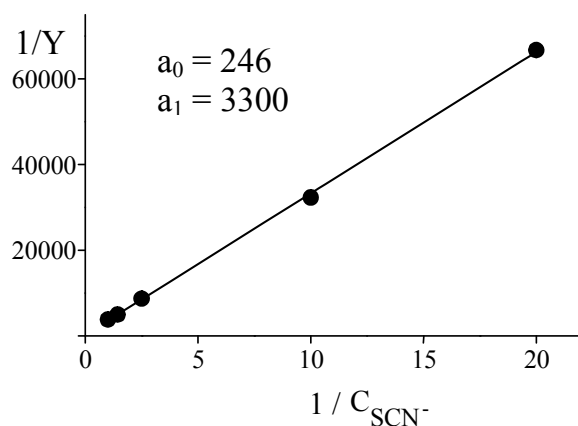
де $Y = k_1 \times \frac{C_{\text{SCN}^-}}{C_{\text{SCN}^-} + k_{-1}/k_2}$. За залежністю v від C_{SCN^-} можна визначити k_1 та

параметр $\beta = k_{-1}/k_2$. Легко бачити, що

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{k_1} + \frac{\beta}{k_1} \cdot \frac{1}{C_{\text{SCN}^-}} = a_0 + a_1 \cdot \frac{1}{C_{\text{SCN}^-}}.$$

Побудувавши лінійну залежність $1/Y$ від $1/C_{\text{SCN}^-}$ і розрахувавши коефіцієнти a_0 , a_1 , знаходимо: $k_1 = 1/a_0$, $\beta = a_1/a_0$.

№	C_{SCN^-} , моль/л	v , 10^{-6} моль/(л·с)	$1/C_{\text{SCN}^-}$, л/моль	Y , 10^{-4} моль/(л·с)	$1/Y$
1	0,05	0,15	20	0,15	$6,67 \cdot 10^4$
2	0,10	0,31	10	0,31	$3,23 \cdot 10^4$
3	0,40	1,15	2,5	1,15	$8,70 \cdot 10^3$
4	0,70	2,00	1,43	2,00	$5 \cdot 10^3$
5	1,00	2,62	1	2,62	$3,83 \cdot 10^3$



Знаходимо: $k_1 = 1 / 246 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ (с}^{-1}\text{)}$, $\beta = 3300 / 246 = 13 \text{ (моль/л)}$. Можливі й інші способи розрахунку k_1 та β .

📖 Задача 7. Дивні сполуки

Масова частка карбону в сполуці **A** складає 50,0%. Єдиним продуктом, який утворюється при її спалюванні, є речовина **B**. При кип'ятінні сполуки **A** у воді її молекули приєднують молекули води з утворенням сполуки **C**. В останній масова частка карбону дорівнює 42,1%. При дії на сполуку **C** розчину карбонату натрію виділяється сполука **B**. Сполуку **C** можна також одержати обережним окисненням графіту або деревного вугілля. У ПМР-спектрі речовини **C** наявний лише один сигнал.

1. Визначте речовину **B**.
2. Знайдіть емпіричну та істинну формули речовини **A**.
3. Визначте формулу речовини **C**.
4. Зобразьте структурні формули речовин **A–C**.
5. Поясніть, чому сполуку **C** неможливо отримати окисненням алмазу?

Розв'язок

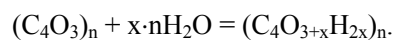
При спалюванні карбоновмісних речовин завжди утворюється діоксид карбону – речовина **B**. Оскільки CO_2 – єдиний продукт реакції спалювання **A**, то якісний склад речовин **A** та **B** однаковий.

Позначимо емпіричну формулу **A** C_xO_y . За значеннями масових часток елементів у сполуці **A** знаходимо:

$$x : y = \frac{50,0}{12} : \frac{50,0}{16} = 4,167 : 3,125 = 1,333 = 4 : 3.$$

Найпростіша формула **A** – C_4O_3 . Істинна формула **A** – $(\text{C}_4\text{O}_3)_n$.

Реакцію **A** з водою можна подати як



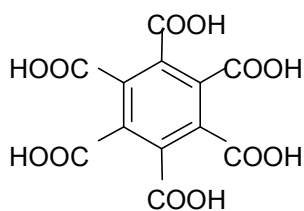
Виходячи з масових часток карбону в **A** і **C**, можна знайти x :

$$w(\text{C}) = \frac{4 \cdot 12}{4 \cdot 12 + 16 \cdot (3 + x) + 2 \cdot x} = 0,421, \text{ звідки } x = 1.$$

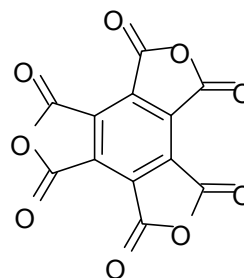
Формула **C** – $(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2)_n$. Оскільки при взаємодії водних розчинів речовини **C** та карбонату натрію виділяється CO_2 , сполука **C** є кислотою. Отже, речовина **A** – ангідрид цієї кислоти.

Для вибору n слід спробувати написати структурні формули **A** та **C** для $n = 1, 2, 3 \dots$. Лише при $n = 3$ можна записати структурну формулу, що не суперечить фізичному змісту.

Сполука **C** – $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$, 1,2,3,4,5,6-бензенгексакарбонова (мелітова) кислота, а сполука **A** C_{12}O_9 – її триангідрид:

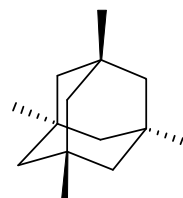
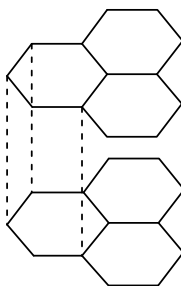


C



A

Мелітова кислота утворюється при неповному окисненні графіту за рахунок різниць в енергіях зв'язків між атомами карбону в кристалічній ґратці:



У випадку ж алмазу, де всі атоми рівноцінні, неповне окиснення неможливе.

📖 Задача 8. Хлоропохідна

Речовина **A** – монохлоропохідна насиченого вуглеводню (масова частка хлору 38,38%). При дії на **A** *трет*-бутилату калію в диметилсульфоксиді утворюються три ізомерні газуваті вуглеводні **B**, **C** і **D**. Якщо розчин цих трьох

газів обробити реагентом **Y** (масова частка хлору 45,81%), то можна виділити **E** (не містить хлору) та **F** (масова частка хлору 33,33%). ПМР спектр **F** містить квартет (1H), синглет (3H) та дублет (3H) сигналів, а в ПМР спектрі **E** є сигнали чотирьох типів протонів.

1. Встановіть речовини **A–F** та напишіть рівняння реакцій.
2. Визначте реагент **Y**, якщо відомо, що
 - а) в молекулі **Y** два атоми хлору;
 - б) на нейтралізацію червоногарячого розчину, що утворюється при взаємодії 1 моль **Y** з водою, йде 4 моль NaOH.
3. Запропонуйте механізми реакцій отримання **E** та **F** з **B** та **D** відповідно.

Розв'язок

Молярна маса **A** становить 92,5 г/моль, що відповідає сполуці C_4H_9Cl .

З утворення трьох газів випливає, що **A** – це 2-хлоробутан. Тоді **B**, **C**, **D** – бутен-1, *цис*- та *транс*-бутени-2.

ПМР спектр **F** свідчить про присутність групи $-CHCl-CH_3$. Розрахувавши молярну масу (106,5 г/моль), приходимо до формули **F**: $CH_3-CO-CHCl-CH_3$.

Сполука **E** – це $CH_2=CH-CO-CH_3$. У ПМР-спектрі **E** олефінові протони дають три окремі сигнали. Сполука **E** утворюється як продукт окиснення CH_2 -групи, активованої кратним зв'язком.

2. Молярна маса сполуки **Y** $M(Y) = 71 / 0,4581 = 155$ (г/моль). З урахуванням хімічних властивостей **Y** приходимо до висновку, що це – CrO_2Cl_2 .

3. Механізм утворення речовини **E** полягає в окисненні активованої кратним зв'язком CH_2 -групи в сполуці **B**. В сполуках **C** та **D** метиленова група відсутня, внаслідок чого тут відбувається електрофільне приєднання CrO_2Cl_2 по кратному зв'язку з наступним окисненням до **F**.

📖 Задача 9. Елементи третього періоду

Речовина **A** має температуру кипіння $7^\circ C$ і при стоянні може перетворюватися в сполуку **B**, що сублимується при $135^\circ C$. При нагріванні речовина **B** розкладається з утворенням твердої речовини **C**, що плавиться при $160^\circ C$, рідини **D**, що кипить при $67^\circ C$, та газу **E**. При стоянні **D** за реакцією першого порядку з періодом напіврозкладу 35 годин перетворюється на тверду сполуку **F** з температурою плавлення $175^\circ C$.

Нижче наведено дані про масові й мольні частки елементів у цих сполуках.

Сполука	X		Y		Z	
	%, мас.	%, мол.	%, мас.	%, мол.	%, мас.	%, мол.
A, B	19,49	16,67	44,63	33,33	35,88	50,00
C	14,87	16,67	85,13	83,33	–	–
D	16,15	16,67	73,94	66,67	9,91	16,67
E	24,58	16,67	–	–	75,41	83,33
F	16,15	16,67	73,94	66,67	9,91	16,67

1. Розшифруйте згадані вище сполуки, якщо **X** та **Y** – елементи третього періоду.

2. Наведіть просторову будову цих сполук.
3. Напишіть рівняння згаданих перетворень.
4. За який час речовина **D** розкладеться на 66%?
5. При високих температурах має місце рівновага:



При 227 °С константа рівноваги K_p дорівнює $3,38 \cdot 10^4$ Па. Розрахуйте ступінь перебігу реакції при 227 °С та $1,01 \cdot 10^5$ Па.

Розв'язок

1. Встановимо брутто-формули сполук.

Для **A** та **B** ($X_x Y_y Z_z$):

$$x : y : z = 16,67 : 33,33 : 50,00 = 1 : 2 : 3.$$

Отже, **A** та **B** – XY_2Z_3 .

Для **C** ($X_x Y_y$):

$$x : y = 16,67 : 83,33 = 1 : 5.$$

Отже, **C** – XY_5 .

Для **E** ($X_x Z_z$):

$$x : z = 16,67 : 83,33 = 1 : 5.$$

Отже, **C** – XZ_5 .

Для **D** та **F** ($X_x Y_y Z_z$):

$$x : y : z = 16,67 : 66,67 : 16,67 = 1 : 4 : 1.$$

Отже, **D** та **F** – XY_4Z .

З іншого боку, можна скласти такі рівняння:

для **C**

$$A_r(X) : 5A_r(Y) = 14,87 : 85,13,$$

$$A_r(X) : A_r(Y) = 14,87 : 17,03 = 0,873,$$

для **E**

$$A_r(X) : 5A_r(Z) = 24,58 : 75,41,$$

$$A_r(X) : A_r(Z) = 24,58 : 15,08 = 1,630.$$

Виходячи з того, що **X** та **Y** – елементи третього періоду, можна визначити їх, адже $A_r(X) = 0,873 \cdot A_r(Y)$. Очевидно, що $A_r(Y) > 23 / 0,873 = 26,3$ (від алюмінію).

5. Рівняння реакції:



Маємо такі рівняння:

$$p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2),$$

$$p(\text{Cl}_2) + p(\text{PCl}_3) + p(\text{PCl}_5) = p,$$

$$K_p = p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2) / p(\text{PCl}_5).$$

Звідси випливає:

$$p(\text{PCl}_5) = p - 2 \cdot p(\text{PCl}_3),$$

$$K_p = p(\text{PCl}_3)^2 / (p - 2 \cdot p(\text{PCl}_3)),$$

$$p(\text{PCl}_3)^2 + 2 K_p \cdot p(\text{PCl}_3) - K_p \cdot p = 0,$$

$$p(\text{PCl}_3) = -K_p + (K_p^2 + K_p \cdot p)^{1/2} = 3,37 \cdot 10^{-4} \text{ Па},$$

$$p(\text{PCl}_5) = 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ Па},$$

ступінь перебігу реакції

$$\alpha = p(\text{PCl}_3) / (p(\text{PCl}_3) + p(\text{PCl}_5)) = 0,50.$$

41 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ВІННИЦЯ, 2004 рік)

8 КЛАС

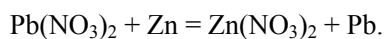
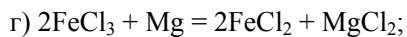
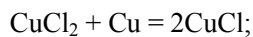
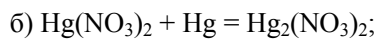
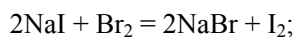
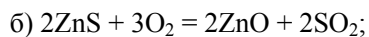
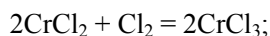
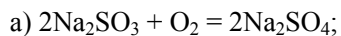
Задача 1. Властивості солей

Наведіть по 2 хімічні рівняння, які відповідають таким перетворенням:

- а) сіль + неметал → один продукт реакції;
- б) сіль + неметал → два продукти реакції;
- в) сіль + метал → один продукт реакції;
- г) сіль + метал → два продукти реакції.

Розв'язок

Як приклади можна навести такі варіанти відповідей:

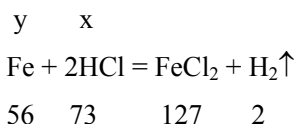


📖 Задача 2. Розчин хлориду

Після розчинення в соляній кислоті наважки заліза утворився розчин із масовими частками солі та хлороводню, які становили по 10 %. Знайдіть масову частку хлороводню у вихідному розчині кислоти.

Розв'язок

Нехай було 100 г розчину кислоти, в якому містилося x г хлороводню, і прореагувало y г заліза.



Водню виділилося $2y/56$ г, а ферум дихлориду утворилося $127y/56$ г. Прореагувало хлороводню $73y/56$ г, а залишилося $(x - 73y/56)$ г. Маса розчину після досліду становила $(100 - 2y/56 + y)$ г.

Складаємо систему рівнянь:

$$(127 \cdot y / 56) : (100 - 2 \cdot y / 56 + y) = 0,1;$$

$$(x - 73 \cdot y / 56) : (100 - 2 \cdot y / 56 + y) = 0,1.$$

Розв'язавши перше рівняння, отримуємо: $y = 4,6$ г. Підставивши значення y в друге рівняння, дістаємо $x = 16,43$ г. Отже, масова частка у вихідному розчині $w(\text{HCl}) = 16,43$ %.

📖 Задача 3. Чадний газ

Через тунель довжиною 9 км із перерізом 40 м^2 кожну годину проїжджає в обидва боки 1000 автомашин, які витрачають в середньому 12 дм^3 бензину на 100 км. Середня густина бензину $0,75 \text{ кг/дм}^3$, масова частка гідрогену в бензині 14%. У вихлопних газах автомобілів об'ємна частка CO_2 удвічі перевищує об'ємну частку CO . В тунелі тиск становить $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а температура 17°C .

1. Уявіть, що вентилятори, які нагнітають у тунель свіже повітря, вийшли з ладу. Розрахуйте, через який час повітря в тунелі стане отруйним (отруйним вважають повітря, в якому об'ємна частка CO перевищує $0,76 \cdot 10^{-3}$). Знехтуйте тим, що рух машин сприяє вентиляції тунелю).

2. Поясніть дію CO на організм людини.

Розв'язок

1. За 1 годину автомашини спалять

$$m_{\text{бензин}} = 1000 \cdot 9 \text{ км} \cdot 0,12 \text{ дм}^3 \cdot \text{км}^{-1} \cdot 0,75 \text{ кг} \cdot \text{дм}^{-3} = 810 \text{ кг бензину}.$$

В цій масі бензину міститься $n(C) = 810 \text{ кг} \times (1 - 0,14) / 12 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1} = 58,05 \text{ кмоль}$ карбону. При згорянні бензину за 1 год. в тунелі утворюється 58,05 кмоль суміші оксидів карбону, з яких кількість речовини CO

$$n(\text{CO}) = 58,05 \text{ кмоль} / 3 = 19,35 \text{ кмоль},$$

а швидкість утворення CO дорівнює

$$V_{\text{CO}} = (19,35 \text{ кмоль} \cdot \text{год}^{-1} \cdot 22,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot 290 \text{ К}) / 273 \text{ К} = 460,43 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1}.$$

Об'єм тунелю $9000 \text{ м} \cdot 40 \text{ м}^2 = 360000 \text{ м}^3$. У критичний момент у ньому повинно міститися $360000 \text{ м}^3 \cdot 0,76 \cdot 10^{-3} = 273,6 \text{ м}^3$ CO. Концентрація CO збільшиться до небезпечного рівня через $273,6 \text{ м}^3 / 460,43 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1} = 0,59 \text{ год.}$, тобто через 35 хвилин після зупинки вентиляторів.

2. Отруйна дія CO («чадного газу») пояснюється тим, що він легко сполучається з гемоглобіном червоних кров'яних тілець (CO за спорідненістю до гемоглобіну в сотні разів перевищує кисень). Це позбавляє гемоглобін здатності переносити кисень від легенів до тканин. При вдиханні свіжого повітря сполука CO з гемоглобіном поступово руйнується, гемоглобін відновлює свою здатність поглинати кисень.

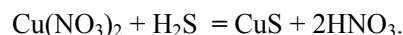
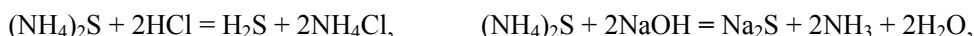
Задача 4. Реагент на катіони

Водний розчин сполуки **A** є аналітичним реагентом, який використовується для якісного визначення багатьох катіонів. При додаванні до водного розчину **A** хлоридної кислоти виділяється безбарвний газ **B**, який має неприємний запах, а в розчині залишається сіль **C**. При додаванні луку до розчину сполуки **A** виділяється безбарвний газ **D** з неприємним запахом, а в розчині залишається сіль **E**. При пропусканні газу **B** через розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ випадає чорний осад сполуки **F**. Молярні маси газів **B** і **D** відносяться одна до одної як 2 : 1.

1. Розшифруйте речовини, позначені літерами.
2. Напишіть рівняння всіх згаданих реакцій.

Розв'язок

1. **A** – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, **B** – H_2S , **C** – NH_4Cl , **D** – NH_3 , **E** – Na_2S , **F** – CuS .
2. Рівняння реакцій:



Задача 5. Рецепт з «Книги вогню»

У «Книзі вогню» Марка Грека (XIII ст.) є такий рецепт виготовлення чорного пороху: «Взяти 1 фунт сірки, 2 фунти деревного вугілля, 6 фунтів калійної селітри, дрібно розтерти ці речовини на мармуровій дошці і змішати».

1. Розрахуйте масові й мольні частки компонентів у суміші.
2. Напишіть можливе рівняння реакції горіння чорного порошу.
3. Вкажіть роль кожного компонента суміші у процесі горіння.
4. Які побічні продукти можуть утворитися при горінні порошу? Напишіть рівняння реакцій їх утворення.

Розв'язок

1. Маса суміші $m = 1 + 2 + 6 = 9$ (фунтів).

Масові частки:

$$w(S) = 1/9 = 0,11; w(C) = 2/11 = 0,22; w(KNO_3) = 0,67.$$

Розрахунок мольних часток.

Нехай y – маса одного фунта в грамах. Тоді сума кількостей речовини компонентів суміші

$$n = y / 32 + 2 \cdot y / 12 + 6 \cdot y / 101 = 0,257 \cdot y,$$

мольні частки:

$$x(C) = (2 \cdot y / 12) / 0,257 \cdot y = 0,648,$$

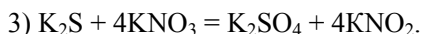
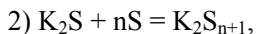
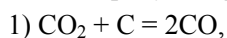
$$x(S) = (y / 32) / (0,257 \cdot y) = 0,122,$$

$$x(KNO_3) = 0,230.$$

2. $2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$.

3. KNO_3 – окисник; C, S – відновники, які зв'язують кисень.

4. Побічні продукти (рівняння реакцій):

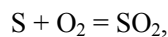


📖 Задача 6. Прожарювання суміші

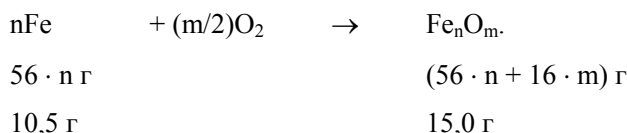
Юний хімік приготував суміш 4,5 г сірки та 10,5 г заліза і довго прожарював її у відкритій фарфоровій чашці. Зваживши чашку, він виявив, що речовина почорніла (це ознака утворення нової сполуки), але маса не змінилася й становила рівно 15,0 г. Яка сполука утворилася? Напишіть рівняння реакцій, що відбулися при прожарюванні суміші.

Розв'язок

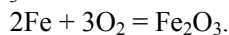
При нагріванні на повітрі сірка згорає:



а залізо окиснюється, утворюючи оксид чи суміш оксидів:



Розв'язуючи рівняння, знаходимо: $n = (2/3) \cdot m$, з чого випливає, що утворився Fe_2O_3 :



Задача 7. Аналіз солей

Еквімолярну суміш солей **A** та **B** масою 7,20 г нагріли до 200°C без доступу повітря. При цьому утворилася лише суміш газуватих продуктів, яку, не охолоджуючи, пропустили послідовно через трубки, наповнені безводним $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (1), розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2), розжареною міддю (3). При цьому маси трубок 1 та 3 збільшилися відповідно на 3,60 г та 0,80 г (у трубці 3 утворився CuO). Маса другої трубки не змінилась. В результаті залишилось лише 2,24 л газу **C** (н.у.).

1. Визначте солі **A** та **B**.
2. Наведіть рівняння відповідних реакцій.

Розв'язок

1. Молярна маса газу **C**

$$M(\text{C}) = \frac{7,2 - 3,6 - 0,8}{0,1} = 28 \text{ (г/моль)}.$$

Оскільки солі розклалися без утворення твердого залишку, то є всі підстави вважати, що газ **C** – це N_2 .

При пропусканні суміші над $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ поглинається вода. З розжареною міддю реагують кисень, оксиди або інші оксигеновмісні окисники. Знаходимо співвідношення кількостей речовини

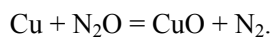
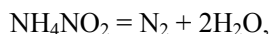
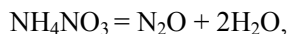
$$n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{O}) : n(\text{N}_2) = \frac{3,6}{18} : \frac{0,8}{16} : \frac{2,24}{22,4} = 0,2 : 0,05 : 0,1,$$

що відповідає співвідношенню кількостей речовини елементів у продуктах термічного розкладу,

$$n(\text{N}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 4 : 8 : 5.$$

Таке співвідношення можливе лише для еквімолярної суміші NH_4NO_3 та NH_4NO_2 .

2. Рівняння реакцій:



9 КЛАС

▣ Задача 1. Періодичний закон

Перед вами – варіант Періодичної системи елементів, вміщений в одному з перших видань «Основ хімії» Д. І. Менделєєва (1879 р.).

1. У лютому 1869 р. Д. І. Менделєєв писав: «Элементы, расположенные по величине атомного веса, представляют явственную периодичность свойств...» Як нині формулюється Періодичний закон?

2. Як сьогодні називають «ряди» Періодичної системи 1879 р.?

3. Яка група відсутня у старому варіанті системи та чому?

4. Розміщення яких елементів у Періодичній системі 1879 р. не відповідає сучасним уявленням?

5. Вкажіть щонайменше п'ять елементів, передбачених Д. І. Менделєєвим і позначених у старій таблиці знаком «?».

6. Властивості яких ще невідомих елементів та їх сполук вчений докладно описав, ґрунтуючись на Періодичному законі? Запишіть електронні конфігурації атомів цих елементів, формули оксидів та сполук із хлором.

7. Д. І. Менделєєв вказував: «Величина атомного веса элемента может быть иногда исправлена, зная его аналогии». Зокрема, вчений виправив атомну масу берилію. Якою вважали атомну масу берилію раніше?

8. Д. І. Менделєєв припускав, що гідрогену в Періодичній системі передуює «нульовий» елемент з дуже малою атомною масою. Виходячи з сучасних уявлень про будову атомів, висловіть свою думку щодо обґрунтованості гіпотези Д. І. Менделєєва.

Розв'язок

1. Властивості простих речовин та сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від порядкового номера (заряду ядер атомів) елементів.

2. Періоди.

3. 18 група – група благородних газів. Перший з благородних газів – гелій – було відкрито спектроскопічно в атмосфері Сонця у 1868 р., і лише у 90-х роках ХІХ ст. завдяки зусиллям Дж. У. Релея та В. Рамзая вдалося добути гелій і аргон в лабораторних умовах. Звичайно, Д. І. Менделєєв у 1869 р. не знав про існування благородних газів.

4. а) Cu, Ag, Au утворюють окрему групу; б) Ce, Er відносяться до лантаноїдів; в) елемента Di немає; г) Th, U відносяться до актиноїдів.

5. Sc, Ga, Ge, Tc, Re.

6. Sc, Ga, Ge.

7. До робіт Д. І. Менделєєва берилій вважали аналогом алюмінію й приписували цьому елементу ступінь окиснення у сполуках +3, а не +2. Експериментально вчені визначали молярну масу еквівалентів. Отже, до Менделєєва вважали, що відносна атомна маса берилію становить $(3/2) \times 9,4 = 14$ а.о.м.

8. Д. І. Менделєєв у 1889 р. писав: «Мы не понимаем причины периодического закона». Розуміння прийшло лише завдяки роботам Г. Мозлі (1912 р.). Мозлі довів, що положення елементів у Періодичній системі елементів визначається не атомними масами, а зарядами ядер атомів, які співпадають з атомними номерами. Оскільки заряд ядра атома водню +1, а ядер з меншими зарядами не існує, «нульовий» елемент у Періодичній системі з'явитися не може.

**ПЕРІОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВЪ,
ОСНОВАННАЯ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ**

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ряды.				RH ⁴	RH ³	RH ²	RH	(R ² H). Водород- ные соединен.
	R ² O	RO	R ² O ³	RO ²	R ² O ⁵	RO ³	R ² O ⁷	(RO ⁴). Вышше кислор. соед.
1.	1 H	—	—	—	—	—	—	
2.	Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3.	23 Na	24 Mg	27,3 Al	28 Si	31 P	32 S	35,5 Cl	Fe 56, Co 59,
4.	K 39	Ca 40	? 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Ni 59, Cu 63
5.	(63 Cu)	65 Zn	68 ?	72 ?	75 As	78 Se	80 Br	Ru 104, Rh 104,
6.	Rb 85	Sr 87	Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	Pt 106, Ag 108
7.	(108 Ag)	112 Cd	133 In	118 Sn	122 Sb	125 Te	127 J	
8.	Cs 133	Ba 137	La? 138	Ce 139	Di? 142?	—	—	
9.	—	—	—	—	—	—	—	Os 193, Ir 195,
10.	—	—	Er 175	? 180	Ta 182	W 184	? 190	Pt 197, Au 197
11.	(197 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi	—	—	
12.	—	—	—	Th 234	? 237	U 240	—	

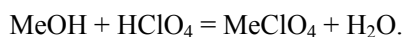
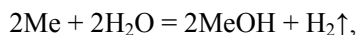
📖 Задача 2. Бінарна сполука

Бінарна сполука **A** сріблясто-білого кольору утворена елементами однієї групи. При кімнатній температурі вона є рідиною. Наважку **A** масою 1,70 г обробили невеликою кількістю води. При цьому наважка повністю розчинилася з виділенням водню та утворенням лужного розчину. Реакція відбувалася настільки бурхливо, що водень зайнявся, а полум'я забарвилася в яскраво-жовтий колір одним з компонентів вихідної сполуки. На нейтралізацію добутого лужного розчину витратили 12,0 мл 5,00 М розчину HClO_4 , причому з розчину почав випадати білий осад. Після додавання надлишку концентрованої HClO_4 розчин охолодили, осад відфільтрували, висушили і зважили. Його маса склала 2,77 г.

1. Визначте якісний і кількісний склад сполуки **A**.
2. Як називаються сполуки типу **A**?

Розв'язок

З умови випливає, що **A** – сполука двох лужних металів, одним з яких є натрій. Взаємодія з водою й далі з перхлоратною кислотою описується рівняннями реакцій:



Таким чином, 1 моль металу відповідає витраті 1 моль перхлоратної кислоти. Знайдемо середню молярну масу металів у сполуці **A**. Кількість речовини металів у наважці сполуки **A**

$$n(\text{Me}) = n(\text{HClO}_4) = 0,012 \cdot 5,00 = 0,060 \text{ моль},$$

$$\overline{M}(\text{A}) = \frac{1,70 \text{ г}}{0,060 \text{ моль}} = 28,3 \text{ г/моль}.$$

Оскільки середня молярна маса **A** більше 23 г/моль, то другим компонентом можуть бути калій, рубідій або цезій. Перхлорати цих металів, на відміну від перхлорату натрію, погано розчиняються у воді, а при дії надлишку перхлоратної кислоти виділяються майже кількісно.

Позначимо кількість речовини невідомого металу через x , а його молярну масу через y . Складемо систему рівнянь, що зв'яже масу вихідної наважки, масу перхлорату, що випав, і загальну кількість речовини металів ($M(\text{ClO}_4^-) = 99,5 \text{ г/моль}$):

$$2,77 = x \cdot (y + 99,5),$$

$$1,70 = x \cdot y + (0,060 - x) \cdot 23.$$

Розв'язуючи цю систему, одержуємо: $x = 0,02$ (моль), $y = 39$ (г/моль), що відповідає калію.

Емпірична формула $A - Na_aK_b$. Знайдемо кількісний склад A :

$$m(\text{Na}) = 23 \text{ г/моль} \cdot 0,04 \text{ моль} = 0,92 \text{ г},$$

$$m(\text{K}) = 1,7 \text{ г} - 0,92 \text{ г} = 0,78 \text{ г},$$

$$a : b = \frac{0,92}{23} : \frac{0,78}{39} = 0,04 : 0,02 = 2 : 1, \text{ склад } A - \text{Na}_2\text{K}.$$

Такі сполуки називаються інтерметалідами.

📖 Задача 3. Нукліди гідрогену

Відомі три нукліди гідрогену: протій ^1H , дейтерій ^2H (D) і тритій ^3H (T).

1. З яких молекул може складатися водень?

При вивченні реакції ізотопного обміну $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ встановлено, що за певної температури константа рівноваги цього процесу (K) дорівнює 3,4.

2. а) Виведіть формулу для розрахунку кількості речовини D_2 (X, моль), яку потрібно додати до 1 моль H_2 , щоб ступінь перетворення H_2 на HD дорівнював Y.

б) Зобразьте графічно залежність X від Y.

в) Визначте X, якщо Y = 0,8 (80%).

г) Яким є ступінь перетворення D_2 при Y = 0,8?

Енергії зв'язків у молекулах становлять (у кДж/моль): для H_2 – 436, для D_2 – 440, для HD – 437.

3. Розрахуйте тепловий ефект реакції ізотопного обміну та вкажіть, як впливає на стан рівноваги підвищення температури.

Розв'язок

1. $\text{H}_2, \text{D}_2, \text{T}_2, \text{HD}, \text{HT}, \text{DT}$.

2. Оскільки при реакції об'єм не змінюється, у вираз для константи рівноваги можна підставляти рівноважні кількості речовини реагентів:

$$K = \frac{n(\text{HD})^2}{n(\text{H}_2) \cdot n(\text{D}_2)}.$$

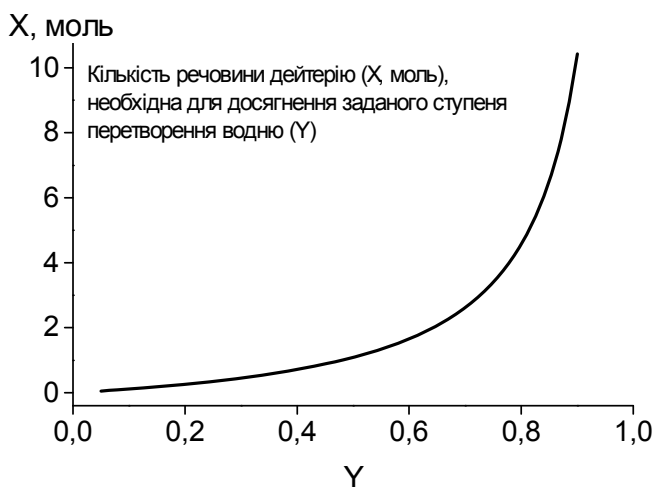
Кількості речовини, моль	H_2	+	D_2	=	2HD
Початкові	1		X		0
Зміна	-Y		-Y		+2Y
Рівноважні	$1 - Y$		$X - Y$		2Y

Вираз для константи рівноваги набуває вигляду:

$$K = \frac{(2Y)^2}{(1 - Y) \cdot (X - Y)}.$$

Після елементарних перетворень одержуємо:

$$X = Y \times \frac{4Y + K - KY}{K \cdot (1 - Y)}$$



Значенню $Y = 0,8$ відповідає $X = 4,6$ моль. Ступінь перетворення дейтерію дорівнює $0,8 / 4,6 = 0,17$ (17%).

3. Тепловий ефект реакції $H_2 + D_2 = 2HD$ розраховуємо як різницю енергій зв'язків у молекулах продуктів і вихідних речовин:

$$Q = 2 \cdot E(H-D) - E(H-H) - E(D-D) = 2 \cdot 437 - 436 - 440 = -2 \text{ (кДж)}$$

Реакція є слабко ендотермічною, підвищення температури трохи змістить стан рівноваги у бік HD.

📖 **Задача 4. Безбарвні кристали**

При дії на безбарвну кристалічну речовину **А** (сіль одновалентного металу) надлишку водного розчину HCl виділяється газ **Б** (відносна густина за повітрям 0,069) і утворюється розчин, який забарвлює полум'я пальника в карміново-червоний колір і містить суміш солей **В** і **Г**. При додаванні до нього розчину Na_2CO_3 виділяється газ **Д** (густина за повітрям 1,52) і утворюється білий аморфний осад **Е**, який при прожарюванні дає тугоплавкий оксид **Ж**. При повному електролітичному розкладі 2,04 г розплаву **Ж** на аноді виділяється 0,96 г кисню.

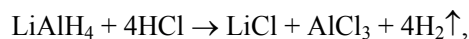
Визначте речовини **А-Ж**, запишіть рівняння всіх хімічних реакцій.

Розв'язок

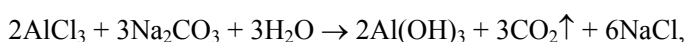
Молярна маса газу **Б** $M(B) = 29 \cdot 0,069 = 2$ (г/моль), що відповідає H_2 . За забарвленням полум'я знаходимо, що розчин солей **В** і **Г** містить сіль літію. Отже, літій, разом з водородом, входить до складу речовини **А**. У сполучі **Ж** на

0,96 г кисню припадає $2,04 - 0,96 = 1,08$ (г) іншого елемента, що також входить до складу **A** (позначимо його **X**), з чого випливає, що молярна маса еквівалентів **X** $M_e(X) = 8 \cdot 1,08 / 0,96 = 9$ (г/моль). Цей елемент – алюміній, отже, сполука **A** є літій алюмогідрид.

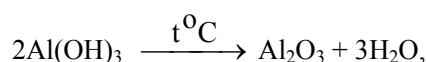
Визначаємо газ **D**. Його молярна маса $M(D) = 1,52 \cdot 29 = 44$ (г/моль), що, з урахуванням змісту задачі, приводить до висновку: газ **D** – це CO_2 .



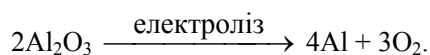
A **B+Г** **Б**



Е **Д**



Е **Ж**



Задача 5. Хімічні взаємодії

Наведіть по два принципово відмінні приклади хімічної взаємодії

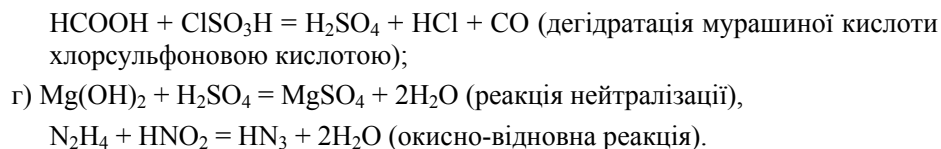
- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| а) кислоти з кислотним оксидом; | б) кислоти з металом; |
| в) кислоти з кислотою; | г) кислоти з основою. |

Відповіді проілюструйте рівняннями реакцій.

Розв'язок

Можливі приклади:

- а) $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{HClO}_4 = 2\text{HPO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_7$ (дегідратація однієї з кислот),
 $2\text{HNO}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (окисно-відновна реакція),
 $6\text{HF} + \text{SiO}_2 = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ (реакція не є окисно-відновною, утворюється нова кислота з комплексним аніоном),
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HClO}_4 = [\text{CH}_3\text{COOH}_2]^+\text{ClO}_4^-$ (реакція нейтралізації у неводному розчиннику, де CH_3COOH є основою);
- б) $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ (окисно-відновна реакція, в якій змінюються ступені окиснення металу та водню),
 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ (окисно-відновна реакція, в якій змінюються ступені окиснення металу та кислотоутворюючого елемента);
- в) $2\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (окисно-відновна реакція, в якій змінюються ступені окиснення двох елементів),
 $5\text{HI} + \text{HIO}_3 = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (реакція конпропорціювання);



Задача 6. Білий порошок

Юний хімік знайшов вдома на кухні розірваний пакет з білим порошком (який є чистою речовиною **X**). Кинувши крихітку порошку на палаючий газовий пальник, він помітив жовте забарвлення полум'я. На смак порошок виявився дуже неприємним, гірким.

Юний хімік приготував розчин 0,500 г речовини **X** у 100 см³ води і розділив його на дві рівні частини. На титрування першої він витратив 47,2 см³ 0,050 М розчину **HCl** (індикатор – фенолфталеїн). З іншою частиною розчину він зробив інакше: залив її в бюретку і титрував цим розчином 25,0 см³ гарячого 0,100 М розчину **HCl** з тим же індикатором. В цьому випадку на титрування пішло 26,5 см³ розчину невідомої речовини.

1. Визначте речовину **X**. Відповідь підтвердіть розрахунком. Наведіть рівняння реакцій.
2. Які правила техніки безпеки порушив Юний хімік? До яких наслідків могло б привести недотримання цих правил?
3. Яке можливе використання речовини **X** у побуті?

Розв'язок

1. Визначимо кількість речовини **HCl**, яка пішла на титрування першої частини розчину речовини **X**:

$$n(\text{HCl})_1 = 0,0472 \text{ дм}^3 \times 0,05 \text{ моль/дм}^3 = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

звідки молярна маса еквівалентів невідомої речовини дорівнює

$$M_e(\text{X})_1 = 0,250 \text{ г} / (2,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) = 106 \text{ г/моль.}$$

Кількість речовини **HCl**, відтитрованої другою порцією розчину речовини **X**:

$$n(\text{HCl})_1 = 0,0250 \text{ дм}^3 \cdot 0,10 \text{ моль/дм}^3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

звідки молярна концентрація еквівалентів речовини **X** для другого титрування:

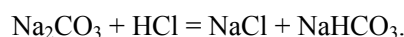
$$c_e(\text{X}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 26,5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 0,0943 \text{ моль/дм}^3,$$

молярна маса еквівалентів речовини **X** –

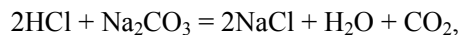
$$M_e(\text{X})_2 = 0,500 \text{ г} / (0,0943 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,100 \text{ дм}^3) = 53 \text{ г/моль.}$$

Оскільки речовина **X** забарвлює полум'я в жовтий колір, до її складу входить натрій, а взаємодія з хлоридною кислотою вказує на те, що **X** – це основа

або сіль. Ці факти, а також відмінність молярних мас еквівалентів речовини **X** залежно від умов титрування вдвічі приводять до висновку, що **X** – це Na_2CO_3 . Дійсно, Na_2CO_3 утворює кислу сіль при реакції, що відбувається при титруванні карбонату кислотою, за рівнянням



Молярна маса еквівалентів $M_e(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль, а при титруванні кислоти карбонатом відбувається інше перетворення:



звідки $M_e\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53$ г/моль.

2. Заборонено пробувати речовини на смак (можливе отруєння), підпалювати їх (можливі вибух чи пожежа).

3. У побуті «кальциновану соду» Na_2CO_3 можна використовувати для миття посуду.

📖 Задача 7. Розчинність солей

Стічні води, що містять іони F^- , підлягають очищенню. Для цього до них додають надлишок солей кальцію для осадження CaF_2 . Прийнятною вважають таку концентрацію фторид-іонів, що не перевищує концентрації F^- у насиченому розчині CaF_2 .

1. Запишіть вирази для добутків розчинності CaF_2 , CaCO_3 та CaSO_4 .

2. Розрахуйте рівноважну концентрацію іонів Ca^{2+} в насичених водних розчинах CaF_2 та CaSO_4 .

3. Знайдіть розчинність CaCO_3 та рівноважну концентрацію іонів Ca^{2+} у розчинах з рН: а) 12,0; б) 10,0; в) 7,0.

4. Оцініть можливість використання карбонату кальцію та сульфату кальцію для очищення води, забрудненої фторид-іонами (рН очищеної води дорівнює 7,0 і не змінюється в процесі очистки).

Добутки розчинності:	$K_{S0}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$,
	$K_{S0}(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$,
	$K_{S0}(\text{CaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$.
Константи протонізації:	$K_{H1}(\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-) = 2,1 \cdot 10^{10}$
	$K_{H2}(\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3) = 2,2 \cdot 10^6$.

Розв'язок

1. Вирази для добутків розчинності:

$$K_{S0}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2;$$

$$K_{S0}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}];$$

$$K_{S0}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}].$$

2. а) При розчиненні CaF_2 у чистій воді $c(\text{F}^-) = 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+})$,

$$K_{\text{S0}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \{2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]\}^2 = 4 \cdot [\text{Ca}^{2+}]^3,$$

звідки

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{K_{\text{S0}}/4} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

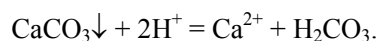
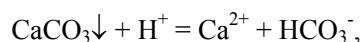
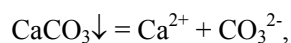
б) При розчиненні CaSO_4 у чистій воді $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$,

$$K_{\text{S0}} = [\text{Ca}^{2+}]^2,$$

звідки

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{\text{S0}}} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

3. При розрахунку розчинності CaCO_3 слід враховувати, що карбонат-іон здатний приєднувати іони H^+ . Розчинення відбувається завдяки реакціям



Розчинність карбонату кальцію

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = a \times (1 + K_{\text{H1}} \cdot h + K_{\text{H1}} \cdot K_{\text{H2}} \cdot h^2),$$

де $a = [\text{CO}_3^{2-}]$, $h = [\text{H}^+]$.

З іншого боку, $[\text{Ca}^{2+}] \times a = K_{\text{S0}}$.

Враховуючи, що $[\text{Ca}^{2+}] = S$, $a = S / (1 + K_{\text{H1}} \cdot h + K_{\text{H1}} \cdot K_{\text{H2}} \cdot h^2)$, маємо:

$$\frac{S^2}{1 + K_{\text{H1}} \cdot h + K_{\text{H1}} \cdot K_{\text{H2}} \cdot h^2} = K_{\text{S0}},$$

$$S = \sqrt{K_{\text{S0}} \cdot (1 + K_{\text{H1}} \cdot h + K_{\text{H1}} \cdot K_{\text{H2}} \cdot h^2)}.$$

Знаходимо:

pH	$1 + K_{\text{H1}} \cdot h + K_{\text{H1}} \cdot K_{\text{H2}} \cdot h^2$	$S = [\text{Ca}^{2+}]$, моль/л
12	1,02	$7,0 \cdot 10^{-5}$
10	3,10	$1,2 \cdot 10^{-4}$
7	2563	$3,5 \cdot 10^{-3}$

4. Для очистки води від F^- -іонів можна застосовувати реагенти, що забезпечують концентрацію іонів Ca^{2+} у розчині не менше, ніж $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Отже, годяться і CaSO_4 , і CaCO_3 .

📖 Задача 8. Іонна сполука

Сполука **A** утворена трьома неметалічними елементами. Вона має іонну будову. При розчиненні 2,37 г **A** у воді утворився кислий розчин, на нейтралізацію якого пішло 40,0 см³ 0,500 М розчину NaOH. Повне випаровування отриманого розчину призвело до виділення лише 2,81 г безбарвної речовини **B**, яка забарвлювала полум'я в яскраво-жовтий колір. При прожарюванні **B** утворилася сіль **B** білого кольору, вода (0,360 г) та 896 см³ (н.у.) простої газуватої речовини **Г**, яка за нормальних умов має густину 1,43 г/дм³.

1. Визначте зашифровані речовини та наведіть рівняння згаданих реакцій.
2. Укажіть просторову будову катіона та аніона речовини **A** й гібридизацію орбіталей центральних атомів.

Розв'язок

1. Молярна маса газу **Г**

$$M(\Gamma) = 1,43 \text{ г/дм}^3 \cdot 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} = 32 \text{ г/моль.}$$

Отже, **Г** – це кисень O₂. Тоді речовина **B** – натрієва сіль кислоти, яка здатна розкладатися з виділенням кисню. Наявність води в продуктах розкладу вказує на те, що **B** – кристалогідрат.

Кількість речовини кисню

$$n(\text{O}_2) = 0,896 \text{ дм}^3 / (22,4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,04 \text{ моль,}$$

$$\text{маса } m(\text{O}_2) = 0,04 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 1,28 \text{ г.}$$

Маса речовини **B**

$$M(\mathbf{B}) = m(\mathbf{B}) - m(\text{O}_2) - m(\text{H}_2\text{O}) = 2,81 \text{ г} - 1,28 \text{ г} - 0,36 \text{ г} = 1,17 \text{ г.}$$

Речовина **B** містить 0,04 дм³ · 0,500 моль · дм⁻³ · 23 г/моль = 0,46 г натрію, а маса аніона становить 1,17 г – 0,46 г = 0,71 г. Звідси молярна маса еквівалентів аніона

$$M_e(\mathbf{A}) = \frac{23 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{0,46 \text{ г}} \times 0,71 \text{ г} = 35,5 \text{ г/моль.}$$

Таким чином, **B** – це NaCl. Його кількість речовини

$$n(\text{NaCl}) = 1,17 \text{ г} / 58,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,02 \text{ моль.}$$

Оскільки при розкладі речовини **B** утворювалося 0,02 моль NaCl і 0,04 моль O₂, можна зробити висновок, що склад **B** – NaClO₄ · xH₂O.

Кількості речовини:

$$n(\text{NaClO}_4) = 0,02 \text{ моль, } n(\text{H}_2\text{O}) = 0,36 \text{ г} / 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,02 \text{ моль, звідки } x = 1.$$

Сіль NaClO_4 утворилась при взаємодії $0,04 \text{ дм}^3 \cdot 0,500 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} = 0,02 \text{ моль}$ NaOH з $2,37 \text{ г}$ речовини **A**. Скоріше за все, **A** – це перхлорат. Його молярна маса еквівалентів

$$M_e(\text{A}) = 2,37 \text{ г} / 0,02 \text{ моль} = 118,5 \text{ г/моль}.$$

Враховуючи, що молярна маса еквівалентів $M_e(\text{ClO}_4^-) = 99,5 \text{ г/моль}$, а до складу **A** входить, окрім хлору та кисню, лише один елемент, доходимо до висновку: **A** – це перхлорат оксонію, $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$.

2. Катіон H_3O^+ має форму трикутної піраміди, гібридизація орбіталей атома кисню sp^3 . Аніон ClO_4^- має форму тетраедра, гібридизація орбіталей атома хлору sp^3 .

📖 Задача 9. Жовта речовина

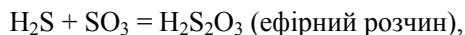
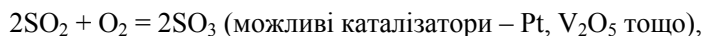
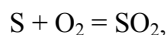
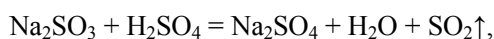
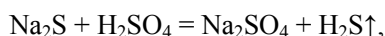
Проста тверда за звичайних умов речовина **A** жовтого кольору розчиняється в гарячому концентрованому розчині гідроксиду натрію з утворенням солей **B** і **C**, які при дії на них розведеного розчину H_2SO_4 виділяють газ **D** і **E**. Газ **E**, що також утворюється при спалюванні **A**, в присутності каталізатора взаємодіє з киснем з утворенням речовини **F**. Взаємодія речовин **F** і **D** в етерному розчині приводить до утворення нестійкої кислоти **G**. Сіль **C**, що утворюється при пропусканні **E** в надлишок розчину NaOH , взаємодіє з **A** при кип'ятінні. При цьому утворюється сіль кислоти **G**. Остання реагує у водному розчині з йодом, утворюючи NaI та сіль **H**.

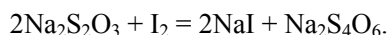
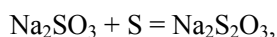
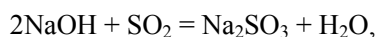
1. Розшифруйте речовини **A** – **H**.
2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.
3. Наведіть структурну формулу аніона кислоти **G**.

Розв'язок

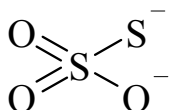
1. Тверда жовта проста речовина **A** – сірка. Продуктом її згоряння є газ **E** – SO_2 , а сіль **C** – Na_2SO_3 . При взаємодії Na_2SO_3 з S утворюється $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (речовина **G**). Отже, **A** – S , **B** – Na_2S , **C** – Na_2SO_3 , **D** – H_2S , **E** – SO_2 , **F** – SO_3 , **G** – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, **H** – $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

2. Рівняння реакцій:





3. Одна з резонансних структур тіосульфат-аніона:



Насправді всі атоми кисню рівноцінні.

📖 Задача 10. Структурні формули

1. Вкажіть просторову будову перелічених нижче частинок:

- а) NO_2^+ , NO_2 , NO_2^- ; б) OsO_4 , MnO_4^- , CrO_4^{2-} ;
в) NOF , NOCl , NOBr ; г) BCl_3 , ClF_3 , NCl_3 .

Зробіть необхідні пояснення, вказавши чинники, внаслідок яких змінюється (чи не змінюється) геометрія кожної з трьох частинок у групах.

Розв'язок

Геометрична форма:

- а) NO_2^+ – лінійна, NO_2 та NO_2^- – кутова. Чинник – зміна загальної кількості електронів на валентній оболонці атома нітрогену;
б) OsO_4 , MnO_4^- , CrO_4^{2-} – тетраедрична. Чинник – однакова кількість електронів на валентній оболонці центральних атомів;
в) NOF , NOCl , NOBr – асиметричні кутові молекули. Кут X-N-O зростає зі збільшенням радіуса атома галогену;
г) BCl_3 – плоска трикутна, ClF_3 – Т-подібна, NCl_3 – трикутно-пірамідальна. В молекулі ClF_3 атом хлору надає на валентну оболонку сім електронів, а в молекулах BCl_3 та NCl_3 – по одному електрону.

📖 Задача 11. Кислота, луг та солі

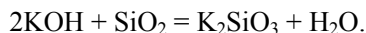
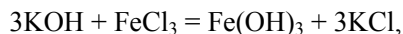
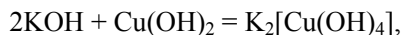
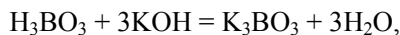
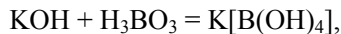
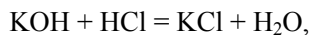
Кислота **A** містить елемент **X** (масова частка 95,0%). Кислота **A** та луг **B** здатні утворювати середню сіль **B** (масова частка **X** 32,8%) та одну кислу сіль **Г** (масова частка **X** 48,7%).

- Визначте елемент **X**, кислоту **A**, луг **B** та солі **B** і **Г**.
- Запишіть рівняння реакцій (якщо вони відбуваються) водних розчинів кислоти **A** та луку **B** з такими сполуками: HCl , NaOH , H_3BO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , SiO_2 , MgO .

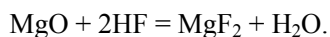
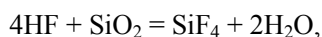
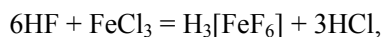
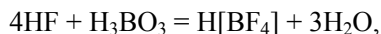
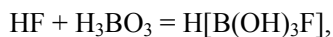
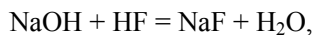
Розв'язок

1. Звернувши увагу на високу масову частку елемента **X** в кислоті **A**, приходимо до висновку, що **A** не містить кисню. Отже, кислота та її середня сіль – бінарні сполуки. Звідси легко отримати: луг – KOH, кислота – HF, середня сіль – KF, кисла сіль – KHF₂.

2. Реакції KOH:



Реакції HF:



📖 Задача 12. Лабораторний дослід

Після проведення лабораторних дослідів залишився запис, в якому частина реагентів закодована літерами:

- 1) **A** (тв.) + **B** (газ) → **B** (тв.),
- 2) **B** + **Г** (рідина) → **Д** + **Е** (утворюється розчин кислот **Д** та **Е**),
- 3) **Д** + 3NaOH (реакція у водному розчині) = **Ж** (сіль) + **З**,
- 4) **Е** + CaCO₃ → **З** (сіль) + **Л** (газ) + **Г**,
- 5) **Ж** + **З** (реакція у водному розчині) → **М**↓ (сіль) + NaCl,

1500 °C

- 6) **М** + SiO₂ + C → CaSiO₃ + **A** + CO.

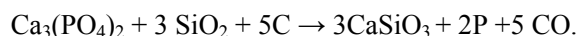
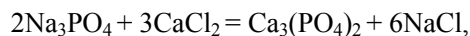
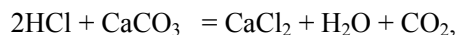
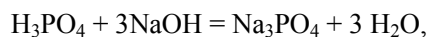
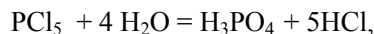
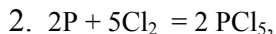
Реакція 6) використовується в промисловості для одержання простої речовини

A. Агрегатний стан речовин вказано для кімнатної температури.

1. Встановіть, які речовини було закодовано літерами.
2. Запишіть рівняння реакцій.
3. Охарактеризуйте будову речовини **B** у твердому стані та будову молекул **B** у газовому стані.

Розв'язок

1. **А** – фосфор, **Б** – Cl_2 , **В** – PCl_5 , **Г** – H_2O , **Д** – H_3PO_4 , **Е** – HCl , **Ж** – Na_3PO_4 , **З** – CaCl_2 , **Л** – CO_2 , **М** – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.



3. У твердому стані PCl_5 – іонні кристали $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$. Молекула PCl_5 – тригональна біпіраміда.

10 КЛАС**📖 Задача 1. Сульфур**

Сірка розчиняється в деяких малополярних рідинах, кипить при 444°C .

1. Які ступені окиснення сульфуру в його сполуках вам відомі? Наведіть приклад сполуки для кожного ступеня окиснення.

2. Запишіть електронну конфігурацію атома сульфуру в основному стані.

3. Поясніть, чому сульфуру властиві парні значення валентності.

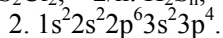
4. Обчисліть, скільки атомів містить молекула сірки, якщо осмотичний тиск розчину $0,512 \text{ г}$ сірки у 50 см^3 карбон дисульфіду складає $97,44 \text{ кПа}$ при 20°C .

5. Скільки атомів містить молекула сірки при 500°C , якщо при тиску $25,7 \text{ кПа}$ густина її пари становить $0,512 \text{ г/дм}^3$?

Для довідки: осмотичний тиск $\pi = c \cdot R \cdot T$, де c – молярна концентрація розчиненої речовини.

Відповіді

1. $+6: \text{H}_2\text{SO}_4$; $+4: \text{SO}_2$; $0: \text{S}_8$; $-2: \text{H}_2\text{S}$. Проміжні ступені окиснення: $+2: \text{SO}_2$; $+1: \text{S}_2\text{Cl}_2$; $-2/n: \text{H}_2\text{S}_n$; $+3: \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; $+5: \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$.



3. Атом сульфуру має два неспарені електрони. При його збудженні кількість неспарених електронів може стати 4 або 6, що обумовлює парні значення валентності.

4. $\pi = c \cdot R \cdot T = n \cdot R \cdot T / V$. Звідси

$$n = \pi \cdot V / (R \cdot T) = 97,44 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 10^{-6} / (8,314 \cdot 293) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

$$M(\text{S}_x) = 256 \text{ г/моль}, x = 8.$$

$$5. P \cdot M = \rho \cdot R \cdot T, \quad M = \rho \cdot R \cdot T / P = 0,512 \cdot 8,314 \cdot 773 / (25,7 \cdot 10^3) = 0,128 \text{ (кг/моль)}, S_4.$$

📖 Задача 2. Вибуховий порошок

Сіль **A** являє собою надзвичайно вибуховий порошок білого кольору. Речовину **A** масою 2,246 г розчинили в невеликому надлишку водного розчину з масовою часткою H_2SO_4 75%. Відбулась хімічна реакція, під час якої виділилася велика кількість теплоти. В результаті реакції утворилося 2,966 г сполуки **B** (середній сульфат металу, масова частка сульфуру 10,82%) та деяка кількість леткої рідини **C**, яка при зберіганні легко перетворювалася на суміш сполук **D** (молярна маса 132 г/моль) та **E** (молярна маса 176 г/моль).

1. Визначте сполуки **A–E**.
2. Наведіть рівняння хімічних реакцій.

При розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з одним знаком після коми.

Розв'язок

1-2. Нехай сполука **B** має формулу $Kat(SO_4)_x$. Тоді масова частка сульфуру $w(S) = 32,1 \cdot x / (M(Kat) + 96,1 \cdot x) = 0,1082$. Звідси

$$M(Kat) = 200,6 \cdot x$$

x	0,5	1	1,5	2
M(Kat)	100,3	200,6		
Kat	≈ Ru ?	Hg	–	–

Отже, **B** – $HgSO_4$ (існує в концентрованій H_2SO_4).

Сполука **A** – меркурієва сіль деякої кислоти H_nAn . Розрахуємо молярну масу еквівалентів аніона An , використавши значення молярної маси еквівалентів $HgSO_4$ ($100,3 + 48$) = 148,3 (г/моль):

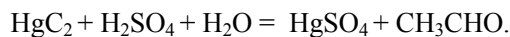
$$(100,3 + M_e(An)) / 148,3 = 2,246 / 2,966;$$

звідки $M_e(An) = 12$ (г/моль), а молярна маса аніона An

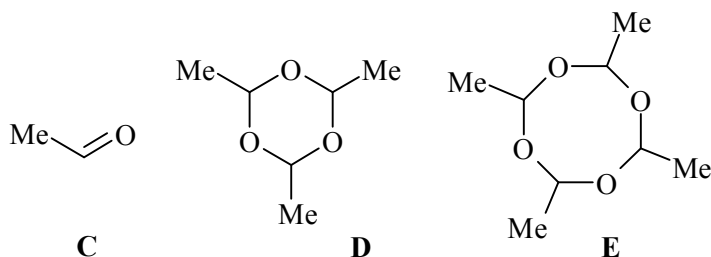
$$M(An) = M_e(An) \cdot n.$$

При $n = 2$ $M(An) = 24$ г/моль, $An = C_2^{2-}$, сполука **A** – HgC_2 .

При взаємодії HgC_2 з сірчаною кислотою утворюється ацетилен, який у присутності іонів Hg^{2+} перетворюється на ацетальдегід (сполука **C**):



Ацетальдегід при зберіганні перетворюється на суміш циклічних тримера та тетрамера – сполук **D** та **E** відповідно.



📖 Задача 3. Складні перетворення

Деякі реакції перебігають складніше, ніж це здається на перший погляд.

Оксид **A** розчиняється в розчині HCl, утворюючи хлорид **B** (його маса у безводному стані на 61,9 % більша за масу вихідного оксиду **A**). Хлорид **B** можна перевести в гідроксид **B**, а при термічному розкладі **B** без доступу повітря утворюється оксид **Г**. Сполука **B** добре розчиняється в кислотах, утворюючи солі. При нагріванні деяких таких солей утворюється **A**, а інших – **Г**.

1. Визначте зашифровані речовини, якщо масова частка кисню в оксиді **A** складає 26,59%. Підтвердіть висновок розрахунком. Наведіть рівняння реакцій, включаючи приклади термічного розкладу солей з утворенням **A** і **Г**.

2. Сполуки яких елементів могли б бути розв'язками цієї задачі, якби умова не містила числових даних?

При розрахунках використовуйте значення молярних мас елементів з одним знаком після коми.

Розв'язок

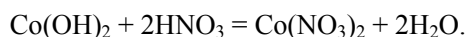
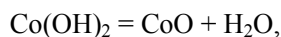
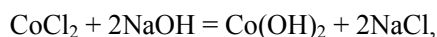
Припустимо, що ступені окиснення елемента (позначимо його X) в оксиді **A** і хлориді **B** однакові. Тоді відношення молярних мас еквівалентів

$$M_e(\mathbf{A}) / M_e(\mathbf{B}) = (M_e(\mathbf{X}) + 8,0) / (M_e(\mathbf{X}) + 35,5) = 100 / 161,9.$$

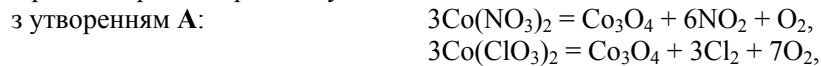
Звідси молярна маса еквівалентів X, $M_e(\mathbf{X})$ складає 36,4 г/моль. Але елемента з атомною масою, що відповідає цій молярній масі еквівалентів, не існує.

Аналогічно, розрахунок молярної маси еквівалентів X в оксиді **A** за вмістом кисню дає значення $M_e(\mathbf{X}) = 22,1$ г/моль, що також не відповідає елементу, який задовольняє схемі перетворень. З цього можна зробити висновок, що **A** – змішаний оксид. Перевірка формули $\mathbf{X}_3\mathbf{O}_4$ дає значення $M(\mathbf{X}) = 58,9$, що відповідає кобальту. Цей результат також узгоджується з даними про співвідношення мас оксиду і хлориду (CoCl_2). Таким чином, **A** – Co_3O_4 , **B** – CoCl_2 , **B** – $\text{Co}(\text{OH})_2$, **Г** – CoO .

Рівняння реакцій:



Приклади реакцій розкладу солей:



2. Якби в умові не було числових даних, то умовам задачі задовольняли б сполуки Mn, Pb, Cr та інші.

📖 Задача 4. Хлоровмісні та інші сполуки

До суспензії сполуки **A** в діетиловому етері поступово додали 6,675 г безводного хлориду **B** (масова частка хлору 79,8%). Утворений при цьому осад, який містив 6,375 г солі **C** та надлишок сполуки **A**, відфільтрували під тиском азоту, а з фільтрату після випаровування розчинника дістали 1,900 г білих кристалів сполуки **D**.

Відомо, що наважка сполуки **A** масою 2,000 г здатна повністю нейтралізувати 125 см³ 1,00 М розчину H₂SO₄; сполуки **A** та **D** не містять хлору; сполуки **A**, **B**, **C** бінарні; при температурі 185 °С та тиску 101,3 кПа 0,267 г пари хлориду **B** мають об'єм 37,589 см³.

1. Визначте сполуки **A** – **D**.
2. Наведіть рівняння відповідних хімічних реакцій.
3. Яка сполука утворюється при реакції **A** з надлишком сполуки **B**?
4. Де і для чого застосовується сполука **D**? Що з нею відбувається на повітрі? Наведіть рівняння відповідних реакцій.
5. Зобразьте будову молекули сполуки **B** у газовій фазі.

Розв'язок

1. З даних про масову частку хлору в сполуці **B** знаходимо молярну масу еквівалентів другого елемента X, M_e(X): (20,2 / 79,8) · 35,5 = 9 (г/моль), що відповідає алюмінію. Сполука **B** – AlCl₃.

За рівнянням Менделєєва–Клапейрона,

$$M_B = \frac{0,267 \times 8,314 \times 458}{101300 \times 37,589 \times 10^{-6}} = 267 \text{ (г/моль)},$$

з чого випливає, що AlCl₃ в газовій фазі димеризований.

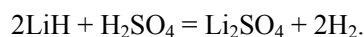
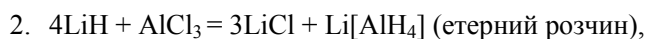
Молярна маса еквівалентів сполуки **B** M_e($\frac{1}{3}\text{AlCl}_3$) = 44,5 (г/моль), звідки

молярна маса еквівалентів сполуки **C** M_e(C) = 44,5 · (6,375 / 6,675) = 42,5 (г/моль). Отже, **C** – LiCl (SiCl₄ рідкий і не є сіллю).

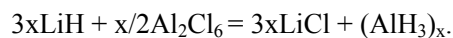
Розрахуємо молярну масу еквівалентів **A** в реакції з H₂SO₄.

$$M_e(\text{A}) = 2,000 / (2 \cdot 0,125 \cdot 1) = 8 \text{ (г/моль)}.$$

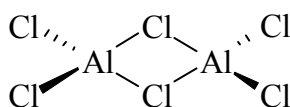
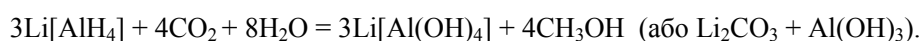
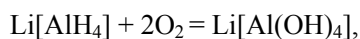
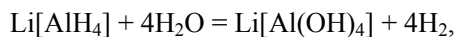
Зважаючи на те, що сполука **A** містить літій, легко дійти висновку, що **A** – це LiH. Отже, речовина **D** – Li[AlH₄].



3. При надлишку Al_2Cl_6 утворюється полімерний гідрид алюмінію:



4. $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ застосовується в органічній хімії як відновник. На повітрі він реагує з парами води, киснем та діоксидом карбону:



📖 Задача 5. Комплексні сполуки

Для кожної з наведених комплексних сполук:

- а) $[\text{Zn}(\text{en})\text{Cl}_2]$ (молекула тетраедрична),
 б) $\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$ (комплексний іон плоский),
 в) $[\text{CoBrCl}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]\text{I}$ (комплексний іон – викривлений октаедр),

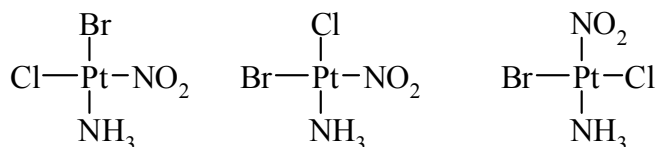
де en – етилендіамін $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, дайте відповіді на такі запитання.

1. Визначте ступінь окиснення металу-комплексоутворювача.
2. Вкажіть координаційне число комплексоутворювача, а також дентатність і донорні атоми багатоатомних лігандів.
3. Зобразьте просторову будову всіх можливих ізомерів комплексних частинок. Назвіть типи ізомерії.

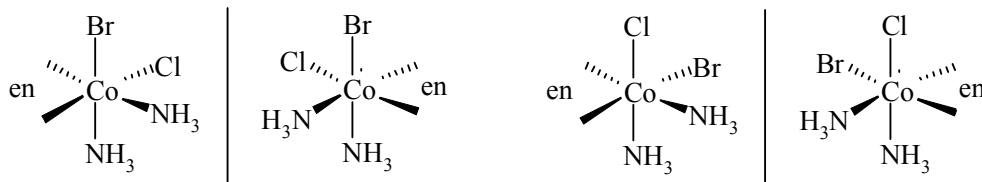
Розв'язок

а) +2, координаційне число комплексоутворювача 4, en – бідентатний ліганд, донорами є атоми N. Ізомерів немає.

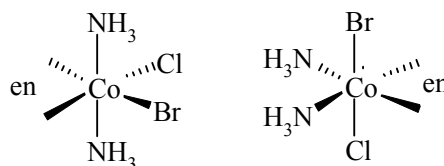
б) +2, координаційне число комплексоутворювача 4. NH_3 та NO_2^- – монодентатні ліганди, але в першому донорний атом – N, тоді як в другому донорами можуть бути атоми N або O, що створює додатковий тип ізомерії – координаційну. Тип ізомерії – *цис-*, *транс-* (або *Z,E-*):



в) +3, координаційне число комплексоутворювача 6. Типи ізомерії – стереоізомерія (діастереомерія та енантіомерія):



дві пари енантіомерів



оптично неактивні речовини

Якщо у випадку в) взяти до уваги можливість обміну Γ на будь-який аніон внутрішньої сфери, матимемо ще один тип ізомерії – іонізаційну.

📖 Задача 6. рН розчину

У склянку, що до початку досліду містила $1,00 \text{ см}^3$ $0,0001 \text{ М}$ розчину HCl , рівномірно надходить дистильована вода зі швидкістю $1,00 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Склянка обладнана потужним перемішувачем. Розміри склянки дуже великі.

Виведіть точне рівняння залежності рН розчину, що знаходиться у склянці, від часу. Побудуйте схематичний графік цієї залежності.

Розв'язок

Встановимо, як змінюється об'єм розчину у склянці з часом:

$$V = V_0 + u \cdot t = 0,001 + 0,001 \cdot t,$$

де V – об'єм розчину, дм^3 ;
 V_0 – початковий об'єм розчину, дм^3 ;
 u – швидкість надходження води, $\text{дм}^3/\text{хв}$;
 t – час, хв.

Кількість речовини HCl

$$n(\text{HCl}) = c_0 \cdot V_0 = 0,0001 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,001 \text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль}.$$

Зміна концентрації кислоти з часом:

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / V = 1 \cdot 10^{-7} / (0,001 + 0,001 \cdot t) = 1 \cdot 10^{-4} / (1 + t) \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

pH розчину визначається процесами дисоціації HCl (повна) та води (часткова). Внесок другого процесу з розведенням розчину збільшується.

Маємо:

$$[\text{Cl}^-] = c(\text{HCl}),$$

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w,$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+],$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = c(\text{HCl}) + K_w / [\text{H}^+],$$

$$[\text{H}^+] - c(\text{HCl}) - K_w / [\text{H}^+] = 0,$$

$$[\text{H}^+]^2 - c(\text{HCl}) \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0.$$

Розв'язуючи квадратне рівняння, одержуємо:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \{c(\text{HCl}) \pm \sqrt{c(\text{HCl})^2 + 4 \cdot K_w}\} / 2 = \\ &= \{0,0001 / (1 + t) \pm \sqrt{(1 \cdot 10^{-4} / (1+t))^2 + 4 \cdot 10^{-14}}\} / 2. \end{aligned}$$

Відкинувши від'ємний корінь, знаходимо:

$$[\text{H}^+] = \frac{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 10^{-6} \cdot (t+1)^2}}{2 \cdot 10^4 \cdot (t+1)}.$$

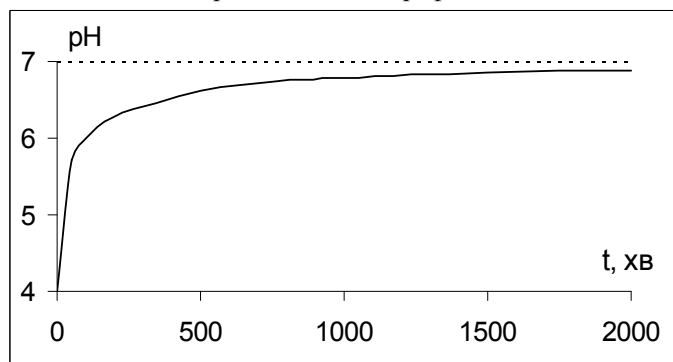
Тоді вираз для pH має вигляд:

$$\text{pH} = -\lg \frac{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 10^{-6} \cdot (t+1)^2}}{2 \cdot 10^4 \cdot (t+1)} \approx 4,3 - \lg \frac{1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 10^{-6} \cdot t^2}}{t}.$$

Проаналізуємо отриману формулу. При малих t можна знехтувати доданком $4 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$. Тоді

$$\text{pH} = 4,00 + \lg t.$$

При великих t , очевидно, $\text{pH} \rightarrow 7$. Отже, графік має такий вигляд:



📖 Задача 7. Події в митній лабораторії

У митну лабораторію доставили дуже важкий герметичний контейнер, що містив трохи бінарної білої кристалічної речовини X. Для проведення аналізу наважку X масою 1,000 г внесли в невеликий об'єм води. Газ, що виділився при розчиненні, зайняв об'єм 3,069 л при 23 °C та 752 мм рт. ст. На титрування отриманого розчину було витрачено 25,00 см³ 5,000 моль/дм³ розчину хлоридної кислоти. Потім до нейтрального розчину долили надлишок розчину фториду калію; осад, який випав, відокремили, висушили й зважили. Його маса склала 3,125 г.

1. Встановіть формулу X, запишіть рівняння реакцій.
2. Для чого може використовуватися X? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

$$1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

Розв'язок

1. Знайдемо кількість речовини газу, що виділився:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101000 \cdot \left(\frac{752}{760}\right) \cdot 3,069 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 296} = 0,125 \text{ (моль)}.$$

Кількість речовини кислоти, яка витратилася на реакцію нейтралізації, дорівнює:

$$n(\text{HCl}) = 0,025 \text{ л} \cdot 5 \text{ моль/л} = 0,125 \text{ моль},$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{KF}).$$

Знаючи масу осаду фториду і кількість речовини витраченої кислоти, можна визначити молярну масу еквівалентів металу:

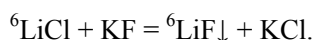
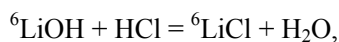
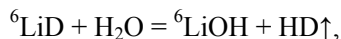
1 моль фторид-іонів утворює $M_e(\text{фториду})$ г осаду,

0,125 моль фторид-іонів утворює 3,125 г осаду,

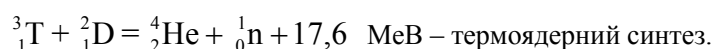
$$M_e(\text{Me}) = \frac{3,125}{0,125} - 19 = 6 \text{ (г/моль)}.$$

Ступінь окиснення	$M(\text{Me})$, г/моль	Можливий метал
1	6	Li ?
2	12	–
3	18	–
4	24	Mg ?
5	30	–

Металів з молярною масою 12 і 18 г/моль не існує, а магній не виявляє ступеня окиснення +4. Єдиним металом з молярною масою 6 г/моль може бути лише літій, точніше, його легкий нуклід ${}^6\text{Li}$. Маса другого елемента в сполуці X дорівнює $1 - (0,125 \cdot 6) = 0,25$ (г), а його молярна маса еквівалентна $6 \cdot (0,25 / 0,75) = 2$ (г/моль), що відповідає «важкому» водню (дейтерію D). Таким чином, X – літій дейтерид ${}^6\text{Li}^2\text{H}$ (${}^6\text{LiD}$). Рівняння реакцій:



2. Дейтерид «легкого» літію – основний компонент заряду термоядерної зброї та об'єкт для ядерних досліджень. Реакції, що відбуваються, ядерні:



📖 Задача 8. Відкритий Муассаном

Елемент X у 1886 р. відкрив французький учений А. Муассан, який вперше одержав просту речовину X_2 , густина якої за воднем 19. Цей результат пізніше був відзначений Нобелівською премією.

1. Про який елемент X йде мова? Запишіть два рівняння реакцій, що характеризують властивості речовини X_2 .

2. Опишіть, як одержують просту речовину X_2 в промисловості. Вкажіть матеріал реактора, точний склад реакційної суміші, точне призначення кожного з компонентів суміші.

3. Наведіть два рівняння реакцій, за якими X_2 можна одержати в лабораторії.

4. Зобразьте діаграму молекулярних орбіталей (МО) молекули X_2 (достатньо обмежитися орбіталями від ВЗМО-2 до НВМО).

5. Чи можна на ядрах атомів елемента X вимірювати спектри ЯМР? Чому дорівнює спіні цих ядер?

В таблиці наведені масові частки елемента X в деяких бінарних сполуках.

Сполука	A	B	C
w(X), %	49,27	34,57	22,44

6. Визначте хімічні формули сполук А–С.

Сполуки А – С реагують з простими твердими речовинами Y_I і Y_{II} – двома алотропними формами, утворюваними елементом Y . Атомна маса елемента Y нижче, ніж у елемента X . Алотропну модифікацію Y_{II} було відкрито лише нещодавно, і це досягнення також було відзначено Нобелівською премією. Алотропна модифікація Y_I є провідником і має гексагональну ґратку.

7. Про які алотропні модифікації Y_I і Y_{II} йде мова?

В таблиці наведені масові частки елемента X в сполуках, які є продуктами реакцій речовин A–C з Y_I .

Сполука	Q_1	Q_2	Q_3
w(X), %	61,29	51,35	44,19

8. Визначте емпіричні формули сполук Q_1 – Q_3 .

9. Як можна одержати сполуки на основі Y_I та кисню, будова яких аналогічна будові сполук Q_1 – Q_3 ?

В таблиці наведені масові частки елемента X в сполуках, які є продуктами реакцій речовин A – C з Y_{II} .

Сполука	W_1	W_2	W_3
w(X), %	33,20	44,19	55,88

10. Знайдіть емпіричні формули сполук W_1 – W_3 та запишіть відповідні молекулярні формули. Як ви вважаєте, якої максимальної масової частки елемента X можна, в принципі, досягти в сполуках такого типу?

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з одним знаком після коми.

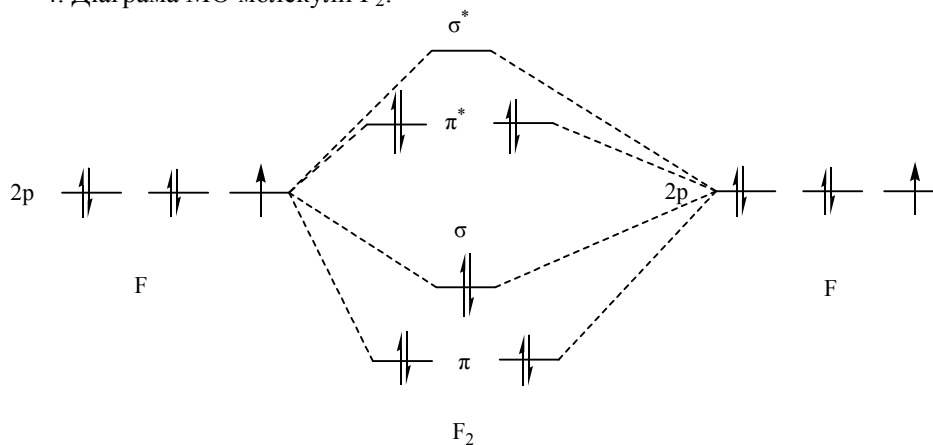
Розв'язок

1. Муассан одержав F_2 (речовина X_2) і відкрив флуор.

2. В промисловості фтор одержують електролізом розплаву суміші, що містить K_3AlF_6 (знижує температуру плавлення) і KF (джерело флуору). Електроди виготовляють з міді, стінки електролізера – з нікелю (пасивується).

3. $XeF_2 = Xe + F_2$; $AgF_3 = AgF + F_2$.

4. Діаграма МО молекули F_2 :



5. Так ^{19}F . Ядерний спин дорівнює 1/2.

6. A – NiF_3 ; B – AgF_3 ; C – XeF_2 або AuF_3 .

7. Y_I – графіт, Y_{II} – фулерен.

8. «Флуориди графіту»: Q_1 – CF, Q_2 – C_3F_2 , Q_3 – C_2F .

9. «Оксиди графіту» – це продукти його часткового окиснення графіту. Їх можна одержати при кип'ятінні графіту з водним розчином $KMnO_4$.

10. Емпіричні формули: $W_1 - C_{10}F_3$, $W_2 - C_2F$, $W_3 - C_5F_4$,
молекулярні формули: $W_1 - C_{60}F_{18}$, $W_2 - C_{60}F_{30}$, $W_3 - C_{60}F_{48}$.

Теоретично можлива максимальна частка флуору $w(F) = 61,29\%$ у сполуці $C_{60}F_{60}$.

📖 Задача 9. Катіон, аніон, радикал

При нагріванні у присутності $AlCl_3$ (каталізатор) бінарні органічні сполуки **A** та **B** реагують між собою, утворюючи органічну речовину **C** і неорганічну сполуку **D**. Співвідношення стехіометричних коефіцієнтів при речовинах **A**, **B** і **C** у рівнянні згаданої реакції складає 1 : 3 : 1.

При взаємодії **C** з $HgCl_2$ у диметилформамідному розчині при $25^\circ C$ утворюється сіль катіона X^+ . При реакції **C** з металічним сріблом утворюється радикал **X**, а взаємодія **C** з амальгамою натрію в атмосфері сухого азоту призводить до утворення солі аніону X^- .

1. Визначте усі зашифровані літерами речовини та наведіть схеми всіх згаданих перетворень, якщо відомо, що а) **A** і **B** – дуже поширені в хімії розчинники; б) речовина **A** не дає в спектрі ПМР будь-яких сигналів, в) ПМР-спектр речовини **B** містить лише один синглет в області сигналів ароматичних протонів.

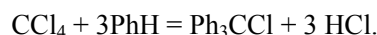
2. Поясніть стійкість частинок X^+ , X^\cdot , X^- .

3. Наведіть реакцію димеризації радикала X^\cdot та реакцію ізомеризації отриманого продукту при нагріванні. Чому димеризація відбувається саме так?

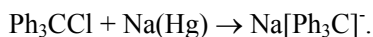
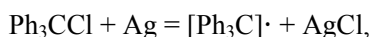
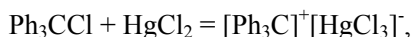
4. Для захисту яких функціональних груп використовують сполуку **C** в лабораторній практиці? Поясніть свою відповідь.

Розв'язок

1. Єдиний поширений органічний розчинник, що не містить протонів, – CCl_4 (**A**). Тоді можна припустити, що речовина **B** – ароматична сполука (реагує з галогенопохідними у присутності $AlCl_3$). За даними ПМР та з умови, що бінарна сполука **B** – теж поширений розчинник, робимо висновок, що це бензол. Тоді речовина **C** – трифенілхлорметан, **D** – HCl :

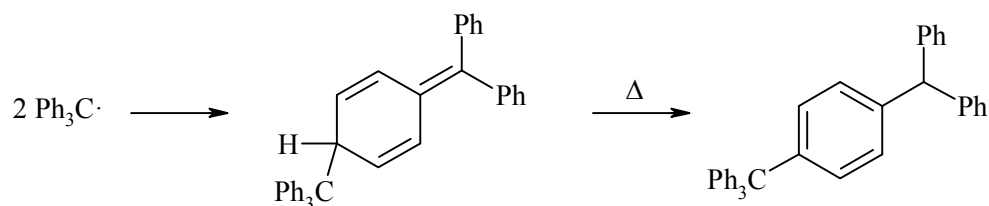


При взаємодії трифенілхлорметану з різноманітними агентами можна отримати похідні трифенілметил-катіона, радикала чи аніона:



2. За рахунок спряження з трьома фенільними ядрами неспарений електрон або будь-який заряд на центральному атомі карбону має можливість делокалізуватися, чим стабілізується вся структура.

3. Здавалося б, трифенілметильний радикал повинен димеризуватися з утворенням гексафенілетану, як вважали досить довгий час. Але потім було встановлено, що димер цього радикала має хіноїдну будову і при нагріванні ізомеризується в ароматичну сполуку:



Така поведінка трифенілметильного радикала пояснюється тим, що утворення гексафенілетану не вигідне внаслідок стеричних перешкод. Реакція димеризації йде по *n*-положенню одного з радикалів, у якому в значній мірі локалізований неспарений електрон.

4. Трифенілхлорметан використовується в лабораторній практиці для захисту спиртових та тіольних груп, причому за його допомогою можна селективно захищати первинні спиртові (тіольні) групи, оскільки за рахунок стеричних ускладнень трифенілхлорметан не реагує з вторинними та третинними спиртовими (тіольними) групами.

📖 Задача 10. Бінарні сполуки

Незважаючи на структурну схожість бінарних органічних сполук **A**₁ (масове співвідношення елементів 1 : 0,083) та **A**₂ (масове співвідношення елементів 1 : 1,583), їх хімічні властивості значно відрізняються.

В той час як сполука **A**₂ легко вступає в реакції нуклеофільного заміщення, даючи, наприклад, з водним розчином аміаку речовину **B**₂, сполука **A**₁ набагато легше вступає в реакції електрофільного заміщення, і для того, щоб отримати речовину **B**₁ (структурний аналог **B**₂), на **A**₁ діють сумішшю сірчаної та азотної кислот, а продукт реакції відновлюють до **B**₁ залізом у присутності водного розчину HCl . Цей шлях є одним з промислових методів одержання **B**₁.

1. Напишіть структурні формули всіх сполук, про які йде мова в задачі, наведіть схеми перетворень.

2. Поясніть різну реакційну здатність сполук **A**₁ та **A**₂ по відношенню до нуклеофільних та електрофільних реагентів.

3. Які з перелічених нижче реагентів будуть реагувати з **A**₁, а які з **A**₂? Наведіть схеми реакцій та структурні формули продуктів.



4. Порівняйте основність **B**₁ та **B**₂. Поясніть вашу відповідь.

Розв'язок

1. Виходячи з того, що сполуки **A**₁ та **A**₂ органічні, неважко зрозуміти, що один з елементів – карбон. У випадку сполуки **A**₁ вміст одного з елементів дуже

малий, тому логічно припустити, що це гідроген, а сполука A_1 , таким чином, вуглеводень (C_xH_y). Простий розрахунок показує, що молярне відношення $C : H$ складає $1 : 1$:

$$(12 \cdot x) : y = 1 : 0,083,$$

$$x : y = 0,083 : 0,083,$$

$$x : y = 1 : 1.$$

Структурна схожість A_1 та A_2 наводить на думку, що і співвідношення числа атомів елементів в цих сполуках однакове. Таким чином, неважко знайти атомну масу другого елемента в $A_2(C_xR_x)$:

$$12 : A_r(R) = 1 : 1,583,$$

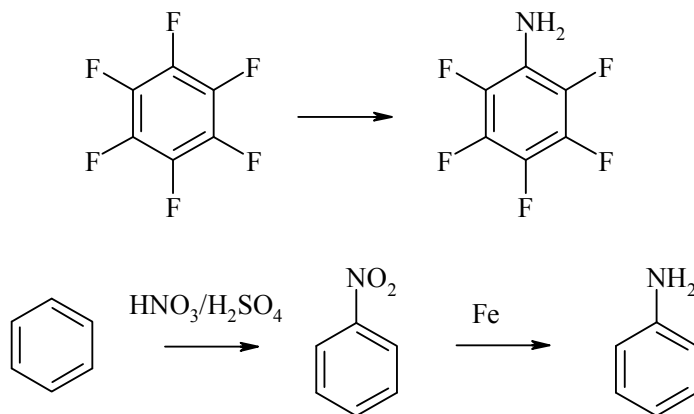
$$A_r(R) = 19;$$

$$R - F$$

(у випадку зворотного співвідношення $12 : A_r(R) = 1,583 : 1$ розв'язку не існує).

Таким чином, сполукам A_1 та A_2 можна з певністю приписати формули C_xH_x та C_xF_x відповідно. Серед чисельної кількості вуглеводнів C_xH_x лише ароматичні вуглеводні схильні до електрофільного заміщення. Єдиний ароматичний вуглеводень складу C_xH_x , який використовується у промисловості, – це бензол, C_6H_6 (A_1). Тоді A_2 – перфторований аналог бензолу – перфторбензол (C_6F_6).

Реакція A_2 з аміаком та реакції нітрування A_1 з наступним відновленням:



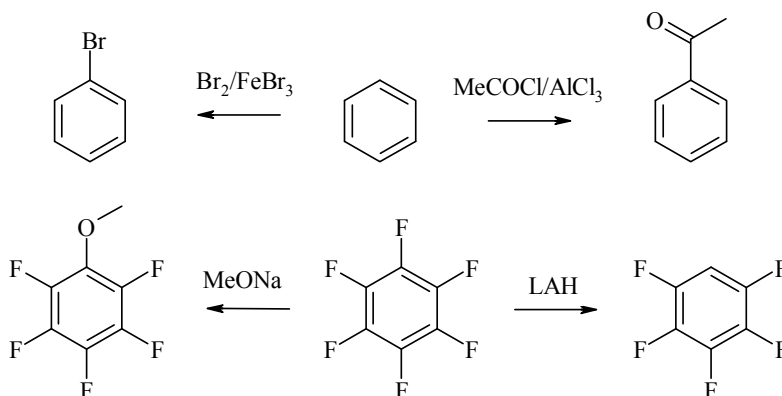
Таким чином, B_1 – анілін, B_2 – пентафторанілін.

2. Сполука A_2 , на відміну від сполуки A_1 , легко вступає в реакції нуклеофільного заміщення. Це обумовлено, по-перше, порівняно низькою енергією проміжного σ -комплексу, в якому негативний заряд стабілізований атомами флуору, по-друге, хорошими нуклеофугними властивостями фторид-аніона. У реакції електрофільного заміщення гексафторбензол вступати не може. У цьому випадку σ -комплекс дестабілізований, і нуклеофугом повинен бути F^+ .

Сполука A_1 , навпаки, набагато легше вступає в реакції електрофільного заміщення. Тут головним фактором є характер частинки, яка відходить. У випадку електрофільного заміщення це H^+ , а у випадку нуклеофільного заміщення – це H^- .

Якщо протон досить легко покидає ароматичне ядро, то для видалення гідрид-йона необхідні досить жорсткі умови.

3. Виходячи з п. 2, отримуємо такі перетворення:



4. За рахунок сильних акцепторних властивостей пентафлуорофенільного замісника пентафлуоранілін є менш основним.

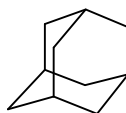
📖 Задача 11. Вичерпне гідрування

Вичерпне гідрування кратних зв'язків димеру циклопентадієну воднем на платиновому каталізаторі з наступною ізомеризацією продукту в присутності AlCl_3 призводить з виходом 50% до вуглеводню **A** високосиметричної будови. Він легко взаємодіє з бромом, утворюючи виключно одну монобромпохідну **B** з двох теоретично можливих. При взаємодії **A** з 95%-ю азотною кислотою також утворюється лише сполука **C**. У водно-спиртовому середовищі **B** легко піддається гідролізу, даючи сполуку **D**. До цього ж продукту призводить і гідроліз **C**. Взаємодією **D** з фосгеном можна отримати сполуку **E** складу $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$.

1. Визначте речовини **A-E** і напишіть їхні структурні формули.
2. Для чого використовується речовина **E**?

Розв'язок

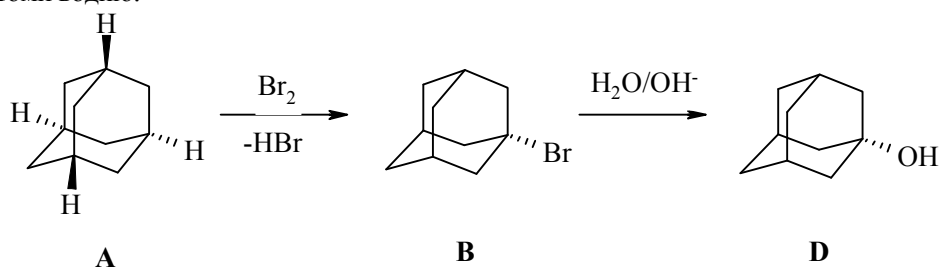
1. Вуглеводень **A** – адамантан:



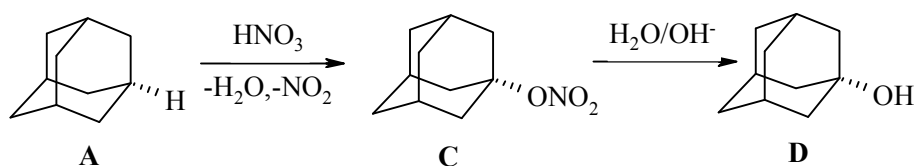
Він утворюється з дициклопентадієну (димеру циклопентадієну) за наступною схемою:



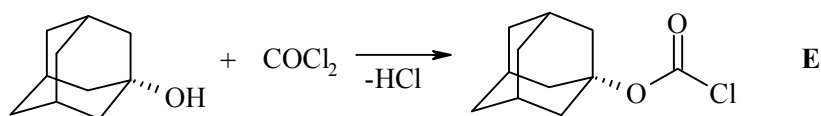
При його бромованні переважно заміщуються більш реакційно здатні третинні атоми водню:



При гідролізі як 1-бромадамантану, так і С, утворюється 1-гідроксиадамантан. Виходить, речовина С не є нітросполукою, тому що останні не гідролізуються до спиртів. Отже, С – це нітроестер, що утворюється при частковому окисненні адамантану азотною кислотою:



Реакція D з фосгеном протікає із заміщенням одного атома хлору:



Продукт реакції E – адамантилоксикарбоніл хлорид (AdocCl) – застосовується в хімії пептидів для введення захисної групи.

📖 Задача 12. Фосфорвмісна сполука

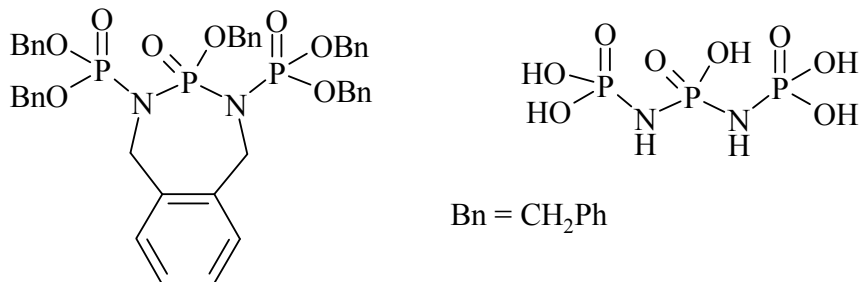
Органічна сполука X ($\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_3$), що містить семичленний цикл, є попередником у синтезі неорганічної сполуки Y ($\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_3$). Для синтезу Y сполуку X піддають каталітичному гідруванню (3 бар H_2 , 25°C , каталізатор – паладій на вугіллі) з метою зняття захисних груп при гетероатомах. У цій реакції, окрім сполуки Y, утворюється ще суміш вуглеводнів – похідних бензолу. За даними ЯМР на ядрах ^{31}P , в молекулах сполуки Y наявні два типи структурно відмінних атомів фосфору, кількості яких співвідносяться як 2 : 1. Молекули сполук X і Y мають площини симетрії.

Запишіть структурні формули сполук X, Y та ароматичних вуглеводнів, про які йдеться в задачі.

Розв'язок

Молекули речовини Y симетричні. В такому випадку фрагмент, що містить атоми фосфору, – це або P–P–P, або P–O–P–O–P, або P–N–P–N–P.

Аналізуючи молекулярну формулу сполуки, можна дійти висновку, що молекула **Y** є лінійною. З іншого боку, виходячи з умови, можна припустити, що захисні групи бензильні. Якщо взяти тільки бензил, то не буде відповідності з молекулярною формулою органічної частини **X**: бензенових кілець на одне менше, ніж метиленових груп (треба зважати також на те, що при гідрогенолізі утворюється **суміш** вуглеводнів). Робоча гіпотеза про те, що ароматичні вуглеводні – це *o*-ксилол та толуол, підтверджується аналізом молекулярної формули, а комбінація фрагментів (з урахуванням наявності семичленних циклів) приводить до таких формул для **X** та **Y**:



11 КЛАС

📖 Задача 1. Солодощі

D(-)-Фруктоза втричі солодша, ніж D-(+)-глюкоза, та вдвічі солодша за сахарозу.

1. Запишіть формули Фішера D(-)-фруктози та D-(+)-глюкози.
2. Що означають позначки D(-) та D(+) у назвах вуглеводів?
3. Запишіть рівняння реакцій, які ілюструють наступні твердження:
а) глюкоза – відновлюючий вуглевод; б) у молекулі фруктози містяться спиртові групи; в) сахароза піддається гідролізу в присутності кислот; г) у водному розчині фруктози встановлюється рівновага між трьома таутомерними формами.

Фруктоза під впливом дріжджів бродить, утворюючи етанол та CO_2 . В процесі клітинного дихання фруктоза повністю окиснюється.

4. Порівняйте кількості теплоти, що виділяються при бродінні чи повному окисненні 100 г фруктози.

Найціннішим джерелом фруктози є м'якоть кавуна. Кавун масою 1,5 кг має калорійність 3140 кДж.

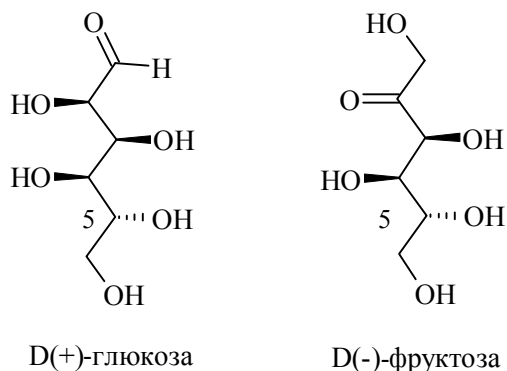
5. Вважаючи, що м'якоть кавуна складається лише з фруктози та води, розрахуйте масову частку фруктози в ній (масою клітковини, мінеральних солей та інших компонентів м'якоти можна знехтувати).

Довідкові дані:

Речовина	Стандартна ентальпія утворення, кДж/моль
CO ₂ (газ)	-394
H ₂ O (рідина)	-286
етанол	-278
фруктоза	-1253

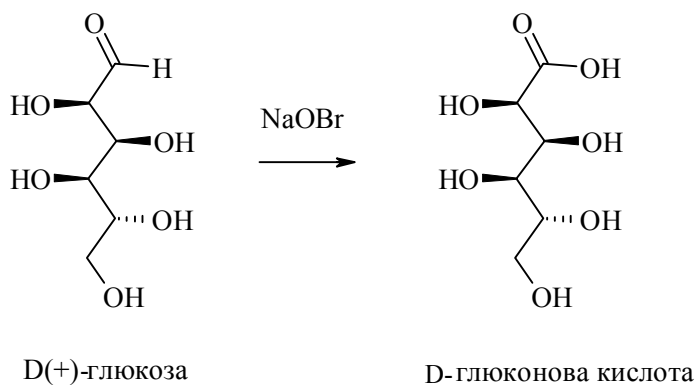
Розв'язок

1.

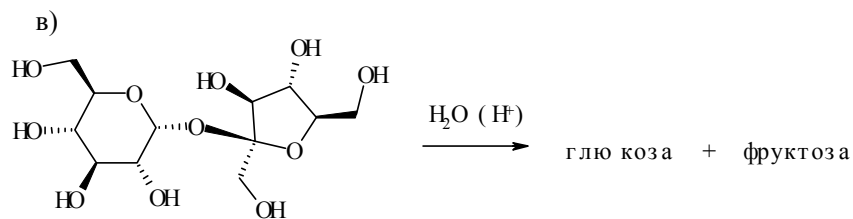


2. Позначка «D» свідчить, що згадані вуглеводи належать до ряду D-гліцеринового альдегіду, тобто мають таку ж саму конфігурацію п'ятого атома карбону, що й асиметричний атом карбону в молекулі D-гліцеринового альдегіду. Позначки «+» і «-» показують напрямок обертання площини плоскополяризованого світла (знак «+» відповідає правому обертанню, а знак «-» – лівому).

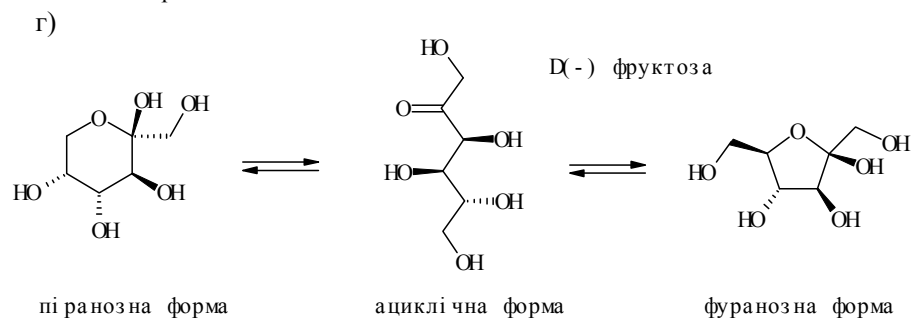
3. а)



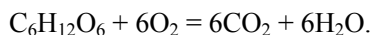
б) можна навести реакції з алкілюючими чи ацилюючими реагентами з утворенням етерів чи естерів, реакції з альдегідами чи кетонами (утворюються ацеталі чи кеталі), взаємодію з борною кислотою чи $\text{Cu}(\text{OH})_2$;



сахароза



4. Повне окиснення фруктози:



Бродіння фруктози:



Для реакції бродіння

$$\Delta_r H_{\text{брод}}^0 = -(2 \cdot 278 + 2 \cdot 394 - 1253) = -91 \text{ (кДж)},$$

для реакції окиснення

$$\Delta_r H_{\text{окисн}}^0 = -(6 \cdot 394 + 6 \cdot 286 - 1253) = -2827 \text{ (кДж)}.$$

Молярна маса фруктози $M(\text{фруктоза}) = 180 \text{ г/моль}$, 100 г становлять 0,56 моль. При окисненні 100 г фруктози виділиться $0,56 \text{ моль} \cdot 2827 \text{ кДж/моль} = 1583 \text{ кДж}$, а при бродінні – $0,56 \text{ моль} \cdot 91 \text{ кДж/моль} = 51 \text{ кДж}$.

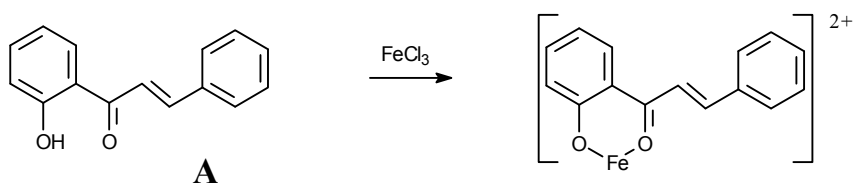
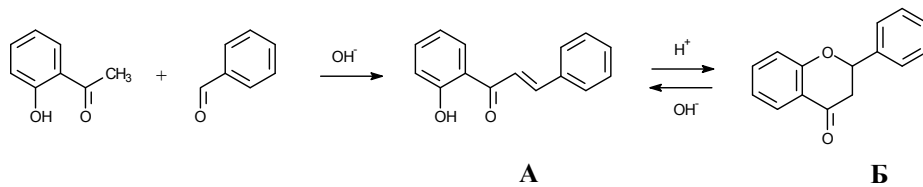
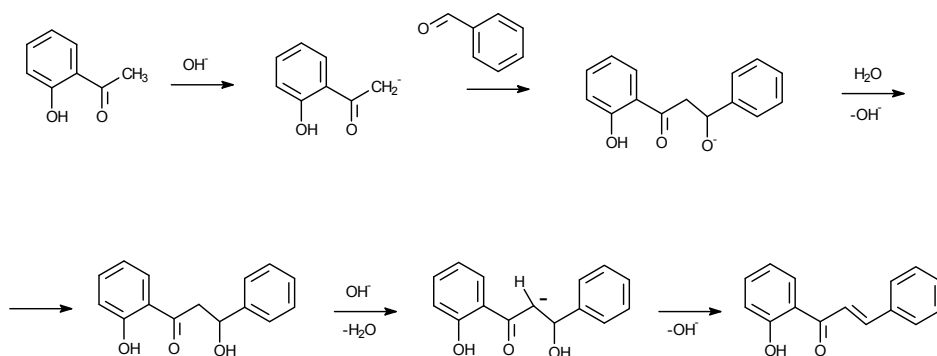
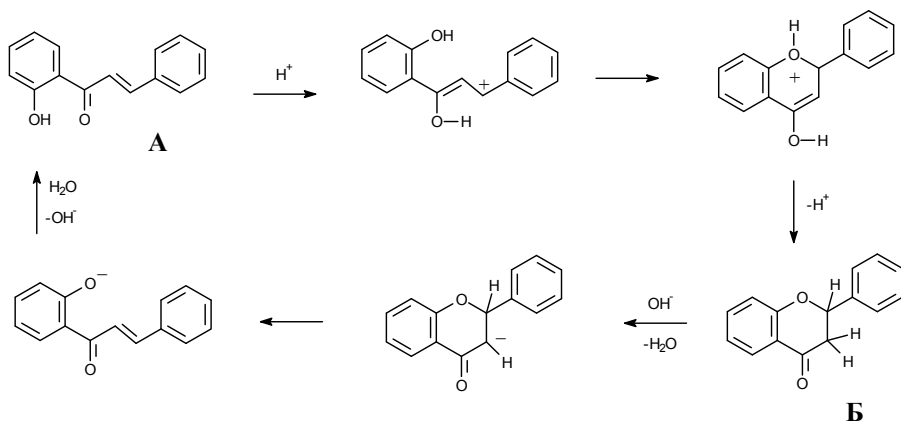
5. В м'якоті кавуна міститься $(3140 / 1583) \times 100 = 198 \text{ (г)}$ фруктози, тобто масова частка фруктози становить $198 / 1500 = 0,13 \text{ (13\%)}$.

📖 Задача 2. Кольорові перетворення

(2-Гідроксифеніл)етанон, взаємодіючи з бензальдегідом в лужному середовищі, утворює речовину жовтого кольору **A**. Спиртовий розчин FeCl_3 сполука **A** забарвлює в інтенсивний коричневий колір. В присутності кислоти **A** втрачає колір, перетворюючись на ізомерний продукт **B**. Останній, на відміну від **A**, не дає забарвлення з FeCl_3 . При дії лугу на **B** регенерується речовина **A** (жовтий колір розчину знову відновлюється).

1. Напишіть схеми всіх згаданих реакцій.
2. Запропонуйте механізми утворення речовини **A** та її перетворення в **B**.
3. Як пояснити причину забарвленості речовини **A** й відсутності забарвлення у сполуки **B**?

Розв'язок

Механізм утворення речовини **A**:Механізм перетворення **A** → **B**:

Чим довшою є система кон'югованих зв'язків, тим менше відстань між рівнями енергії основного та збудженого станів молекули. Речовина **A** має довшу систему кон'югованих кратних зв'язків. Такі сполуки поглинають світло видимого діапазону, тоді як сполуки, що мають коротку спряжену систему (речовина **B**), поглинають світло більших енергій, менших довжин хвиль (ультрафіолет) і тому є безбарвними.

📖 Задача 3. Оцтова кислота

Відомо, що спроби виміряти молярну масу низькомолекулярних карбонових кислот за властивостями їх пари не приводять до правильних результатів.

При 51°C та 26 мм рт.ст. пара оцтової кислоти займає об'єм 360 см³. Цю пару сконденсували та нейтралізували розчином NaOH з концентрацією 0,050 моль/дм³ (при цьому витрачено 15,68 см³ розчину лугу).

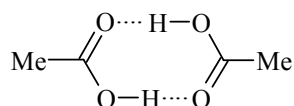
1. За даними про тиск пари оцтової кислоти розрахуйте її молярну масу.
2. Чому розрахована молярна маса не збігається зі значенням, яке можна отримати, виходячи з хімічної формули оцтової кислоти? Відповідь ілюструйте структурною формулою.
3. Розрахуйте K_x , K_p та K_c для реакції, яка має місце в парах оцтової кислоти.
4. За даними, поданими в таблиці, розрахуйте значення $\Delta_r H^0$ для процесу випаровування оцтової кислоти.

температура кипіння кислоти, °C	17,1	42,4	62,2	98,1
тиск, мм рт.ст	10	40	100	400

Розв'язок

$$1. M = \frac{mRT}{PV} = \frac{15,68 \times 10^{-3} \times 0,05 \times 60 \times 8,314 \times 324}{3455,3 \times 360 \times 10^{-6}} = 102 \text{ (г/моль)}.$$

2. Оцтова кислота в парах димеризована, тобто в парі існують мономери та димери оцтової кислоти.



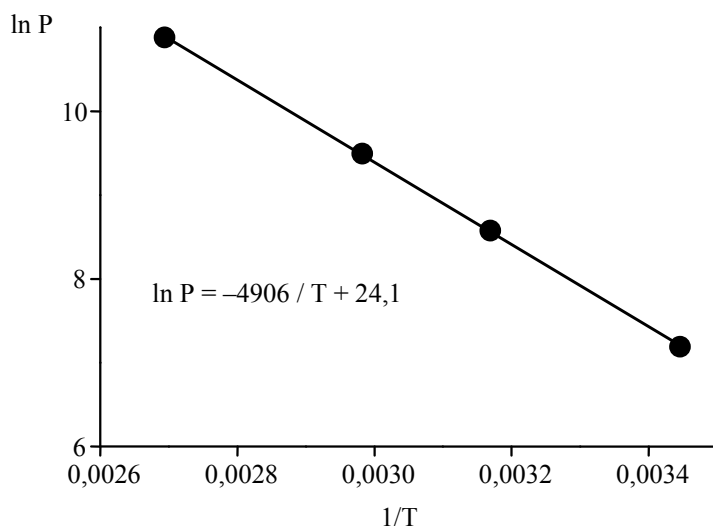
$$3. 60 \times x_{\text{AcOH}} + 120 \times (1 - x_{\text{AcOH}}) = 102,$$

$$x = 0,30; K_x = 0,70 / 0,30^2 = 7,78,$$

$$K_p = \frac{1}{P} K_x = \frac{7,78}{3455} = 2,25 \times 10^{-3} \text{ (Па}^{-1}\text{)},$$

$$K_c = \frac{1}{RT} K_p = \frac{2,25 \times 10^{-3}}{8,314 \times 324} = 8,34 \times 10^{-7} \text{ (м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

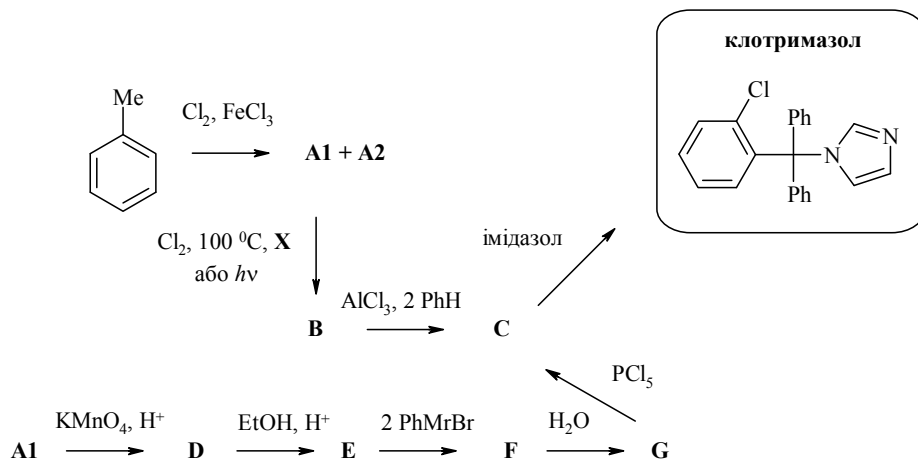
$$4. \ln P = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \text{const}.$$



Звідси $\Delta_r H^0 = -4906 \cdot 8,314 = 40788$ (Дж) = 40,8 (кДж).

📖 Задача 4. Гетероцикли

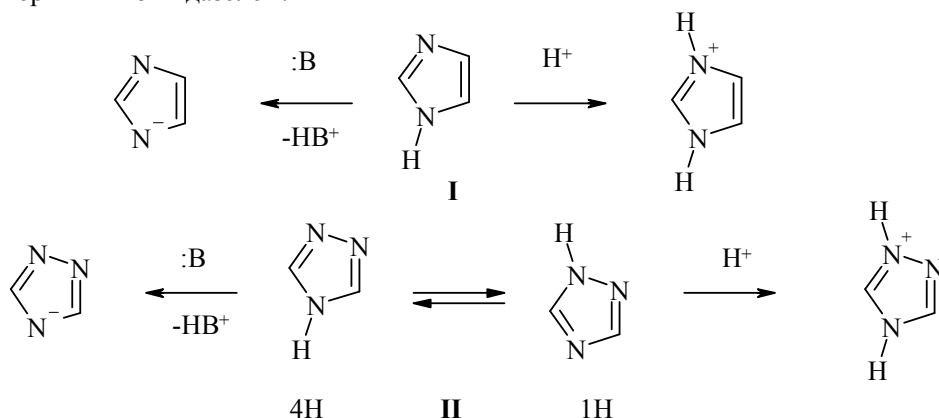
Імідазол та 1,2,4-триазол – представники п'ятичленних гетероциклів, похідні яких знаходять широке використання у медицині. Зокрема, цікавою властивістю цих гетероциклів є здатність гальмувати біосинтез стероїду ергостерину, необхідного для побудови клітинної мембрани грибів. Завдяки цьому на основі вищезгаданих гетероциклів було розроблено низку протигрибкових препаратів, серед яких є *кетконазол*, що входить до складу розрекламованого шампуню «Нізорал». Але історично одним із перших і найбільш вживаних лікарських препаратів, упроваджених у медичну практику, є *клотримазол* (дифеніл-о-хлорофеніл-N-імідазолілметан), структуру якого наведено нижче. Виходячи з речовини **A1**, яка є одним з продуктів хлорування толуолу в присутності FeCl_3 , синтез клотримазолу можна провести двома шляхами:



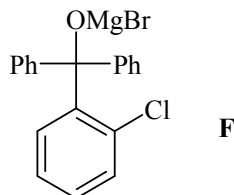
1. Наведіть структурні формули імідазолу, 1Н-1,2,4- та 4Н-1,2,4-таутомерів триазолу. Які властивості у цих речовин – кислотні чи основні? Яка з них є більш сильною кислотою (основою)? Поясніть свою відповідь.
2. Наведіть структурні формули всіх речовин, позначених літерами, якщо відомо, що молекула **A1**, на відміну від **A2**, не має осі симетрії.
3. Поясніть, яку функцію виконує речовина **X** (перекис бензоїлу).
4. За якими механізмами відбуваються перетворення **A1** → **B** та **B** → **C**?

Розв'язок

1. Імідазол (I) та триазол (II) є амфотерними сполуками, що можуть виявляти як кислотні, так і основні властивості. Завдяки наявності у триазольному циклі ще одного атома нітрогену (який є більш електронегативним у порівнянні з атомом карбону) триазол є більш сильною кислотою та менш сильною основою у порівнянні з імідазолом.



2. Виходячи з того, що хлорування проходить у присутності FeCl_3 , робимо висновок, що це хлорування в ароматичне ядро толуолу, яке може привести до двох продуктів – *o*-хлортолуолу та *n*-хлортолуолу. Оскільки *n*-хлортолуол має вісь симетрії, цей варіант відкидається, а ланцюг перетворень набуває вигляду: **A1** – *o*-хлортолуол, **B** – *o*-хлорофенілтрихлорметан, **C** – *o*-хлорофенілдифенілхлорметан, **D** – *o*-хлорбензойна кислота, **E** – етиловий естер *o*-хлорбензойної кислоти, **G** – *o*-хлорфенілдифенілметанол, а **F** – *o*-хлорофенілдифенілметилат магній бромід.



3. Речовина **X** – ініціатор радикального процесу.
4. Перетворення **A1** → **B** відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, а перетворення **B** → **C** – за механізмом електрофільного заміщення.

📖 Задача 5. Кількісний аналіз

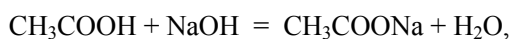
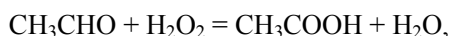
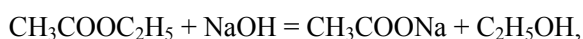
Суміш містить неактивні в описаних нижче перетвореннях компоненти та, як домішки, оцтовий альдегід і етилацетат (естер, утворений етановою кислотою та етанолом). Її пробу об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ змішали з $20,00 \text{ см}^3$ розчину NaOH ($c = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$) і 60 см^3 водного розчину H_2O_2 (надлишок), прокип'ятили в колбі зі зворотним холодильником протягом 30 хвилин, охолодили і відтитрували $12,10 \text{ см}^3$ розчину HCl ($c = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$) з індикатором фенолфталеїном ($pT = 8,8$). Другу пробу вихідної суміші об'ємом $50,00 \text{ см}^3$ ввели до реакції срібного дзеркала, маса добутого осаду склала 221 мг.

1. Напишіть рівняння реакцій, згаданих у задачі.
2. Розрахуйте масові частки оцтового альдегіду і етилацетату в пробі (вважайте, що густина суміші $0,90 \text{ г/см}^3$).
3. Чи можна фенолфталеїн в аналізі замінити бромтимоловим синім ($pT = 6,8$) або метилоранжем ($pT = 3,6$)? Відповідь підтвердіть розрахунком.

Для довідки: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

Розв'язок

1, 2. Рівняння реакцій:



титрування: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Кількості речовини

$$\begin{aligned} n(\text{NaOH в итр.}) &= n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + n(\text{CH}_3\text{CHO}) = \\ &= (20,00 - 12,10) \cdot 10^{-3} \cdot 0,050 = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}. \end{aligned}$$



$$n(\text{CH}_3\text{CHO в } 50 \text{ см}^3) = (1/2) \cdot n(\text{Ag}) = 0,5 \cdot 0,221 / 107,9 = 1,024 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

$$n(\text{CH}_3\text{CHO}) = n(\text{CH}_3\text{CHO в } 50 \text{ см}^3) = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}.$$

Отже, $n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 3,95 \cdot 10^{-4} - 2,05 \cdot 10^{-4} = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}$.

Масові частки:

$$w(\text{CH}_3\text{CHO}) = 2,05 \cdot 10^{-4} \cdot 44,0 / (0,90 \cdot 10) \cdot 100\% = 0,10\%,$$

$$w(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot 88,0 / (0,90 \cdot 10) \cdot 100\% = 0,19\%.$$

3. З балансу зарядів маємо:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{Cl}^-],$$

або

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = K_W / [\text{H}^+] + \alpha \cdot C_{\text{оцт.к-ти}} + [\text{Cl}^-],$$

якщо α – мольна частка ацетат-іона при заданому рН. Оцінимо похибку визначення для кожного індикатора.

В ідеальному випадку виконаного зворотного титрування CH_3COO^- не титрується взагалі, а рН у точці еквівалентності обумовлений гідролізом ацетат-іона. Загальний об'єм розчину $V = 10 + 20 + 60 + 12,1 \approx 100$ (см³). Оцінка за рівнянням гідролізу CH_3COOH при концентрації $3,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л дає рН $\approx 8,2$ і $\alpha \approx 1$. Тоді:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - K_w / [\text{H}^+] - C_{\text{оцт.к-ти}},$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ид}} = 10^{-8,2} + 0,05 \cdot 20 / 100 - 10^{-5,8} - 3,95 \cdot 10^{-3} = 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Насправді $\alpha = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$, а рН дорівнює рТ індикатора, що використовується.

Тоді

$$[\text{Cl}^-]_p = 10^{-\text{рТ}} + \frac{0,05 \cdot 20}{100} - 10^{\text{рТ}-14} - \frac{0,05 \cdot (20,00 - 12,10)}{100} \cdot \frac{10^{-4,76}}{10^{-4,76} + 10^{-\text{рТ}}},$$

що дає у випадку метилоранжу $10,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, бромтимолового синього – $6,09 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, фенолфталеїну – $6,04 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Похибка, очевидно, дорівнює $\Delta = \frac{|[\text{Cl}^-]_{\text{ид}} - [\text{Cl}^-]_p|}{[\text{Cl}^-]_{\text{ид}}} \cdot 100\%$, що дає для

метилоранжу 65%, бромтимолового синього 0,6%, фенолфталеїну 0,1%.

Отже, оптимальним індикатором є фенолфталеїн. Але за метилоранжем ацетат-іон титруватиметься теж (наведена схема розрахунку становиться непридатною). Оцінка рН точки еквівалентності за рівнянням дисоціації CH_3COOH з концентрацією $3,95 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ дає величину 3,6, тобто метилоранж підходить для титрування майже ідеально, але не підходить для даної схеми аналізу.

Задача 6. Речовина для піротехніки

Речовина **A** – середня сіль сильної галогеновмісної кислоти. Вона широко використовується в піротехніці й забарвлює полум'я в фіолетовий колір. Термічний розклад солі **A** в присутності каталізатора є одним з лабораторних методів одержання кисню.

Якщо зволожену суміш солі **A** та кристалогідрату щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, взятих у мольному співвідношенні 2 : 1, нагріти до 60 °С, то утворюється газова суміш **X**. Внаслідок пропускання газової суміші **X** через розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$ утворюється суміш середніх солей **B** (молярна маса 197 г/моль), **C** (молярна маса 304 г/моль) і **D** (молярна маса 272 г/моль) у масовому співвідношенні 1,449 : 1,118 : 1. Солі **C** і **D** мають однаковий якісний склад, який відрізняється від складу солі **B**.

1. Визначте сполуки **A–D**, якщо відомо, що основність кислот, утворюваних аніонами солей **B**, **C** і **D**, не перевищує двох, а газова суміш **X** утворена двома газами.

2. Які гази входять до складу газової суміші **X**?
3. Наведіть рівняння реакцій, згаданих у тексті.
4. Вкажіть просторову будову аніонів солей **B**, **C**, **D** та молекул газів, які входять до складу суміші **X**.

Розв'язок

1. З ознак солі **A** випливає єдино можливий висновок: це – KClO_3 .

Солі **B**, **C** та **D** містять барій. Віднявши від молярних мас солей молярну масу $M(\text{Ba})$, одержуємо для залишків: 60, 167, 135 г/моль відповідно. Молярна маса 60 г/моль відповідає карбонат-іону, що цілком узгоджується з наявністю у вихідній суміші $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отже, сіль **B** – BaCO_3 .

Якісний склад солей **C** та **D** відрізняється від складу солі **B**. Враховуючи, що вихідна сіль **A** – KClO_3 , доходимо до висновку, що солі **C** та **D** містять хлор. Кислоти, що відповідають солям **C** та **D**, одноосновні. Це підтверджується цілочисельними значеннями молярних мас, що припадають на залишки (167 г/моль і 135 г/моль). Солі мають склад BaY_2 та BaZ_2 . Тоді молярні маси

$$M(\text{Y}) = (304 - 137) / 2 = 83,5 \text{ (г/моль)},$$

$$M(\text{Z}) = (272 - 137) / 2 = 67,5 \text{ (г/моль)}.$$

Тепер очевидно: **C** – $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, **D** – $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$.

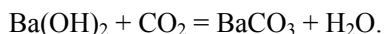
Розрахуємо, в якому мольному співвідношенні утворюються солі **B**, **C**, **D**:

$$n(\text{BaCO}_3) : n(\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2) : n(\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2) =$$

$$= \frac{1,449}{M(\text{BaCO}_3)} : \frac{1,118}{M(\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2)} : \frac{1}{M(\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2)} = \frac{1,449}{197} : \frac{1,118}{304} : \frac{1}{272} = 2 : 1 : 1.$$

2. Очевидно, що один з газів у суміші **X** – CO_2 , а інший – сполука, що містить хлор і кисень і при взаємодії з $\text{Ba}(\text{OH})_2$ утворює еквімолярну суміш $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ та $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$. Єдина можлива сполука – ClO_2 .

3. Рівняння реакцій:



4. Форма частинок: ClO_3^- – пірамідальна; ClO_2^- – кутова; ClO_2 – кутова; CO_3^{2-} – трикутна; CO_2 – лінійна.

Задача 7. Некласичні сполуки

Вже на початку вивчення органічної хімії може скластися враження, що теорія цієї науки базується на низці постулатів, непохитних, як аксіоми геометрії. Так, загальновідомо, що чотири замісники при sp^3 -гібризованому атомі розташовані в вершинах тетраедра з кутами між осями орбіталей, що складають $109,5^\circ$. Це – базовий принцип, підтверджений величезним експериментальним

матеріалом. Однак людські прагнення до пізнання невідомого не визнають обмежень. Не дивно, що в останні декілька десятиліть значні зусилля синтетиків були зосереджені навколо структур, навіть існування яких здавалося сумнівним, принаймні з точки зору класичної теорії.

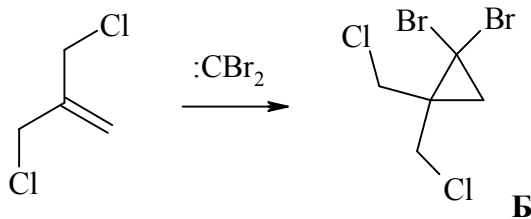
Так, наприкінці ХХ століття було отримано вуглеводень **A** (C_5H_6). Вихідною сполукою в цьому елегантному синтезі був легкодоступний 3-хлоро-2-(хлорометил)пропен. Реакція його з дибромокарбеном призвела до утворення сполуки **B** ($C_4H_6Br_2Cl_2$). Подвійна внутрішньомолекулярна реакція Вюрца останньої під дією метилітію дала **A**. При цьому як проміжний продукт отримали сполуку **B** (C_4H_6BrCl).

Сполука **A** має незвичні властивості: легко полімеризується, приєднує бром і навіть йод, хоча і не містить кратних зв'язків.

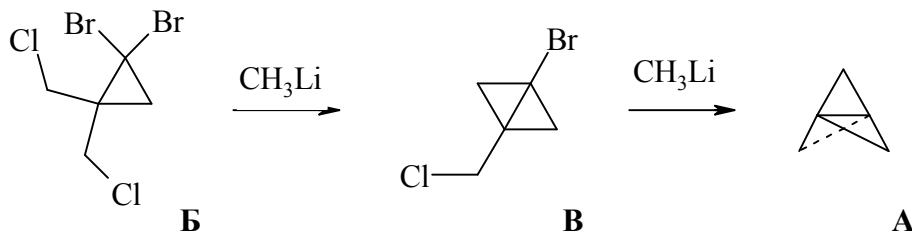
1. Встановіть речовини **A** – **B**, якщо відомо, що ПМР-спектр **A** містить один сигнал.
2. Напишіть схеми згаданих перетворень.
3. Поясніть незвичні властивості **A**.
4. Чому на першій стадії реакції Вюрца речовина **B** утворює саме **B**?

Розв'язок

Реакція дибромокарбену з 3-хлоро-2-(хлорометил)пропеном призводить до приєднання першого за подвійним зв'язком з утворенням циклопропанового кільця:



Наступний крок синтезу – внутрішньомолекулярна циклізація **B** з утворенням ще одного циклопропанового кільця (сполука **B**) з відщепленням бром та хлору:



Варіант з відривом обох атомів хлору не реалізується через меншу енергію зв'язку C–Br у порівнянні з енергією C–Cl.

Остання стадія – ще одна внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням чергового циклопропанового кільця й отриманням вуглеводню незвичної структури **A**, в якій всі чотири зв'язки кожного з атомів карбону у вузлових положеннях знаходяться з однієї сторони площин, що проходять через ці атоми,

і перпендикулярні до лінії зв'язку між цими атомами. Таку незвичну конфігурацію назвали «інвертованою» тетраедричною конфігурацією.

Сполука **A** має один сигнал в ПМР спектрі (CH₂-фрагменти). Зв'язок між четвертинними атомами карбону дуже напружений, що є причиною особливої реакційної здатності **A** з розривом саме цього зв'язку:



📖 Задача 8. Реакція Нозакі–Хаяма–Кіші

Органічний синтез володіє надзвичайно широким арсеналом методів, і, здавалося б, все розмаїття реакцій повинно задовольняти найпримхливіші потреби хіміків. Але ні – кожного дня з'являється все більше і більше реагентів, які до того ж містять найнесподіваніші комбінації несумісних, на перший погляд, елементів. Дуже вагомим внеском у цей арсенал є праці японських хіміків-синтетиків. Навіть для такого широко відомого та перевіреного мільйонами прикладів перетворення, як реакція Грин'єра, існують досить незвичні модифікації. Одна з них – реакція Нозакі–Хаяма–Кіші.

Бінарну безводну сіль **A** суспендують у тетрагідрофурані. До отриманої суміші зеленого кольору додають LiAlH₄. При цьому колір змінюється на блакитний. Після цього додають *n*-бутилхлорид, від чого суміш миттєво знебарвлюється. Отриманий розчин містить речовину **B**, до складу якої входить перехідний метал, а масові частки карбону, водню і хлору становлять 26,67%, 5,00% і 39,44%, відповідно. Після взаємодії речовини **B** з бензальдегідом і наступного кислотного гідролізу утворюється спирт **B** (масові частки карбону, водню й оксигену 80,49%, 9,76% і 9,76%, відповідно), що являє собою рацемат.

1. Визначте зашифровані сполуки.
2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.

Розв'язок

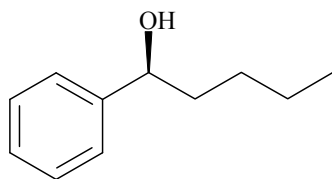
Визначимо емпіричні формули сполук **B** та **B**.

Для **B** (C_xH_yO_z):

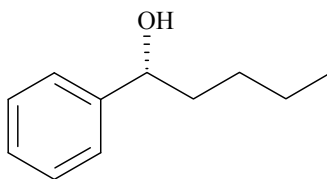
$$(12 \cdot x) : y : (16 \cdot z) = 80,49 : 9,76 : 9,76,$$

$$x : y : z = 6,71 : 9,76 : 0,61 = 11 : 16 : 1.$$

Очевидно, що сполука **B** – C₁₁H₁₆O. Згадка про реакцію Грин'єра однозначно дає структуру:



S-1-феніл-1-пентанол



R-1-феніл-1-пентанол

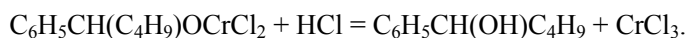
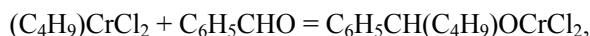
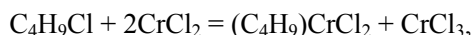
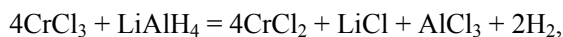
Отже, **Б** – аналог реагенту Гриньяра ($C_xH_yCl_2Me_t$):

$$(12 \cdot x) : y : (35,5 \cdot z) : (t \cdot A_r(Me)) = \\ = 26,67 : 5,00 : 39,44 : (100 - 26,67 - 5,00 - 39,44),$$

$$x : y : z : t = 2,223 : 5,00 : 1,111 : (28,89/A_r(E)) = 4 : 9 : 2 : 52 / A_r(E).$$

При $t = 1$ отримуємо: **Б** – $(C_4H_9)CrCl_2$. Тоді сіль **А**, зважаючи на її забарвлення, – $CrCl_3$.

Рівняння реакцій:



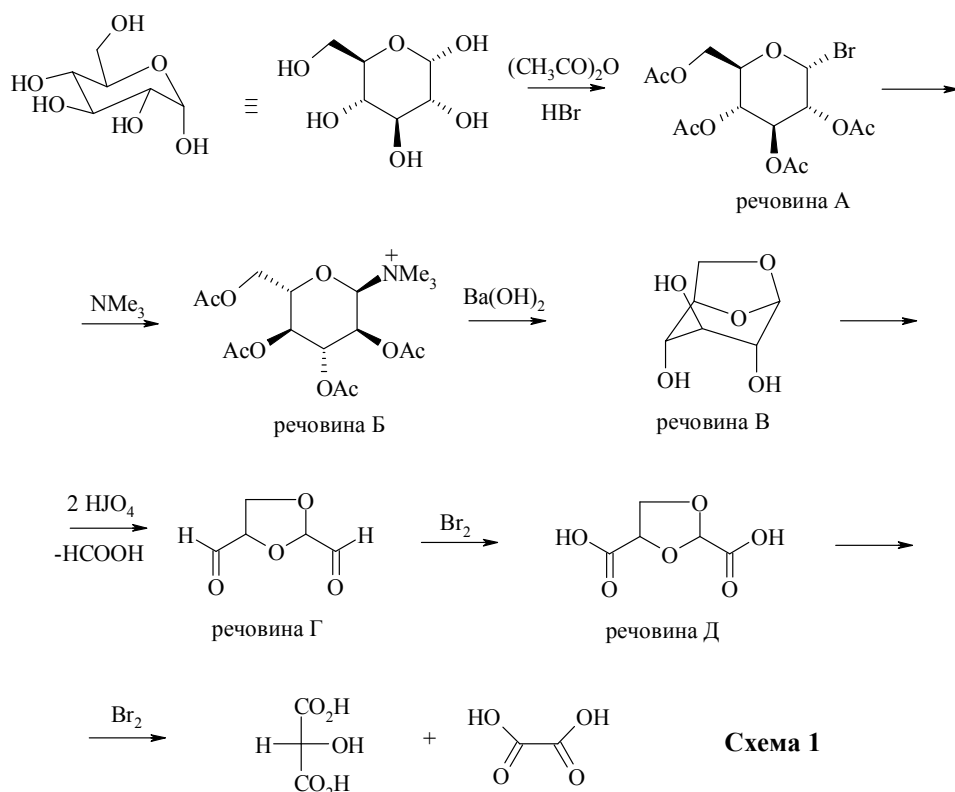
📖 Задача 9. Похідні вуглеводів

На α -D-глюкопіранозу подіяли сумішшю $(CH_3CO)_2O$ і NH_3 . При цьому утворилася речовина **А**, яка при дії триметиламіну дає речовину **Б**, що, в свою чергу, при дії водного розчину барій гідроксиду дає речовину **В** ($C_6H_{10}O_5$). Сполука **В** не дає реакції з реактивом Фелінга та не вступає у процес спиртового бродіння. Один моль **В** реагує з двома молями NIO_4 , даючи по одному молю $HCOOH$ і речовини **Г**. При окисненні **Г** бромом спочатку утворюється речовина **Д**, подальше окиснення якої дає еквімолярну суміш шавлевої та D-гліцеринової кислот.

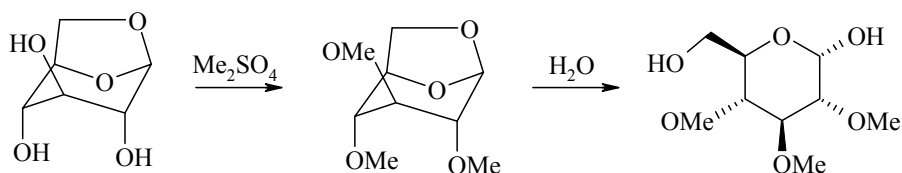
1. Розшифруйте речовини та наведіть відповідні схеми реакцій.
2. Визначте, яка речовина є продуктом взаємодії **В** з надлишком диметилсульфату та наступного гідролізу.
3. Чому отримання аналогічної **В** похідної ідози, яка є епімером глюкози по C_2 , C_3 та C_4 , перебігає значно легше? Наведіть графічну формулу утворюваного продукту.

Розв'язок

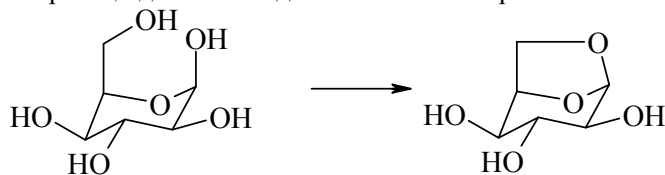
1. Розв'язок задачі почнемо з розшифровки речовини **В**. З брутто-формули **В** видно, що це – дегідратована глюкоза (втрачено одну молекулу води). Це можливо при утворенні етерного зв'язку з двох спиртових груп. З'ясуємо, з яких саме. Негативна проба Фелінга та відсутність спиртового бродіння вказує на те, що одна з груп – це гідроксильна група у першому положенні. Реакція з NIO_4 вказує на те, що **В** – 1,2,3 – тріол, тобто друга група – це гідроксил у шостому положенні. Отже, **В** – 1,6-ангідро- β -D-глюкопіраноза, а схема перетворень набуває такого вигляду:



2. Утворюється 2,3,4-триметил- α -D-глюкопіраноза:



3. Для відповіді на третє питання розглянемо будову ідози у найбільш енергетично вигідній конформації. З цього розгляду випливає, що молекулі ідози, на відміну від глюкози, не треба «вивертатися» для отримання ангідриду, і для протікання реакції достатньо здійснити лише нагрівання:



📖 Задача 10. Кінетичні дослідження

При вивченні кінетики реакції гідробромовання циклопентену було проведено дві серії експериментів та отримано наведені в таблиці дані.

№ серії	Час, с	0	20	40	60	80	120
1	c(HBr), моль/л	0,5	0,499	0,499	0,499	0,499	0,498
	c(-ен), моль/л	0,005	0,00469	0,00442	0,00417	0,00387	0,00344
2	c(HBr), моль/л	0,1	0,0953	0,091	0,0867	0,0832	0,0769
	c(-ен), моль/л	2	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99

1. Визначте порядок реакції за кожним з реагентів.
2. Наведіть кінетичне рівняння реакції та обчисліть константу її швидкості.
3. Запропонуйте механізм, який би задовольняв цьому кінетичному рівнянню.

Розв'язок

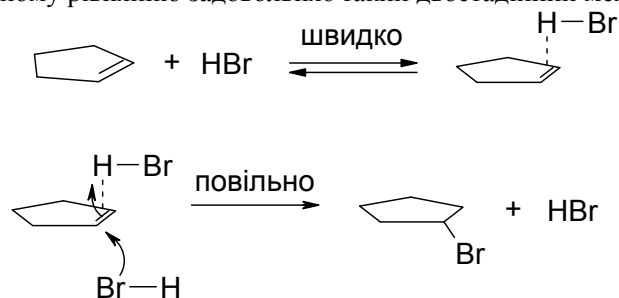
1. Аналізуючи дані таблиці, приходимо до висновку, що для визначення порядку реакції за кожним з реагентів був використаний метод надлишків. За першою серією експериментів розраховуємо, що порядок реакції за циклопентеном дорівнює 1, ефективна константа швидкості – $3,129 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. За другою серією порядок за бромоводнем дорівнює 2, а ефективна константа швидкості – $0,025 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

2. Кінетичне рівняння має такий вид:

$$v = k \cdot c_{(-ен)} \cdot c_{(HBr)}^2$$

Для отримання істинної константи швидкості необхідно ефективні константи поділити у першій серії – на $c_{(HBr)}^2$, а у другій серії – на $c_{(-ен)}$. Отримуємо: $k = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

3. Кінетичному рівнянню задовольняє такий двостадійний механізм:



📖 Задача 11. Електрохімія розчинів

В таблиці наведено деякі довідкові дані.

Напівреакція	E° , В
$\text{PbO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{рідина})$	1,455
$\text{Cl}_2 (\text{газ}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	1,359
$\text{O}_2 (\text{газ}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} (\text{рідина})$	1,229
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Pb} (\text{тв.})$	- 0,126
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Fe} (\text{тв.})$	- 0,473
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Fe} (\text{тв.})$	- 0,058

1. Використовуючи ці дані, визначте реакції, які (з термодинамічної точки зору) переважно відбуватимуться у водних розчинах HCl, до яких внесли такі речовини:

- а) PbO₂ (тв.) і Pb (тв.);
 б) Cl₂ (газ) і Fe (тв.).

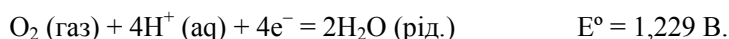
Напишіть рівняння цих реакцій.

2. Запишіть схеми відповідних гальванічних елементів.

3. Розрахуйте величину E° для напівреакції Fe³⁺ (aq) + e⁻ = Fe²⁺ (aq).

Розв'язок

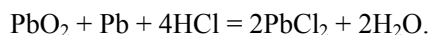
1. Наявність хлоридної кислоти дає можливість перебігу таких напівреакцій (двох останніх у зворотному напрямку):



а) PbO₂ (тв.) + 4H⁺(aq) + Pb (тв.) = 2Pb²⁺ (aq) + 2H₂O(рід.), E° = 1,455 - (-0,126) = 1,581 (В),



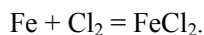
Цим двом реакціям також сприяє утворення малорозчинного PbCl₂. Дві інші конкуруючі реакції характеризуються ще нижчими значеннями E°. Отже, рівняння реакції в молекулярному виді:



б) Fe (тв.) + Cl₂ (газ) = Fe²⁺ (aq) + 2Cl⁻ (aq), E° = 1,359 - (-0,473) = 1,832 (В),

2Fe (тв.) + 3Cl₂ (газ) = 2Fe³⁺ (aq) + 6Cl⁻ (aq), E° = 1,359 - (-0,058) = 1,417 (В).

Інші конкуруючі реакції характеризуються нижчими значеннями E°. Отже:



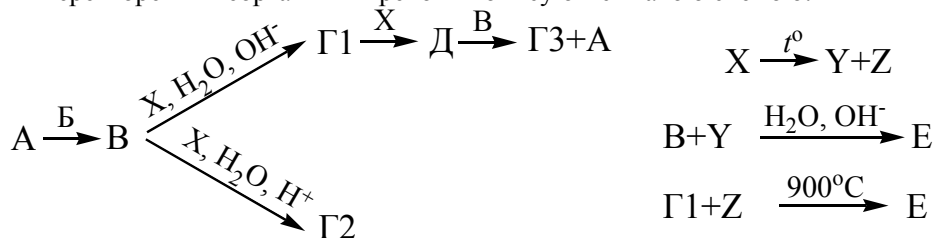
2. а) PbO₂, Pb | H⁺, Cl⁻ | Pb;

б) Cl₂(p=10⁵ Па) | H⁺, Cl⁻ | Fe.

3. E° = (-0,058 · 3 - (-0,473 · 2)) / 1 = 0,772 (В).

📖 Задача 12. Важливі сполуки

Перетворення неорганічних речовин описуються такою схемою:



Водний розчин речовини **A** (масова частка 0,900%) широко використовується в медицині як фізіологічний розчин. При додаванні до 10,00 г цього розчину 0,1365 г червоних кристалів речовини **B** утворюється розчин комплексної солі **B** (речовини **A** і **B** витрачаються повністю). Зниження температури замерзання цього розчину в 1,33 рази менше, ніж вихідного розчину речовини **A** (при обробці криоскопічних даних знехтуйте дисоціацією комплексного аніона, гідролізом та іншими перетвореннями сполуки **B**; густину розчинів можна прийняти рівною 1 г/см^3).

Сполуку **Ж** – платиновмісний структурний аналог зеленувато-коричневої речовини **B** – використовують у протираковій терапії.

Речовини **Г1**, **Г2**, **Г3** мають однаковий кількісний склад, причому ІЧ-спектри поглинання **Г1** та **Г2** дуже схожі, але в першому менше смуг.

Газ **X** – бінарна сполука з густиною за повітрям 0,586. При термічному розкладі **X** утворюються бінарна сполука **Y** і проста речовина **Z**, а загальна кількість речовини не змінюється (один із можливих шляхів розкладу **X**).

Метал **E** в реакції з газуватим продуктом електролізу розплаву речовини **A** утворює сіль **B**.

1. Чому розчин речовини **A** саме вказаної концентрації використовується в медицині?
2. Визначте всі зашифровані речовини, запишіть рівняння реакцій.
3. Поясніть, чому речовина **B** забарвлена, а **D** – безбарвна.
4. Поясніть, чому **Г1** легко реагує з газом **X** в розчині, а **Г2** практично не реагує.
5. Якими властивостями відрізняються зразки речовини **E**, добуті двома зазначеними на схемі способами?

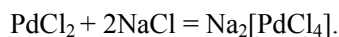
При розрахунках використовуйте значення молярних мас з двома знаками після коми.

Розв'язок

1. Фізіологічний розчин (**A** – NaCl) має такий самий осмотичний тиск, як і розчини в клітинах організму.

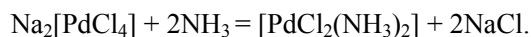
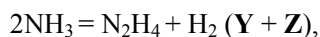
2. Газуватим продуктом електролізу розплаву NaCl є Cl_2 . При реакції Cl_2 з металом **E** утворюється сіль **B** (ECl_x). Зменшенню зміни температури замерзання розчину комплексу порівняно з фізіологічним розчином у $4 / 3 = 1,33$ рази відповідає утворення з кожних чотирьох іонів ($2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$) трьох іонів ($2\text{Na}^+ + \text{BCl}_2^{2-}$). Звідси розраховуємо молярну масу **B** – 177,28 г/моль. Перебираючи можливі значення x , доходимо до висновку: **B** – PdCl_2 , метал **E** – Pd.

При додаванні PdCl_2 до розчину NaCl утворюється комплексний хлорид:

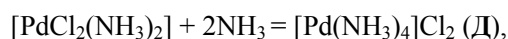


У протираковій терапії використовують комплексний хлорид платини $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ (сполука **Ж**).

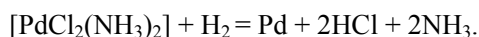
Газ **X** – аміак, термічний розклад якого описує рівняння реакції



В ІЧ-спектрі поглинання відсутні смуги тих коливань, які не змінюють дипольний момент молекули, отже, центросиметричний *транс*-PdCl₂(NH₃)₂ (Г1) дасть менше смуг, ніж *цис*-PdCl₂(NH₃)₂ (Г2). Надлишок аміаку веде до видалення хлорид-йонів із внутрішньої сфери комплексу:



Гідразин є сильним відновником:



3. Дамо пояснення в межах теорії жорстких і м'яких кислот і основ. Поляризованість хлорид-іона більше, ніж молекули аміаку, тому при оптичному збудженні внесок низькоенергетичних резонансних структур з переносом заряду буде значно вищим для хлоридних комплексів, ніж для аміачних.

4. Хлорид-іон у *транс*-положенні відносно NH₃ інертніший, ніж у *транс*-положенні до хлорид-іона (закономірність *транс*-впливу).

5. При відновленні воднем до металу паладій поглинає певну кількість водню, що значно змінює його фізичні властивості (метал стає крихким, його густина зменшується). Крім того, відновлення гідразином у водному розчині дає високодисперсну тверду фазу.

42 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ХЕРСОН, 2005 рік)

8 КЛАС

📖 Задача 1. Архівні розвідки

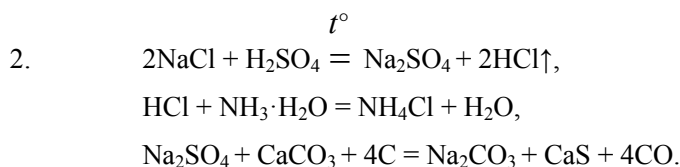
В архіві Французької академії наук знайшли фрагмент патентної заявки Ніколя Леблана, датованої 1790 р. Час не зберіг більшу частину тексту. Але, можливо, за фрагментом, який залишився, ви зможете розібратися і пояснити, про що йдеться в заявці.

«Кухонну сіль розкладають за методом Глаубера, тобто дією (1) кислоти. Для розкладу солі слід брати майже рівну за вагою кількість (1) кислоти. Щоб дістати кращий вихід соляної кислоти, слід перетворити її на нашатир. Для цього (2) поглинають розчином (3). Додають певну кількість іншого продукту першої реакції, солі (4), до половини за її вагою вапняку або крейди та до четвертини за її вагою порошкоподібного вугілля. Сумішню заповнюють тигель, в якому залишають отвори. Незабаром утворюється значна кількість займистої речовини (5). Суміш поступово доводять до плавлення. Після цього можна перекопатися, що суміш, яка перетворилася на сиру соду, може бути видалена з тигля за допомогою (6)».

1. Заповніть пропуски (1) – (6) в тексті назвами речовин.
2. Наведіть рівняння всіх реакцій, вкажіть умови їх перебігу.
3. Які побічні продукти утворюються в такій схемі синтезу? Як їх можна використати?
4. Як в наш час добувають цільовий продукт цієї схеми? Де він використовується?

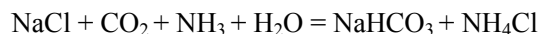
Розв'язок

1. H_2SO_4 (1), HCl (2), NH_3 (3), Na_2SO_4 (4), CO або суміш оксидів карбону (5), H_2O (6).



3. NH_4Cl , CO , CaS .

4. Добувають за методом Сольвея:



з подальшою кальцинацією:



Використовується в текстильній промисловості, скловарінні, миловарінні.

Задача 2. Події в автоклаві

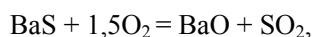
Бінарну сполуку **A** деякого металу нагріли в автоклаві з киснем при 1000°C до повного утворення оксиду **B**, автоклав продули інертним газом і охолодили; при цьому маса твердої речовини зменшилася в 1,104 рази. Масова частка кисню в оксиді **B** складає 10,43%.

1. Визначте формули сполук і напишіть рівняння згаданих реакцій.

2. Поясніть, навіщо автоклав продували інертним газом перед охолодженням.

Розв'язок

1. За вмістом кисню в оксиді **B** визначаємо формулу оксиду BaO . Молярна маса **A** складає $(137,33 + 16) \cdot 1,104 = 169,27$ (г/моль), на неметалічний компонент припадає $169,27 - 137,33 = 31,9$ (г/моль). Отже, **A** – BaS або BaO_2 .



або



2. Продування інертним газом запобігає утворенню пероксиду барію BaO_2 , яке відбувається близько 500°C .

Задача 3. Читаючи Валентиніуса

У книзі стародавнього алхіміка Валентиніуса описано добування речовини **X**. Розчин кухонної солі з мідним купоросом вміщували у скляну посудину, яку щільно закривали, щоб до неї не могло потрапити повітря, і починали нагрівати. При цьому виділялася пара речовини **X**, а в посудині залишалися солі **T** та **Z**. До складу солі **T** входять (за масою) 0,78% H, 12,47% S, 37,33% O та 49,42% певного елемента. Сіль **Z** утворюється у великій кількості як побічний продукт при добуванні **X** із натрій хлориду і сульфатної кислоти.

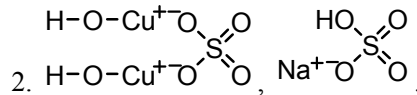
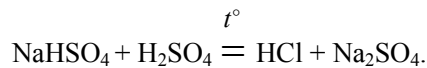
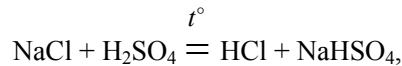
1. Визначте речовини **X**, **Z**, **T** та складіть рівняння реакцій.
2. Запропонуйте структурні формули солей **T** та **Z**.

Розв'язок

$$1. M_a H_b S_c O_d, b : c : d = 0,774 : 0,389 : 2,333 = 2 : 1 : 6.$$

$$49,42 / (a \cdot A(M)) = 0,78 / (1,008 \cdot 2),$$

при $a = 2$ $A(M) = 63,87$ а.о.м. і M – це Cu . Отже, **T** – $(CuOH)_2SO_4$, **X** – HCl , **Z** – $NaHSO_4$.

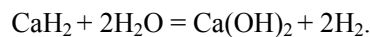
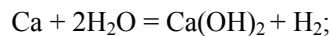
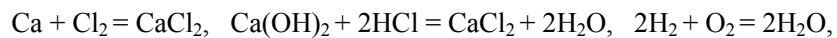


📖 Задача 4. Хімічний ерудит

Відома гра «Ерудит», в якій гравець отримує випадковий набір літер і має скласти з нього змістовні слова. Пограємо в «Хімічного ерудита». Словом у нас буде правильне хімічне рівняння, а літерою – символ хімічного елемента або число, яке можна ставити індексом чи коефіцієнтом рівняння. Кількість знаків «+», «=», «(» та «)» не обмежується. Наприклад, рівняння $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ складене з двох літер S, трьох літер O, чотирьох літер 2 та однієї літери 3. Вам випав такий набір літер (у дужках вказана їх кількість): Ca (6), O (6), H (8), Cl (4), 2 (15). Необхідно використати найбільшу кількість із них, склавши хімічні рівняння.

Наведіть два варіанти розв'язку цієї задачі.

Розв'язок



📖 Задача 5. Шкідливий плюмбум

Важкі метали в навколишньому середовищі небезпечні для здоров'я людини. Санітарні служби встановлюють гранично допустимі концентрації токсикантів. Так, гранично допустима концентрація (ГДК) плюмбуму складає 0,03 мг/л у питній воді і 30 мг/кг у ґрунтах.

1. Обчисліть ГДК плюмбуму у воді в моль/л.

2. В екологічній лабораторії з метою перевірки аналітичних інструментів доводиться готувати розчини з концентрацією плюмбуму на рівні ГДК. Обчисліть масу $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, яку слід розчинити у 100 мл води для добування такого розчину. Як насправді готують такий розчин у лабораторії?

3. Назвіть головне джерело забруднення довкілля плюмбумом і його сполуку, що викидається в атмосферу.

4. У припущенні, що вода повністю вимиває плюмбум із ґрунту, обчисліть максимальну масу забрудненого на рівні ГДК ґрунту, крізь яку може пройти 100 л дощової води за умови, щоб концентрація плюмбуму в воді не перевищила ГДК.

5. Добуток молярних концентрацій Pb^{2+} та CO_3^{2-} , якщо ці йони одночасно присутні в розчині, не може перевищувати $7,5 \cdot 10^{-14}$ моль²/л² («добуток розчинності»). Обчисліть, який об'єм вуглекислого газу (виміряного при 17°C і тиску 767 мм рт. ст.) слід розчинити в 1 л чистої води (середовище розчину нейтральне), щоб знизити в ній концентрацію плюмбуму від 10 ГДК до 0,5 ГДК. Вважайте, що інші домішки з CO_2 не реагують, кислотність середовища в ході реакцій не змінюється, а з 1 моль розчиненого CO_2 в нейтральному середовищі лише 0,039% переходять в іони CO_3^{2-} .

6. Як ви гадаєте, чому ГДК плюмбуму в ґрунті встановлена значно вищою, ніж у питній воді?

Розв'язок

1. $1,45 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

2. 4,80 мкг. Зважити таку кількість речовини практично неможливо, тому розчин готують розведенням більш концентрованого розчину водою.

3. Автомобільний вихлоп містить PbO та інші речовини, до яких плюмбум увійшов із $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, за допомогою якого підвищують октанове число бензину.

4. $(30/0,03) \cdot 100 = 10$ (кг).

5. $[\text{CO}_3^{2-}] = 7,5 \cdot 10^{-14} / (1,45 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5) = 1,03 \cdot 10^{-6}$ (моль/л). Осад міститиме

$$(1,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10 - 1,45 \cdot 10^{-7} \cdot 0,5) = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ (моль) } \text{PbCO}_3,$$

на його утворення витратиться $1,38 \cdot 10^{-6}$ моль CO_3^{2-} .

Загальна кількість карбонат-іонів

$$n(\text{CO}_3^{2-}) = (1,03 \cdot 10^{-6} + 1,38 \cdot 10^{-6}) = 2,41 \cdot 10^{-6} \text{ (моль)}.$$

Кількість речовини CO_2 :

$n(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_3^{2-}) / 0,039 \cdot 10^{-2} = 6,17 \cdot 10^{-3}$ (моль). З рівняння Менделєєва–Клапейрона

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

розраховуємо $V(\text{CO}_2)$:

$$V(\text{CO}_2) = \{6,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot (273 + 17)\text{К}\} : \\ : (767 / 760 \cdot 1,01 \cdot 10^5) \text{ Па} \} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 (146 \text{ см}^3).$$

6. У ґрунтах плюмбум входить до складу малорозчинних, переважно високомолекулярних органічних сполук.

📖 Задача 6. Наслідки вибуху

В евдіометрі підірвали суміш газів **A**, **B** і **B** в об'ємному співвідношенні

$$(A+B) : B = 1 : 2,25.$$

Єдиним продуктом цієї реакції видався водний розчин кислоти HNaI (Hal – галоген). Густини газів **A** і **B**, виміряні за однакових умов, відрізняються у 2,11 рази.

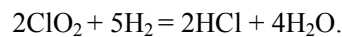
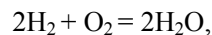
1. Визначте речовини **A** – **B** та співвідношення кількостей речовин **A** та **B**, запишіть рівняння реакцій.

2. Визначте масову частку кислоти HNaI в утвореному розчині.

Розв'язок

1. До складу реагентів мають входити O , H і Hal . Гідроген може міститися в сполуках H_2O , HNaI або входити як проста речовина. Але H_2O та HNaI є продуктами реакції. Газ, якого найбільше (**B**), – це H_2 , оскільки слід задовольнити таке співвідношення між кількостями атомів: $n(\text{Hal}) + 2n(\text{O}) = n(\text{H})$. Якщо взяти другим компонентом навіть не суміш (**A+B**), а чистий кисень, то H_2 виявиться в надлишку. Тому кисень має входити до складу обох речовин **A** і **B**. Якщо одна з них є киснем, то молярна маса другої становить 15,2 або 67,5 г/моль. Перший варіант неможливий, другий відповідає ClO_2 .

Рівняння реакцій:



На зв'язування кисню, що міститься в 1 об'ємі суміші, необхідно витратити 2 об'єми водню, а 0,25 об'єми водню залишається на зв'язування хлору. Отже, **A**, **B** – ClO_2 , O_2 (склад суміші 1:1 за об'ємом); **B** – H_2 .

2. $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HCl}) = 1 : 0,25$, $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{HCl}) = 18 : 9,125$, $w(\text{HCl}) = 33,6\%$.

9 КЛАС

📖 Задача 1. Добування солей

Деякі способи добування солей не можна назвати загальними. Напишіть по одному хімічному рівнянню, які відповідають таким перетворенням:

- а) неметал + сіль А → сіль Б;
б) метал + сіль В → сіль Г;
в) сіль Д + сіль Е → сіль Ж;
г) метал + сіль З → сіль И + сіль К;
д) оксид + сіль Л → сіль М.

Інших продуктів у кожній реакції не утворюється.

Розв'язок

Можливі відповіді:

- а) $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$,
 $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$;
б) $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$;
в) $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF} = \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (комплексна сіль),
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (подвійна сіль);
г) $\text{Zn} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{FeSO}_4$;
д) $2\text{CaO} + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 $\text{MgO} + \text{MgCl}_2 = \text{Mg}_2\text{OCl}_2$,
 $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

📖 Задача 2. Забарвлені сполуки

Для добування сріблясто-білого металу **X** мінерал **A** сплавляють з Na_2CO_3 у струмені кисню й отриману масу розчиняють в гарячій воді. Відфільтровують чорно-коричневий осад й одержують жовтий розчин речовини **B**. Цей розчин концентрують та пропускають крізь нього струм сухого HCl . При цьому з розчину випадає аморфний жовтий осад кислоти **B**, яку відфільтровують, промивають, висушують та прожарюють. Утворену при цьому лимонно-жовту сполуку **Г** прожарюють у струмені водню та отримують **X**, причому з 500,0 мг сполуки **Г** утворюється 396,5 г **X**.

1. Визначте усі речовини, якщо чорно-коричневий осад містить ферум та манган, і напишіть всі рівняння реакцій.
2. Навіщо концентрують розчин **B**?
3. Чому пропускають струм газоподібного HCl , а не використовують водний розчин HCl ?
4. Яку назву має мінерал **A**?

При розрахунках використовуйте значення атомних мас елементів з одним знаком після коми.

Розв'язок

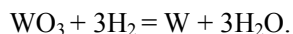
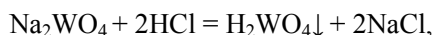
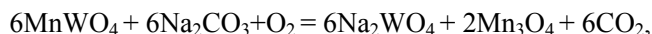
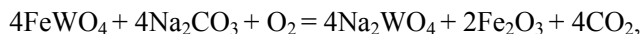
1. Враховуючи, що в чорному осаді містилися Fe та Mn , і виходячи з умов реакції, можна припустити, що утворилася суміш їх оксидів, тобто метал **X** знаходився у мінералі у вигляді аніона кислоти. Жовтий аморфний осад кислоти,

нерозчинний в воді, – це H_2WO_4 . Тоді **Б** – Na_2WO_4 , **Г** – WO_3 , а **Х** – **W**. Цього висновку можна дійти розрахунковим шляхом:

500 мг оксиду містить 103,5 мг кисню та 396,5 мг металу. Отже, молярна маса еквівалентів металу дорівнює 30,647 г/моль. Складаємо таблицю для різних значень числа еквівалентності z :

z	1	2	3	4	5	6	7	8
$M(X)$	30,6	61,3	91,9	122,6	153,2	183,9	214,5	245,1

З таблиці можна бачити, що метал, який ми шукаємо, – вольфрам.



2. Розчин концентрують для більш повного осадження.

3. Не можна використовувати розчин HCl , оскільки в розведеному розчині реакція іде не до кінця.

4. Мінерал **А** – вольфраміт $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$.

📖 Задача 3. Тернарна сполука

У сполуці **Х** масові частки елементів складають: **H** – 10,62%; **Al** – 71,09%; решта – невідомий елемент **A**.

1. Визначте елемент **A** та сполуку **Х**.

2. Опишіть електронну і просторову будову **Х**. Вкажіть стан гібридизації атомних орбіталей алюмінію в сполуці **Х**.

3. Внаслідок взаємодії якої кислоти Льюїса та якої основи Льюїса утворюється сполука **Х**? Напишіть рівняння реакції.

4. Чому реакції за участі **Х** проводять у безводних середовищах?

Розв'язок

1. $\text{A}_a\text{Al}_y\text{H}_z$

$$a : y : z = \frac{1 - 0,7109 - 0,1062}{a \cdot M_A} : \frac{0,7109}{26,982} : \frac{0,1062}{1,008} = \frac{0,1829}{a \cdot M(A)} : 0,0263 : 0,1053 =$$

$$= \frac{6,954}{a \cdot M(A)} : 1 : 4.$$

Якщо $a = 1$, $M(A) = 6,95$ (г/моль), **Х** – $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

2. Аніон $[\text{AlH}_4]^-$ має будову тетраедра. Тип гібридизації sp^3 .
3. Основа LiH , кислота AlH_3 .
4. $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ дуже легко гідролізується.

📖 Задача 4. Насичений розчин

При нагріванні 14,30 г кристалічної сполуки **A** до 32°C утворився лише розчин середньої солі **B** з масовою часткою розчиненої речовини 37,06%. Отриманий розчин розділили на дві частини. До першої частини додали надлишок розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а до другої – розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При цьому утворилися білі осади (різні середні солі однієї оксигеновмісної кислоти) масою 2,500 г та 4,930 г відповідно.

1. Визначте сполуки **A** та **B**.
2. Наведіть рівняння відповідних реакцій.
3. Розрахуйте рН відповідного розчину солі **B** (густина $\rho = 1,200$ г/мл), якщо для двохосновної кислоти, що утворює аніон цієї солі, константа дисоціації $K_{a2} = 5,20 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язок

1. Нехай сіль **B** має склад Kat_aAn_b , тоді за законом еквівалентів:

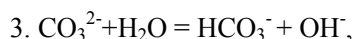
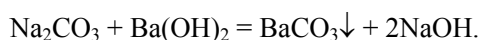
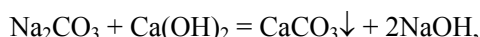
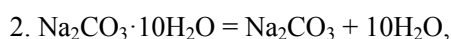
$$\frac{M_e(\text{An}) + 20}{M_e(\text{An}) + 68,7} = \frac{2,5}{4,93},$$

звідки молярна маса еквівалентів аніону $M_e(\text{An}) = 30$ (г/моль), тобто $\text{An} - \text{CO}_3^{2-}$.

$$M_e(\text{Kat}) = \frac{14,3 \cdot 0,3706 \cdot 50}{2 \cdot 2,5} - 30 = 23 \text{ (г/моль)}, \text{ звідси Kat} - \text{Na}^+, \text{ тобто } \mathbf{B} - \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Оскільки при розкладі сполуки **A** утворився лише розчин солі **B**, то **A** – кристалогідрат складу $\mathbf{B} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$$n = \frac{62,94/18}{37,06/106} = 10, \text{ тобто } \mathbf{A} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$



$$[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CO}_3^{2-}] = K_w / K_{a2},$$

$$c(\text{карбонату}) = \frac{37,06/106}{100/(1,2 \cdot 10^3)} = 4,195 \text{ (моль/л)} \approx [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}],$$

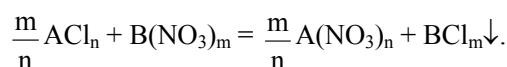
$$\frac{x^2}{4,195 - x} = 1,923 \cdot 10^{-4}, [\text{OH}^-] = x = 2,85 \cdot 10^{-2}, \text{pH} = 12,45.$$

📖 Задача 5. Хлорид і нітрат

Розчин хлориду деякого металу **A** масою 30,0 г з масовою часткою хлориду металу 7,80% повністю прореагував з розчином нітрату металу **B** масою 40,0 г з масовою часткою 16,55%, при цьому випав осад масою 5,56 г.

Визначте метали **A** і **B**.

Розв'язок



Оскільки практично всі нітрати розчинні у воді, то робимо висновок, що в осаді знаходиться хлорид металу **B**. В реакції беруть участь маси речовин ACl_n , $\text{B(NO}_3)_m$, BCl_m , що дорівнюють (в г) 2,34; 6,62; 5,56. Позначивши молярні маси еквівалентів металів $M_e(\text{A})$ та $M_e(\text{B})$, для молярних мас цих солей дістаємо (в г/моль) $(M_e(\text{A}) + 35,5)$, $(M_e(\text{B}) + 62,0)$, $(M_e(\text{B}) + 35,45)$ відповідно. Згідно із законом еквівалентів, кількість речовини еквівалентів має бути однакою, отже,

$$\frac{2,34}{M_e(\text{A}) + 35,5} = \frac{6,62}{M_e(\text{B}) + 62} = \frac{5,56}{M_e(\text{B}) + 35,5}.$$

Звідси $M_e(\text{B}) = 103,5$ г/моль, $M_e(\text{A}) = 23,0$ г/моль. Перебором значень числа еквівалентності z знаходимо, що **B** – це Pb при $z = 2$, **A** – це Na при $z = 1$.

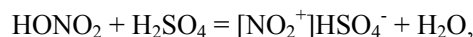
📖 Задача 6. «Абсолютна» кислота

100%-на («абсолютна») кислота **A** ($\text{H}_m\text{X}_n\text{O}_z$) іноді використовується як окисник ракетного палива, а суміші концентрованої **A** та концентрованої H_2SO_4 застосовуються у виробництві вибухових речовин. При взаємодії **A** з більшістю металів продуктами відновлення **A** є не водень, а сполуки елемента **X**.

1. Яку кислоту позначено літерою **A**?
2. Чому для отримання вибухових речовин застосовують суміш **A** саме з сульфатною кислотою?
3. Чи можете ви навести приклади виділення водню при реакції **A** з металами?
4. Які продукти можуть утворюватись при взаємодії міді з водними розчинами **A** різної концентрації? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
5. Які продукти можуть утворюватись при взаємодії магнію з водними розчинами **A** різної концентрації? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

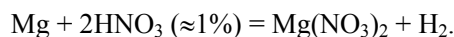
Розв'язок

1. А – HNO₃.
2. Вважають, що в суміші кислот встановлюється рівновага:

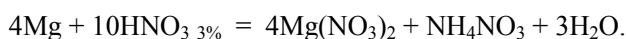
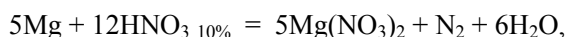
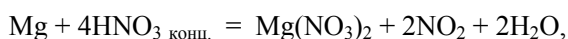
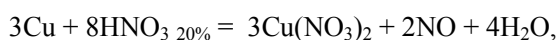
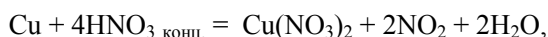


що зміщена праворуч при надлишку H₂SO₄ (H₂SO₄ виступає ще й як водопоглинаючий засіб; звичайно використовують суміш нітратної та сульфатної кислот 1 : 2 за об'ємом). Саме катіон NO₂⁺ виступає нітруючим агентом.

3. Виділення водню спостерігається при реакції розведеної азотної кислоти, наприклад, з магнієм:



4-5. Чим менша концентрація нітратної кислоти, тим глибше відновлення нітрогену, наприклад:

**📖 Задача 8. Кулонометричне титрування**

При кулонометричному титруванні розчин з досліджуваною речовиною піддають електролізу. Досліджувана речовина реагує з деяким реагентом, що утворюється внаслідок електрохімічної реакції. При проведенні титрування визначають кількість електричного струму, що було витрачено на електрохімічне окиснення або відновлення.

Для кулонометричного визначення арсену до розчину, що містить невідому кількість арсеніту натрію, додають кристалічні KI і NaHCO₃ та декілька крапель водного розчину крохмалю. Потім вмикають секундомір та починають електроліз. Закінчення реакції встановлюють за появою характерного темно-синього забарвлення.

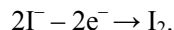
1. Розрахуйте масу арсену у розчині (в г), якщо реакція окиснення арсеніту завершилась через 3 хв. 25 с, а сила електричного струму становила 15 мА протягом всього процесу.

2. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що відбуваються у розчині.

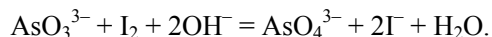
3. З якою метою до розчину додають NaHCO₃?

Розв'язок

Під час електролізу на аноді генерується вільний йод:



У слабколужному середовищі арсеніт-іони окиснюються йодид-іонами:



Характерне забарвлення комплексу йоду з крохмалем спостерігається тоді, коли в розчині з'являється вільний йод, тобто коли весь арсеніт перетворюється на арсенат. Оскільки, як видно з рівняння реакції, кількість речовини арсеніт-іонів дорівнює кількості йоду, можна розрахувати масу арсену в розчині просто за законом Фарадея, підставивши у нього молярну масу еквівалентів арсену:

$$m(As) = (74,92 \cdot I \cdot t) / (n \cdot F) = 74,92 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 60 + 25) / (2 \cdot 96500) = 0,00119 \text{ (г)}.$$

3. $NaHCO_3$ додають для створення слабколужного середовища.

📖 Задача 9. Аналіз геологічних порід

При визначенні вмісту домішок металів у геологічних породах дуже ефективним є метод сплавлення зразку з лужним плавом у тиглях з платини, нікелю чи заліза. Так, для аналізу вуглевмісних порід застосовується така методика. Наважку зразку у металевому тиглі прожарюють у муфелі при 500°C з трохи відкритими дверцятами, після чого залишок перемішують з сумішшю K_2CO_3 і Na_2CO_3 та проводять сплавлення при 800°C . Отриманий плав нейтралізують азотною кислотою та випаровують безпосередньо у тиглі до вологих солей, які кип'ятять у концентрованій азотній кислоті. Отриманий розчин кількісно переносять у мірний посуд та аналізують. При неповному сплавленні рекомендовано домішувати до плаву $Pb(NO_3)_2$.

Студент, проводячи дослідження, застосував описану методику при аналізі вугілля. Він сплавив у тиглі наважку вугілля, але зразок не розкладався повністю, тому студент, згідно з методикою, додав до плаву $Pb(NO_3)_2$. Сплавлення пройшло повністю; до отриманого розчину, щоб позбутися іонів плюмбуму, студент додав надлишок Na_2SO_4 , а осад відфільтрував. Щоб довести відсутність іонів плюмбуму у фільтраті, студент прилив до нього розчин KI , але, на здивування, з'явилося рожеве забарвлення, що зникає під дією K_2SO_3 . Такого забарвлення не було з розчином, отриманим без застосування $Pb(NO_3)_2$.

Дізнавшись про це, науковий керівник заборонив студенту працювати та порадив уважніше читати методики. Щоб ви не зробили такої помилки, як студент, вам пропонується відповісти на наступні питання. Всі відповіді підтверджуйте рівняннями реакцій.

1. Вкажіть матеріал тиглю, в якому студент провів сплавлення.
2. Вкажіть функцію $Pb(NO_3)_2$ у плаві. Напишіть рівняння основних реакцій, що перебігають під час сплавлення вугілля. За що керівник покарав студента?

3. Поясніть причину «зникнення» рожевого кольору. В яких реальних до наведеної методики умовах такий колір не виникає? Чому колір не виникав у розчині, отриманому без застосування $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

4. Чому як плав беруть суміш K_2CO_3 і Na_2CO_3 , а не індивідуальні речовини? ($t_{\text{пл}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 891^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 852^\circ\text{C}$)

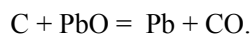
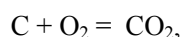
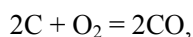
Розв'язок

1. Тигель зроблено з платини, оскільки саме реакція з йодидом, що приводить до утворення комплексу $[\text{PtI}_6]^{2-}$, є якісною на цей метал (комплекс брунатного кольору, при розведенні розчину – рожевий).

2. Очевидно, вугілля не повністю згоряє при 500°C і потрібний додатковий окисник, яким виступає кисень, що утворюється з $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



В залежності від температури та наявності окисника основними реакціями під час сплавлення вугілля є:



При сплавленні у платинових тиглях наявність окисників спричиняє великі втрати платини. Окрім того, свинець, що отримали при відновленні $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, розчиняє платину (щерберна плавка), що ще більше руйнує тигель. Тому керівник і покарав неухважного студента. За таких умов, коли наявності $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ позбутися не можна, необхідно застосовувати тиглі з інших металів, наприклад, нікелю чи заліза.



Реакції утворення йодидного комплексу заважають іони паладію та золота, але наявність їх у вугіллі малоймовірна. Певні окисники, що окиснюють I^- , також можуть заважати, наприклад, надлишок азотної кислоти – це вже більш реально, оскільки саме вона застосовується при розчиненні плавку.

За відсутності $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ кількість платини, що перейшла у розчин, незначна, і реакція утворення йодидного комплексу не відбувається.

4. Температури плавлення індивідуальних карбонатів надто високі, а от їх суміш утворює більш легкоплавку евтектику, придатну для сплавлення.

📖 Задача 10. Сода

Одним з найважливіших продуктів хімічної промисловості є сода. На Україні соду виробляють за методом Сольве, головні стадії якого наведені нижче:

1. Природний або штучно виготовлений розчин солі **A** очищують за допомогою розчинів Na_2CO_3 та $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Розсіл, відокремлений від утвореного осаду, насичують аміаком (розчин **1**).

2. Широко розповсюджений мінерал **В** обпалюють у печах, при цьому утворюється газ **С**, а залишок обробляють водою.

3. Розчин 1 під тиском обробляють газом **С**, утворений при цьому осад **Д** відокремлюють від маточного розчину (розчин 2).

4. Розчин 2 обробляють водяною парою та розчином сполуки **Е**.

5. Осад **Д** прожарюють і отримують цільовий продукт виробництва.

Хоча спосіб було запропоновано у другій половині ХІХ ст., завдяки економічності (сировиною є сіль **А**, мінерал **В** та аміак, а фактично єдиним відходом виробництва є розчин солі **Г**, в якій масова частка металу дорівнює 36,04%) він залишається найважливішим у всьому світі і сьогодні.

1. Визначте сполуки **А – Г**.

2. Наведіть рівняння реакцій економічно вигідного виробництва соди, стрілочками вказавши продукти, що повертаються у виробництво.

3. Чому за методом Сольве неможливо отримати поташ?

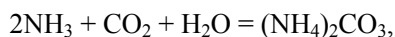
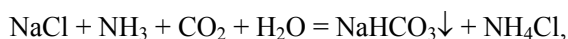
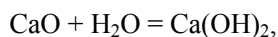
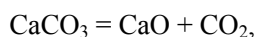
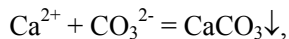
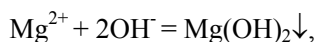
4. Розрахуйте вихід кристалічної соди (масова частка Na 16,09%), що утворюється при охолодженні насиченого при 100°C розчину Na₂CO₃ до 0°C. Насиченими при 0°C та 100°C є розчини з масовими частками Na₂CO₃ 6,54% та 31,29%.

Розв'язок

1. Якщо **А** – не NaCl, то братися за виробництво соди немає сенсу – занадто дорого. Сполука **В** – карбонат металу, який також входить до складу солі **Г**. Отже, **Г** – хлорид MeCl_n:

$$M(\text{Me}) = \frac{36,04 \cdot 35,5 \cdot n}{63,96} = 20 \cdot n \text{ (г/моль)}. \text{ При } n = 2 \text{ Г} - \text{CaCl}_2.$$

А – NaCl, **В** – CaCO₃, **С** – CO₂, **Д** – NaHCO₃, **Е** – Ca(OH)₂, **Г** – CaCl₂.



(NH₄)₂CO₃ = 2NH₃ + CO₂ + H₂O, звідси NH₃ і CO₂ повертаються у виробництво,

NH₄Cl + Ca(OH)₂ = NH₃ + H₂O + CaCl₂, звідси NH₃ повертається у виробництво,

2NaHCO₃ = Na₂CO₃ + H₂O + CO₂, звідси CO₂ повертається у виробництво.

3. KHCO₃, на відміну від NaHCO₃, добре розчиняється у воді.

4. Кристалічна сода – Na₂CO₃·nH₂O:

$$n = \frac{46 / 0,1609 - 106}{18} = 10.$$

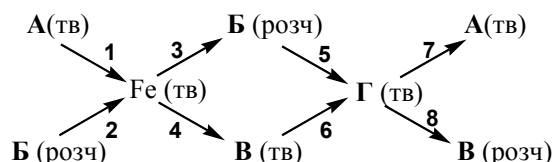
Нехай з розчину випадає x г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тоді маємо рівняння:

$$\frac{31,29 - 0,3707 \cdot x}{100 - x} = 0,0654, \text{ звідси } x = 81,07 \text{ (г).}$$

Вихід становить $\frac{81,07 \cdot 0,3707 \cdot 100\%}{31,29} = 96\%$.

📖 Задача 11. Схема перетворень

Чотири сполуки та вісім хімічних перетворень зашифровані у такій схемі:



1. Визначте зашифровані речовини А–Г та запишіть рівняння хімічних реакцій. При цьому візьміть до уваги, що кожному з перетворень 1-8 необхідно зіставити його опис, наведений нижче під однією з літер a-h:

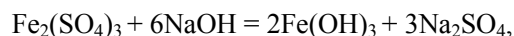
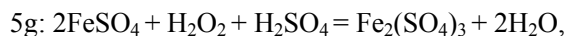
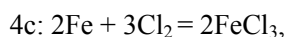
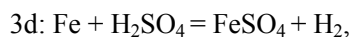
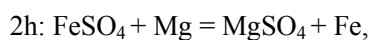
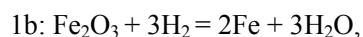
- нагрівання речовини на повітрі до високої температури;
- нагрівання речовини у струмені водню до високої температури;
- нагрівання речовини у струмені хлору до високої температури;
- реакція з розведеною сульфатною кислотою;
- реакція з розведеною хлоридною кислотою;
- реакція з розведеним водним розчином натрій гідроксиду;
- реакція з гідроген пероксидом у водному розчині, далі реакція з водним розчином натрій гідроксиду (дві реакції);
- реакція з пилоподібним магнієм у водному розчині.

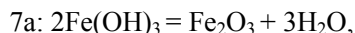
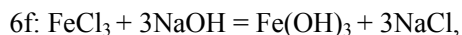
2. Запишіть формулу сполуки, що виділяється при обережному випаруванні Б(розч), та назвіть її.

3. Що вам відомо про фізичні властивості речовини А, її знаходження в природі та використання в побуті?

Розв'язок

1. А – Fe_2O_3 , Б – FeSO_4 , В – FeCl_3 , Г – $\text{Fe}(\text{OH})_3$.





2. Залізний купорос, або ферум (II) сульфат гептагідрат, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

3. Твердий, бурого кольору, нерозчинний у воді немагнітний $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зустрічається в природі як мінерал гематит, а його гідрати – як мінерал лимоніт. Свого часу магнітний $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магеміт) застосовували як магнітну складову покриття магнітних стрічок. Використання цього матеріалу обмежене через його хімічну та термічну нестійкість.

10 КЛАС

📖 Задача 1. Органічні рідини

Якщо на еквімолярну суміш I двох рідин, що знебарвлює бромну воду, подіяти платиною при нагріванні, то утворюється еквімолярна суміш II двох інших рідин, що бромної води не знебарвлює. Гідрування як суміші I, так і суміші II у присутності платини у досить жорстких умовах дає лише одну речовину – деякий вуглеводень X (масова частка гідрогену 14,28%), що широко використовується як розчинник. У молекулах сполук, що утворюють суміш I, спряжених кратних зв'язків немає.

1. Визначте сполуки, що входять до складу суміші I та до складу суміші II. Що являє собою вуглеводень X?

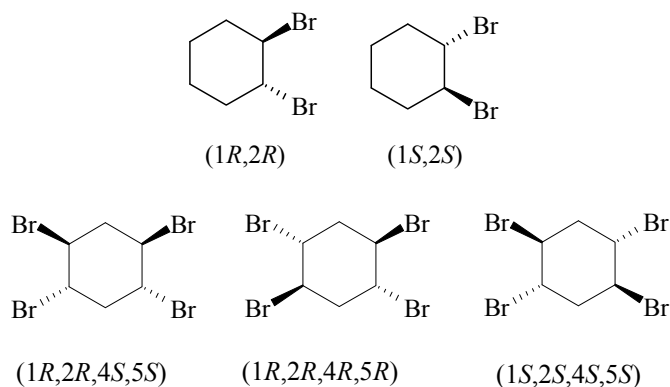
2. Скільки сполук (не враховуючи побічні продукти) утворюється при взаємодії суміші I з надлишком бромну? Зобразьте просторову будову молекул цих сполук та позначте за R,S-номенклатурою хіральні центри. Які з цих сполук є оптично активними?

Розв'язок

Розрахунок показує, що найпростіша формула вуглеводню – продукту гідрування – C_6H_{12} . Оскільки ця речовина не реагує далі з воднем, то це – циклоалкан. Скелет усіх вуглеводнів, що описані в умові задачі, має бути таким самим, як і у цього циклоалкану. Оскільки кінцева суміш не знебарвлює бромної води, тоді як вихідна – знебарвлює, то логічно припустити, що маємо справу з диспропорціонуванням циклоалкенів до циклоалкану та ароматичного вуглеводню. Згадавши тепер, що лише один циклоалкан (циклогексан) широко використовується як розчинник, маємо такі складі сумішей I та II відповідно (циклогексадієн-1,3 має спряжені подвійні зв'язки, що виключено умовою):



Реакція алкенів з бромом відбувається майже виключно як транс-приєднання.
Продукти:



Кожен з них, окрім $(1R,2R,4S,5S)$ -ізомеру тетрабромоциклогексану, є оптично активним. За умов реакції утворюються рацемічні суміші.

📖 Задача 2. Синтетичні моторні палива

8 листопада 2003 року академіку Академії наук Білоруської СРСР Ярославу Паушкіну виповнилося б 90 років. Дослідження вченого з пошуків альтернативних способів добування синтетичних моторних палив зараз набули особливої актуальності. В лабораторії Я. Паушкіна провели досить, здається, буденний експеримент: взяли 100 мл дегазованої знесоленої води та приготували насичений розчин питної соди (масова частка солі 8 %, температура 20 °С). Одержаний розчин повільно нагріли до 50 °С в атмосфері аргону та додали 1 г цинкового пилю. Спостерігали «скипання» та помутніння розчину, який після охолодження через деякий час розшарувався. Верхній шар збрали, висушили металічним калієм та фракційно розділили. Зразок основного компонента X масою 0,100 г дає при спалюванні 0,305 г CO_2 та 0,150 г H_2O .

1. Визначте основний компонент верхнього шару та передбачте, що ще може міститися в ньому, окрім води. Які компоненти, на вашу думку, можуть міститися в газовій фазі над розчином окрім аргону, CO_2 та водяної пари?

2. Дайте пояснення явищам, що спостерігалися, наведіть відповідні хімічні рівняння. Чи зміниться перебіг процесу, якщо вихідний розчин нагріти до 80 °С або вище?

3. Розрахуйте рН вихідного розчину та водного розчину, що був отриманий по закінченні всіх реакцій (для H_2CO_3 $K_{a1} = 4,27 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,68 \cdot 10^{-11}$, розчиненням CO_2 знехтувати, густину всіх розчинів прийняти рівною 1 г/см³).

4. Наведіть рівняння всіх згаданих у задачі реакцій.

Розв'язок

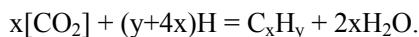
- $0,304 / 44 \cdot 12,01 = 0,0833$ (г) С в CO_2 ;
 $0,150 / 18 \cdot 2,016 = 0,0168$ (г) Н в H_2O ;
 $0,0833 + 0,0168 = 0,100$ (г) – маса наважки.

Знаходимо емпіричну формулу $X C_xH_y$:

$$x : y = (0,0833 / 12) : (0,0168 / 1) = 1 : 2,4 = 5 : 12.$$

Таким чином, сполука $X - C_5H_{12}$ (один з ізомерів пентану), у верхньому шарі можуть міститися й інші рідкі вуглеводні. До газової фази можуть надходити бутани, пропан, етан, метан тощо. CO в даній реакції майже не утворюється, оскільки відновлення починається ще на стадії гідрокарбонату.

2. Спостерігається відновлення вуглекислого газу в момент утворення воднем у момент виділення.



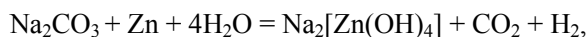
Якщо температура вихідного розчину $80\text{ }^\circ\text{C}$ чи вище, виділення вуглекислого газу може закінчитися до того, як буде доданий цинк, реакції утворення CO_2 та H будуть розділені в часі.

3. Для розчину $NaHCO_3$ рН можна наближено обчислити як $(pK_1 + pK_2) / 2$, тобто рН = 8,35.

Кінцевий розчин міститиме виключно Na_2CO_3 , обчислимо його концентрацію. Для вихідного розчину з масової частки розчиненої соли обчислюємо:

$$m(NaHCO_3) = 8,696 \text{ г, маса розчину } 108,696 \text{ г.}$$

Після повного проходження реакцій (знехтуємо масою утвореної при відновленні води, тоді склад інших фаз несуттєвий, схематично пишемо CO_2 та H_2)



маса розчину складе

$$m = 108,696 - 8,696 \cdot 44 / (2 \cdot 84) - 1 \cdot 44 / 65 - 1 \cdot 2 / 65 = 105,71 \text{ (г)}.$$

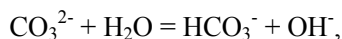
Тут враховано, що в другій реакції цинк у нестачі.

Тепер

$$n(Na_2CO_3) = 8,696 / (2 \cdot 84) - 1 / 65 = 0,0364 \text{ (моль)}$$

і

$$c(Na_2CO_3) = 0,0364 / (105,71 \cdot 1000) = 0,344 \text{ (моль/л)}.$$

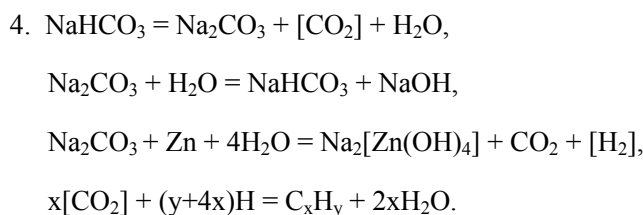


$$K_r = K_w / K_{a2} = 2,137 \cdot 10^{-4}.$$

За рівнянням гідролізу за умови $x \ll 0,344$ маємо ($x = [OH^-] = [HCO_3^-]$):

$$2,137 \cdot 10^{-4} = x^2 / 0,344,$$

звідки $x = 8,57 \cdot 10^{-3}$, $[H^+] = 1,17 \cdot 10^{-12}$, рН = 11,9.



📖 Задача 3. Термічний розклад

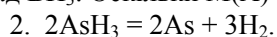
При дослідженні термічного розкладу бінарної сполуки **A** на прості речовини **B** (тверда) та **C** (газ) в закритій посудині при 350°C отримано такі результати (t – час, год.; M – середня молярна маса газової суміші, г·моль⁻¹; P – загальний тиск, умовні одиниці):

t	0	5	15	25	35	45	∞
M	78,00	68,97	56,00	46,04	38,25	32,04	2,00
P	39,2	–	–	–	–	–	58,8

1. Визначте сполуки **A** – **C**.
2. Визначте порядок та константу швидкості реакції розкладу сполуки **A**.

Розв'язок

1. При $t = \infty$ газ **A** цілком розкладається, а в системі залишається лише газ **C**. Оскільки $M_\infty = 2$ г/моль, то **C** – H_2 , а **A** – гідрид. $P(\text{A}) : P(\text{C}) = 2 : 3$, тому **A** має склад BH_3 . Оскільки $M(\text{A}) = 78$ г/моль, то **A** – AsH_3 , **B** – **As**.



Нехай у момент часу t $P(\text{AsH}_3) = P_0 - 2x$, тоді $P(\text{H}_2) = 3x$,

$$P = P(\text{AsH}_3) + P(\text{H}_2) = P_0 - 2x + 3x = P_0 + x,$$

звідки

$$M = \alpha(\text{AsH}_3) \cdot M(\text{AsH}_3) + \alpha(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) = \frac{P(\text{AsH}_3)}{P} \cdot 78 + \frac{P(\text{H}_2)}{P} \cdot 2 = \frac{P_0 - 2x}{P_0 + x} \cdot 78 + \frac{3x}{P_0 + x} \cdot 2,$$

$$x = \frac{P_0(78 - M)}{M + 150},$$

t	0	5	15	25	35	45	∞
M	78,00	68,97	56,00	46,04	38,25	32,04	2,00
P	39,2						58,8
x	0	1,62	4,19	6,39	8,28	9,90	19,6
$P(\text{AsH}_3)$	39,2	35,96	30,82	26,42	22,64	19,40	0

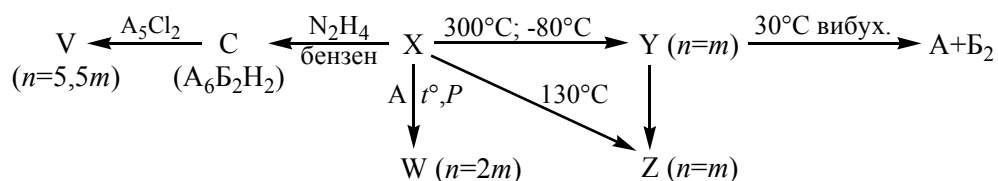
Порядок реакції n та константу швидкості k визначимо графічним методом. Якщо $n = 0$, лінійною є залежність $P(\text{AsH}_3)$ від t . При $n = 1$ лінійною є залежність $\ln \{P(\text{AsH}_3)\}$ від t . Якщо $n = 2$, лінійною є залежність $1 / P(\text{AsH}_3)$ від t . Легко перевірити, що лінійною є лише залежність $\ln \{P(\text{AsH}_3)\}$ від t . Дві інші лінії теж схожі на прямі, але є систематично вигнутими; окрім того, на користь першого порядку говорять фізичні міркування. Отже,

$$\ln \{P(\text{AsH}_3)\} = 3,66 - 0,0156 \cdot t.$$

Порядок реакції перший, $k = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ год}^{-1}$.

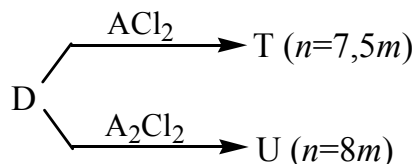
📖 Задача 4. Ковалентні сполуки

Елементи **A** та **B** розміщені в сусідніх групах таблиці Періодичної системи елементів. Вони утворюють ряд ковалентних сполук загальної формули A_nB_m . Найдоступнішою з них є сполука **X** ($n = m$), яку добувають розчиненням **A** в рідкому аміаку в присутності AgI . Виходячи з **X**, можна добути інших представників цього ряду та споріднені до них гідрогеновмісні сполуки:



Молекулярна маса **X** удвічі перевищує молекулярну масу **Y**. Сполука **Z** проводить електричний струм. Існують чотири ізомерні сполуки $\text{A}_6\text{B}_2\text{H}_2$, три з яких (крім найменш стійкої) утворюються із **X**, причому лише з однієї можливе утворення речовини **V**, молекули якої мають симетричну будову.

При розчиненні **A** в рідкому аміаку, поряд із **X**, утворюється сполука **D** (A_7B_n) подібної до **C** будови. Виходячи з **D**, можна добути такі сполуки:

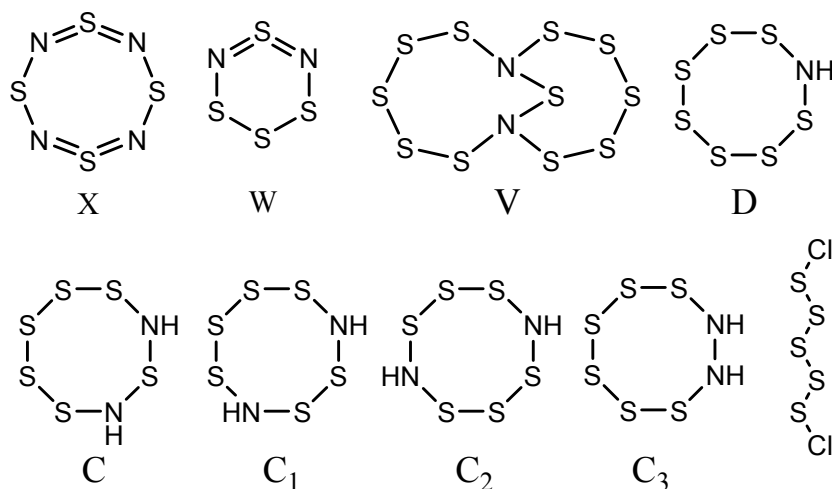


1. Визначте елементи **A**, **B** та всі зашифровані літерами речовини (наведіть структурні формули **X**, **W**, **V**, **C**, **D**), запишіть рівняння реакцій.
2. Наведіть структурні формули A_5Cl_2 та чотирьох ізомерів $\text{A}_6\text{B}_2\text{H}_2$, серед яких вкажіть найменш стійкий.
3. Поясніть роль AgI в реакції добування **X**.

Розв'язок

1, 2. До складу речовини **X**, крім атомів **A**, можуть входити лише атоми нітрогену, йоду та аргентуму. Аргентум та йод можна виключити з різних

міркувань (так, аргентуму невластиве утворення ковалентних сполук, і для них обох неможливий такий різноманітний склад сполук, оскільки це, зазвичай, одновалентні елементи). Отже, **A** – S, **B** – N. Із ковалентних сполук проводити електричний струм може полімер **Z** – (SN)_x, **Y** – S₂N₂, **T** – (S₇N)₂S, **U** – (S₇N)₂S₂.



Найменшою стійкістю характеризується структура **C₃** зі зв'язком N–N.

3. Реакція утворення S₄N₄ рівноважна, і для зв'язування іонів S²⁻ додають розчинний у рідкому аміаку AgI.

📖 Задача 5. Властивості галогенів

В таблиці наведено деякі характеристики галогенів:

Електронегативність	F	Cl	Br	I
	4,1	2,9	2,8	2,2
Енергія зв'язку в молекулі X ₂ , кДж/моль	158	242	193	151

1. Поясніть, чому енергія зв'язку в молекулі X₂ в ряді F–I змінюється немонотонно.

Більшість фторидів молекулярної будови є дуже агресивними флуоруючими реагентами, які також бурхливо реагують з водою. В той же час, інші фториди в умовах цих реакцій поведуться інертно.

2. Зобразьте просторову будову молекул таких фторидів: BeF₂, BF₃, PF₃, PF₅, CF₄, SiF₄, SF₄, SF₆, XeF₂, XeF₄, XeF₆. Вкажіть стан гібридизації орбіталей центральних атомів.

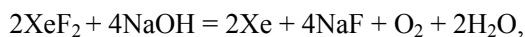
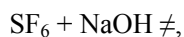
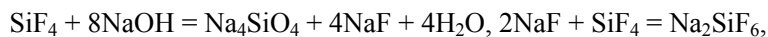
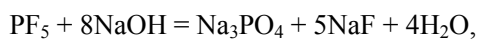
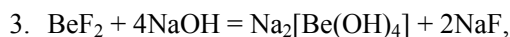
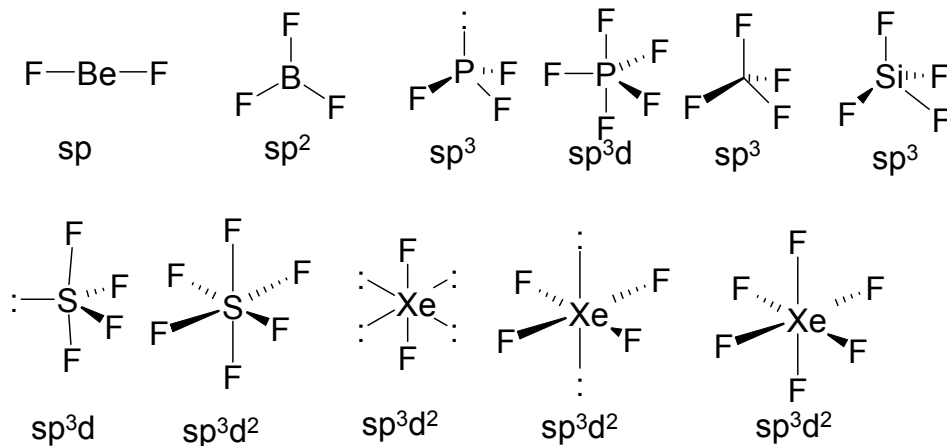
3. Як реагують перелічені вище сполуки з розведеними розчинами лугів? Відповідь підтвердіть рівняннями реакцій.

4. Поясніть інертність деяких з фторидів по відношенню до гідролітичного розщеплення.

Розв'язок

1. Причина відносно низької стійкості молекули фтору пов'язана, насамперед, з малим валентним радіусом атомів фтору та, внаслідок цього, з сильним відштовхуванням неподілених електронних пар валентного рівня. З іншого боку, це можна пояснити відсутністю d-орбіталей на другому енергетичному рівні, що у F_2 виключає додатковий зв'язок донорно-акцепторного типу за участі d-орбіталей.

2.



4. В симетричних неполярних молекулах CF_4 та SF_6 центральні атоми добре екрановані атомами фтору від взаємодії з гідроксид-іоном, а також валентно насичені. Крім того, у атома карбону вакантні орбіталі третього енергетичного рівня мають занадто велику енергію, щоб суттєво впливати на хімічні взаємодії, і початок реакції молекули CF_4 з OH^- ускладнений.

📖 Задача 6. Суміш вуглеводнів

За нормальних умов суміш вуглеводнів метану, етену, пропіну та аллену (ізомер пропіну) займає об'єм 1,68 л. Для повного згоряння цієї суміші потрібно 0,20 моль O_2 .

Знайдіть об'єм суміші продуктів згоряння за температури 380 К та тиску 1 атм.

Розв'язок

При 380 К вода також знаходиться в газовій фазі. Відповідно до рівнянь реакцій згоряння, суми стехіометричних коефіцієнтів при вихідних речовинах та при продуктах збігаються для кожної з реакцій. Отже, загальна кількість речовини газів до і після реакцій однакова. Тому

$$V(\text{при } 380 \text{ К}) = (380 \text{ К} / 273 \text{ К}) \cdot (1,68 + 0,20 \cdot 22,4) = 8,57 \text{ л.}$$

📖 Задача 7. Головоломка

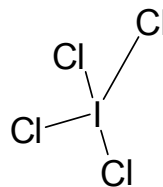
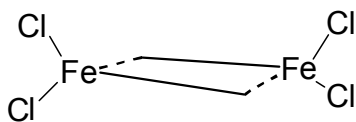
Юний хімік заповнив вакуумовану посудину об'ємом 10 л газом **X** (проста речовина, маса газу 10 г) при температурі 600 К. Тиск у посудині становив P_1 мм рт. ст. Юний хімік помістив до цієї ж посудини 10 г залізних ошурок і підтримував у ній температуру 600 К. З часом тиск у посудині знизився втричі від P_1 і надалі вже не змінювався. Юний хімік швидко охолодив посудину до кімнатної температури та обробив одержану тверду суміш (**A**) надлишком води. При цьому він отримав розчин жовтого кольору, що містив речовину **Z**, та нерозчинний залишок **B**. При взаємодії розчину **Z** з розчином $K_4Fe(CN)_6$ випадає синій осад, а з розчином Na_2CO_3 – бурий осад. При дії газу **X** на насичений водний розчин KI утворюються жовті кристали солі **Y** (молярна маса 308 г/моль).

Вважайте, що всі реакції перебігають до кінця.

1. Визначте речовини, позначені літерами.
2. Вкажіть маси суміші **A** і залишку **B**.
3. Покажіть просторову будову молекули речовини **Z** у газовій фазі та аніона солі **Y**.
4. Наведіть хімічні рівняння, що описують згадані перетворення.

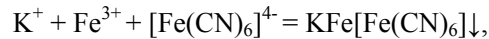
Розв'язок

1. **X** – Cl_2 , **Y** – $KICl_4$, **Z** – $FeCl_3$.
2. До складу суміші **A** входять $FeCl_3$ та надлишок Fe. Маса **A** дорівнює 20,0 г. Залишок **B** – залізо, його маса складає 4,85 г.
3. $FeCl_3$ при нагріванні переходить в газову фазу в формі димеру з містковими атомами хлору:





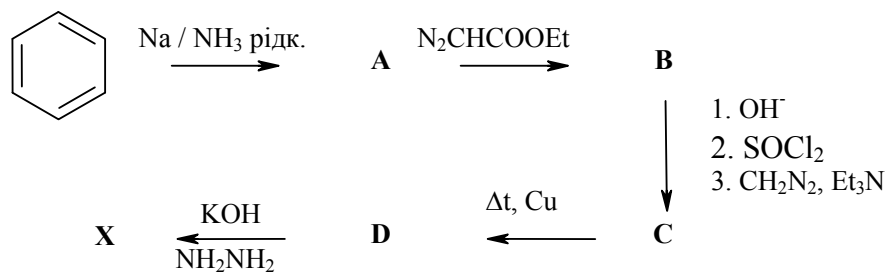
$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ комплексні іони $\text{Fe}(\text{Cl})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^{(3-x)+}$, також можливий частковий гідроліз,



наприклад, $2\text{Fe}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{FeOH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+$.

📖 Задача 8. Синтез поліциклічних сполук

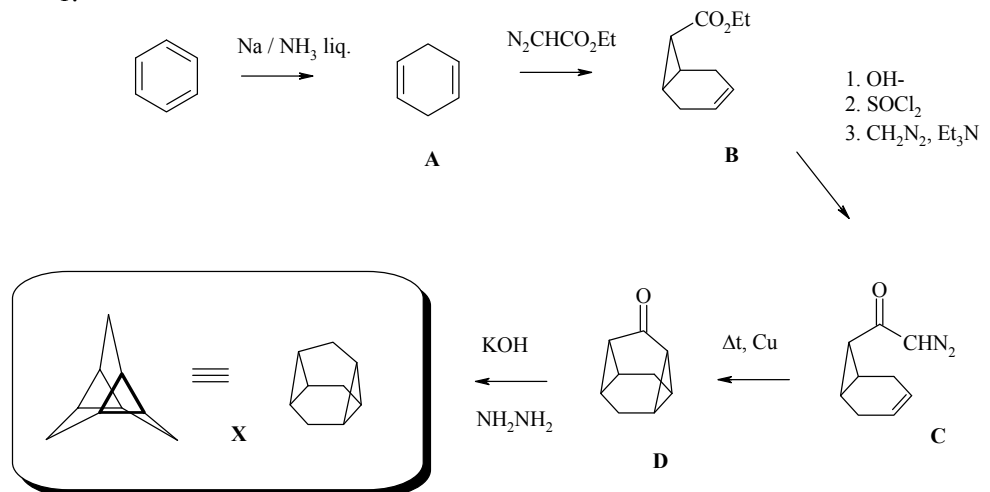
Одне з найскладніших завдань у синтезі органічних сполук – планування синтезу поліциклічних систем. Часом синтез складної поліциклічної системи дивує своєю красою та простотою. Нижче наведено зашифровану схему синтезу тетрациклічного вуглеводню астерану (речовина **X**), молекула якого має вісь симетрії третього порядку.



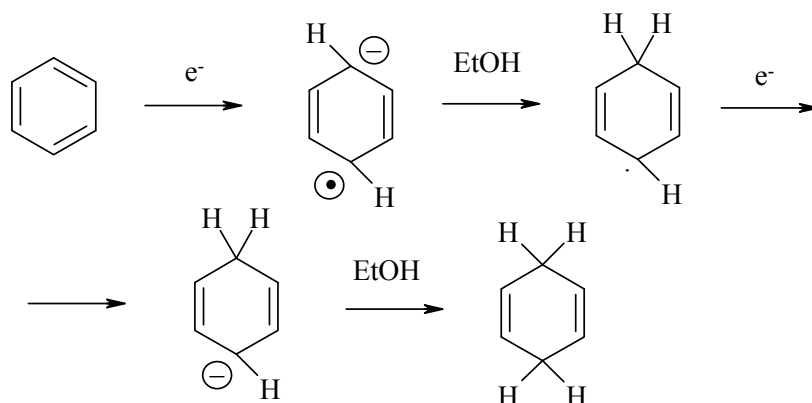
1. Розшифруйте речовини, позначені літерами.
2. Запропонуйте механізм утворення **A**.
3. Опишіть спектр ПМР сполуки **X**, вказавши віднесення сигналів.

Розв'язок

1.



2.

3. Спектр ПМР речовини X: 0,8 м.д., триплет – CH; 1,3 м.д., триплет – CH₂.

📖 Задача 9. Меркурій(II) оксид

HgO можна отримати при тривалому нагріванні ртуті на повітрі при 300-350 °С. Відомим є метод добування кисню нагріванням HgO до 500-550°С.

Для реакції $2\text{Hg}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{HgO}(\text{тв})$

$$\Delta H_r^0 \text{ (кДж/моль)} = -313,28 - 1,58 \cdot 10^{-2} \cdot T + 6,26 \cdot 10^{-5} \cdot T^2,$$

$$\Delta S_r^0 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}) = -359,48 - 15,83 \cdot \ln T + 1,25 \cdot 10^{-1} \cdot T.$$

1. Користуючись принципом Ле Шательє, поясніть, чому синтез HgO проводять при температурі 300-350°С, а розклад – при 500-550°С.

2. Наведіть вираз для $\Delta_r G^0$ (кДж/моль) утворення HgO з простих речовин при температурі T.

3. Розрахуйте K_p реакції утворення HgO при 300°С та 550°С.

4. Розрахуйте парціальний тиск ртуті в закритій посудині, наповненій киснем, до якої внесли достатню кількість HgO, при температурі 300°С та тиску $1 \cdot 10^5$ Па.

5. Чому дорівнює K_p реакції $2\text{Hg}(\text{рідина}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{HgO}(\text{тв})$ при температурі 300 °С, якщо тиск пари рідкої ртуті за цієї температури становить 247 мм рт. ст.?

Розв'язок

1. Оскільки реакція утворення HgO є екзотермічною, при підвищенні температури рівновага зміщуватиметься в бік розкладу HgO.

$$2. \quad \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -313,28 - 1,58 \cdot 10^{-2} \cdot T + 6,26 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - \\ &\quad - T(-359,48 - 15,83 \cdot \ln T + 1,25 \cdot 10^{-1} \cdot T) \times 10^{-3} = \\ &= -313,28 + 3,44 \cdot 10^{-1} \cdot T + 1,58 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \ln T - 6,24 \cdot 10^{-5} \cdot T^2. \end{aligned}$$

$$3. \quad \Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K.$$

При 300°C $\Delta_r G_{573}^0 = -313280 + 197112 + 57497 - 20488 = -79159$ (Дж/моль),
стандартна константа рівноваги $K_a = \exp\left(-\frac{-79159}{8,314 \cdot 573}\right) = 1,65 \cdot 10^7$.

Стандартна константа $K_a = \prod_i \left(\frac{P_i}{P_0}\right)^{v_i}$, де P_i – парціальний тиск i -го газуватого реагенту, v_i – його стехіометричний коефіцієнт (+ для продукту реакції, – для вихідної речовини), P_0 – стандартний тиск ($1 \cdot 10^5$ Па). Для реакції синтезу HgO $\Delta v = -3$, звідси

$$K_p = 1,65 \cdot 10^7 / (1 \cdot 10^5 \text{ Па})^3 = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-3}.$$

При 550 °C $\Delta_r G_{823}^0 = -313280 + 283112 + 87291 - 42265 = +14858$ (Дж/моль),

$$K_a = \exp\left(-\frac{14858}{8,314 \cdot 823}\right) = 0,114,$$

$$K_p = 0,114 / (1 \cdot 10^5 \text{ Па})^3 = 1,14 \cdot 10^{-16} \text{ Па}^{-3}.$$

4. Нехай $P(\text{Hg}) = x$, тоді $K_p = \frac{1}{P^2(\text{Hg}) \cdot P(\text{O}_2)} = \frac{1}{x^2(1 \cdot 10^5 + 0,5x)} = 1,65 \cdot 10^{-8}$,
звідки $x = 24,6$ (Па).

$$5. \quad K'_p = \frac{1}{P(\text{O}_2)} = K_p P^2(\text{Hg}) = 1,65 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{247}{760}\right)^2 \cdot (1 \cdot 10^5)^2 = 17,4 \text{ Па}^{-1}.$$

Задача 10. Методи валентних зв'язків і молекулярних орбіталей

Метод валентних зв'язків (ВЗ) – один з найпростіших та зручних підходів до опису будови речовини. В його межах широко використовуються уявлення про резонанс і гібридизацію.

1. Укажіть геометрію наведених нижче частинок та стан гібридизації центральних атомів: SF_6 , ClO_4^- , SOCl_2 , COCl_2 , SF_4 .

2. Використовуючи концепцію резонансу, поясніть будову таких частинок, оцініть порядки зв'язків і розподіл зарядів: O_3 ; CO_3^{2-} ; HN_3 .

3. Поясніть зменшення довжини зв'язку В–F при переході від BF_4^- до BF_3 .

4. Молекула O_2 є парамагнітною. В межах методу ВЗ це можна було б пояснити утворенням потрійного зв'язку при розпаровуванні двох неподілених пар та переведенні двох електронів на вищій енергетичний рівень ($\cdot\text{O}\equiv\text{O}\cdot$).

Наведіть контраргументи до такого пояснення.

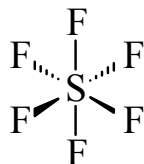
Метод молекулярних орбіталей (МО) менш наочний і дещо складніший, проте і коло задач, що розв'язуються за його допомогою, ширше. З використанням методу МО дайте відповіді на такі питання.

5. Поясніть парамагнетизм молекули O_2 . Які похідні від O_2 іони існують? Відповідь підтвердіть рівняннями реакцій. Якими є магнітні властивості цих іонів? Визначте порядки зв'язків у цих іонах.

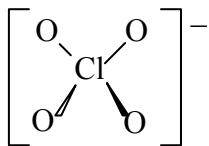
6. Покажіть, яка з молекул має більший потенціал іонізації – O_2 чи N_2 .

Розв'язок

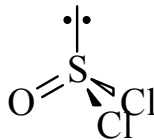
1.



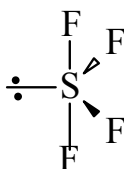
sp^3d^2 , октаедр



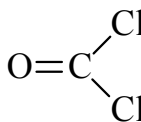
sp^3 , тетраедр



sp^3 , Ψ-
тетраедр-тригональна
піраміда

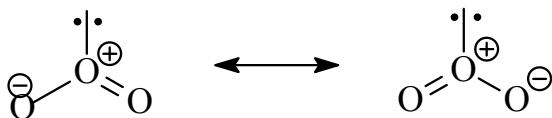


sp^3d , викривлений тетраедр

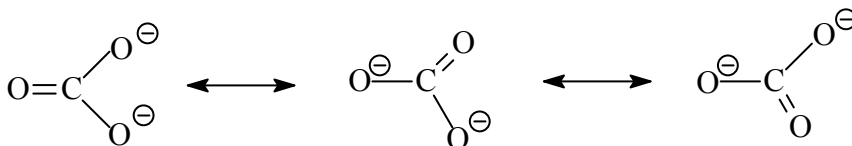


sp^2 , плоский трикутник

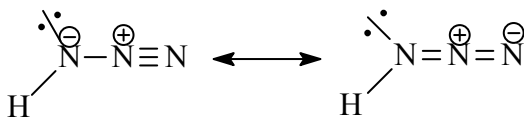
2. O_3 : порядки зв'язків $\sim 1,5$; розподіл зарядів – центральний атом $+1$, периферійні $-1/2$:



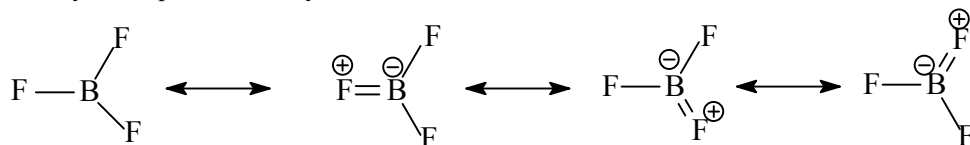
CO_3^{2-} : порядки зв'язків $\sim 1,33$; розподіл зарядів – C 0, O $-2/3$:



NN_3 : порядки зв'язків $\sim 1,5$ і $2,5$; електронна густина переноситься з центрального атома нітрогену на периферійні, приблизний розподіл зарядів – центральний атом $+1$, периферійні $-1/2$:



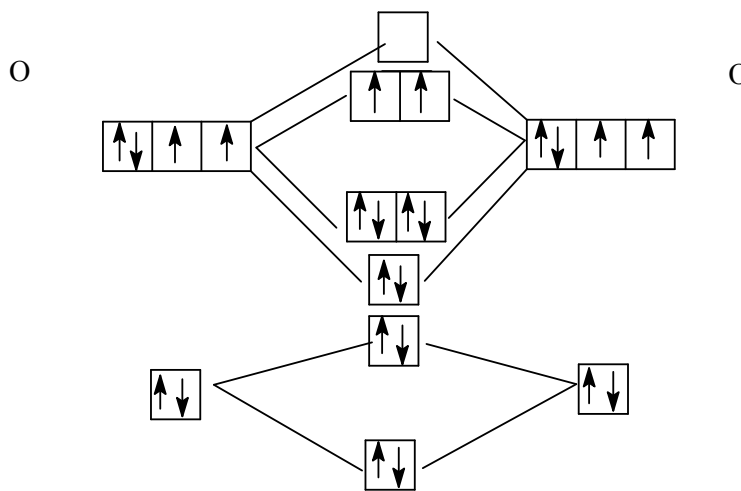
3. В молекулі BF_3 неподілені р-електронні пари атомів флуору взаємодіють з вакантною р-орбітальною атома бору, що є можливим завдяки плоскій формі молекули, порядок зв'язку В–F дещо більший від 1.



В іоні BF_4^- вакантна орбіталь насичується при приєднанні іона F^- ; гібридизація змінюється від sp^2 до sp^3 ; порядок зв'язку дорівнює 1.

4. Слід взяти до уваги відсутність необхідних орбіталей у атомів оксигену (на другому енергетичному рівні немає d-орбіталей); значно більшу довжину зв'язку в молекулі O_2 порівняно з довжиною потрійного зв'язку в молекулі N_2 .

5.



O_2^+ – парамагнітний; порядок зв'язку 2,5; $\text{O}_2 + \text{PtF}_6 = \text{O}_2\text{PtF}_6$,

O_2^{2-} – діамагнітний; порядок зв'язку 1; $\text{O}_2 + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{O}_2$,

O_2^- – парамагнітний; порядок зв'язку 1,5; $\text{O}_2 + \text{K} = \text{KO}_2$.

6. O_2 : $\sigma_s(2)$; $\sigma_s^*(2)$; $\sigma_x(2)$; $\pi_y(2)$; $\pi_z(2)$; $\pi_y^*(1)$; $\pi_z^*(1)$,

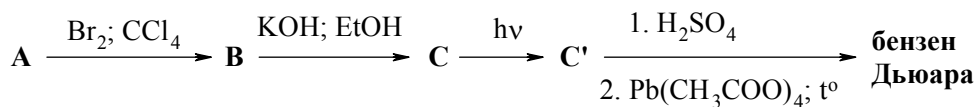
N_2 : $\sigma_s(2)$; $\sigma_s^*(2)$; $\sigma_x(2)$; $\pi_y(2)$; $\pi_z(2)$.

Молекула O_2 має електрони на розрихляючих орбіталах, а молекула N_2 – ні. Тому потенціал іонізації молекули N_2 більший.

📖 Задача 11. Бензол за Кекуле та Дьаром

Хіміки довго дискутували щодо будови бензену C_6H_6 . Як відомо, правильною виявилася структура, яку запропонував Ф.А. Кекуле. Протягом наступного століття хіміки відкидали можливість отримати інші циклічні ізомери бензену. Але практично через 100 років після робіт Кекуле Е.Е. Ван Тамелен за

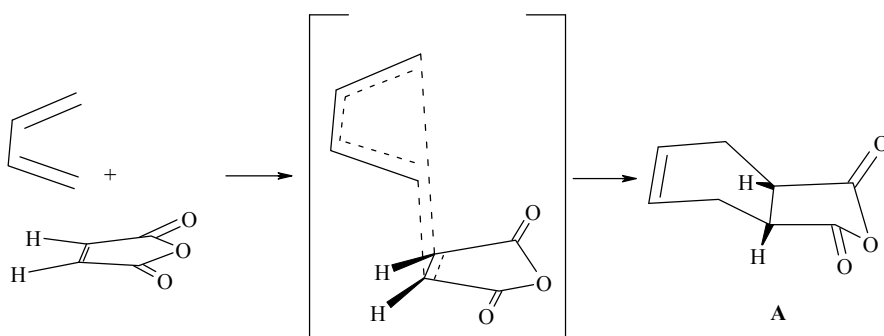
досить простою схемою синтезував ізомерний «бензен Дьюара». Синтез починався з речовини **A** – продукту конденсації Дільса–Альдера бутадієну з малеїновим ангідридом:



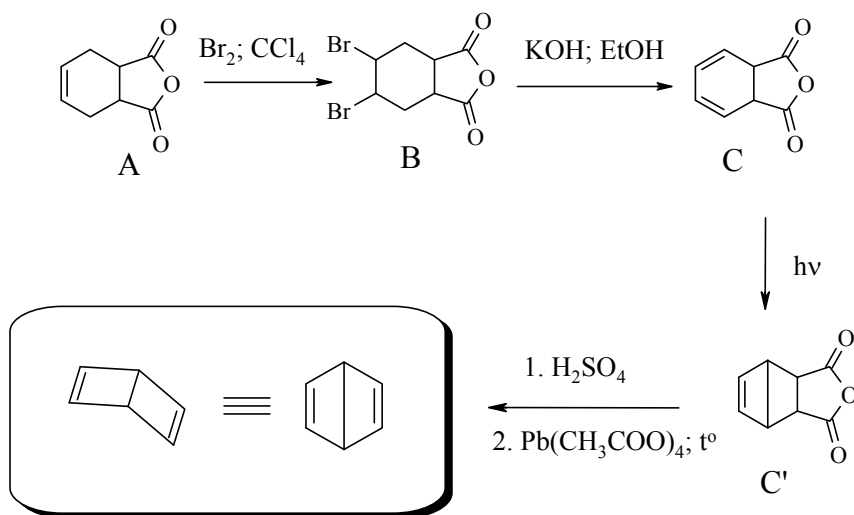
1. Зобразьте просторову будову молекули речовини **A**. Наведіть механізм реакції утворення **A** і поясніть на його основі, чому утворюється лише один ізомер.

2. Розшифруйте схему перетворень та зобразьте просторову будову молекул зашифрованих речовин, якщо відомо, що **C** та **C'** – ізомери, а в спектрі ПМР «бензену Дьюара» наявні лише два сигнали.

Розв'язок



Завдяки необхідності утворення саме зображеного на рисунку перехідного стану можливе утворення тільки цис-продукту приєднання бутадієну до малеїнового ангідриду.



📖 Задача 12. Горючі гази

Гази **A** і **B** є бінарними сполуками, до складу яких входять три елементи, два з яких знаходяться в сусідніх групах Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Гази горять на повітрі. Густина кожного з газів за аргоном дорівнює 0,5. Газ **A** добре розчиняється у воді, причому середовище розчину стає лужним. Газ **B** у воді практично не розчиняється.

1. Визначте гази **A** і **B**.
2. Запишіть рівняння реакції взаємодії газу **A** з озоном.
3. За допомогою якої реакції можна отримати газ **A**?

Розв'язок

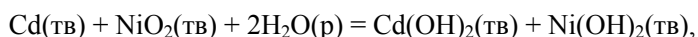
1. Умові задачі відповідають тільки гази ND_3 і CD_4 (відносна молекулярна маса 20). Інші гази, що мають таку саму молекулярну масу, не горять.
2. $2\text{ND}_3 + 4\text{O}_3 \rightarrow \text{ND}_4\text{NO}_3 + 4\text{O}_2 + \text{D}_2\text{O}$ (реакція перебігає повільно при кімнатній температурі).
3. $6\text{D}_2\text{O} + \text{Mg}_3\text{N}_2 = 3\text{Mg}(\text{OD})_2\downarrow + 2\text{ND}_3\uparrow$ (реакція відбувається при кипінні розчину).

11 КЛАС

📖 Задача 1. Тести

Поставте знак «+» біля правильного твердження (правильних тверджень).

1. З наведених нижче вуглеводнів швидше реагує з газуватим бромом (надлишок вуглеводню) при опроміненні сонячним світлом:
 - а) CH_4 ,
 - б) C_6H_{12} (циклогексан),
 - в) C_4H_{10} (ізобутан),
 - г) C_2H_6 .
2. Константа швидкості реакції залежить від:
 - а) концентрації реагентів,
 - б) температури,
 - в) тиску,
 - г) енергії активації.
3. Дві молекули, які є геометричними ізомерами, можуть називатися:
 - а) енантіомери,
 - б) діастереомери,
 - в) тавтомери,
 - г) конформери.
4. Нікол-кадмієвий елемент генерує електрику за рахунок реакції:



що базується на

- окисненні кадмію,
- окисненні NiO_2 ,
- відновленні кадмію,
- відновленні $2\text{H}_2\text{O}(\text{p})$.

5. Температурний коефіцієнт $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ гальванічного елемента можна

використати для обчислення:

- коефіцієнта корисної дії елемента,
- терміну дії елемента,
- ΔS^0 реакції, що відбувається за весь період роботи елемента,
- температури, за якої елемент краще працює.

6. Які з наведених нижче тверджень є правильними?

- Внутрішня енергія ідеального газу є функцією температури і не залежить від тиску,
- ентропія є мірою віку Всесвіту,
- під час спонтанної хімічної реакції ентропія завжди збільшується,
- стандартна ентропія простих речовин дорівнює нулю за визначенням.

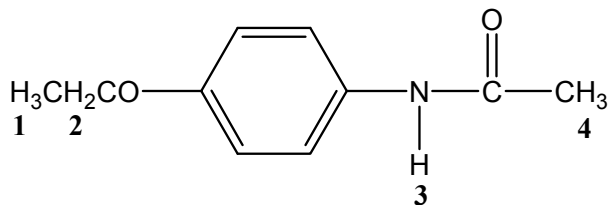
7. Світлопоглинання (оптична густина) розчину залежить від

- концентрації,
- температури,
- довжини хвилі, що надає світла,
- матеріалу комірки,
- природи поглинаючої речовини,
- довжини оптичного шляху.

8. Продуктами реакції анізолу (метилфенілетеру) із надлишком концентрованого водного розчину HI є:

- фенол і метилйодид,
- йодбензол і метилйодид,
- йодбензол і метанол,
- 4-йоданізол.

9. Визначте мультиплетність сигналів у спектрі ^1H -ЯМР молекули



- 1: триплет, 2: дублет, 3: синглет, 4: триплет,
- 1: дублет, 2: дублет, 3: синглет, 4: триплет,
- 1: триплет, 2: квіртет, 3: синглет, 4: синглет,
- 1: квінтет, 2: квінтет, 3: синглет, 4: квіртет.

10. Коефіцієнт активності іона Ag^+ в $0,001 \text{ M}$ водному розчині AgNO_3 :

- розраховується за рівнянням Дебая–Хюккеля,
- розраховується за рівнянням Нернста,

- в) визначається експериментально вимірюванням поверхневого натягу розчину,
 г) близький до 1.
11. Для того щоб перетворити *n*-нітробензоїлхлорид у *n*-нітроацетофенон, слід використати:
 а) CH_3MgCl ,
 б) $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$,
 в) CH_3MgCl або $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$,
 г) CH_3Cl .
12. Густина тіла:
 а) визначається як об'єм на одиницю маси тіла,
 б) змінюється в одній елементарній комірці,
 в) за одних умов є інтенсивною властивістю, а за інших – екстенсивною,
 г) завжди є інтенсивною властивістю.
13. Розташуйте негативні іони за зростанням їх основності: 1) NH_2^- ; 2) $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$; 3) RO^- ; 4) $\text{RCH}=\text{CH}^-$.
 а) 1, 2, 3, 4,
 б) 3, 1, 4, 2,
 в) 2, 3, 1, 4,
 г) 3, 2, 1, 4.
14. $\Delta G^0_{\text{утворення}}$ сполуки:
 а) характеризує стійкість сполуки при 0К,
 б) характеризує стійкість сполуки в ідеальному розчині,
 в) є додатним, якщо сполука спонтанно розкладається на прості речовини,
 г) характеризує стійкість сполуки при температурі 298К відносно фазових переходів кристал – рідина – газ.

Відповіді

1 в, 2 б, г, 3 б, в, 4 а, 5 в, 6 а, 7 а, б, в, д, е, 8 в, 9 в, 10 а, г, 11 б, 12 г, 13 г, 14 в.

📖 Задача 2. Срібло

Як відомо, срібло практично не окиснюється киснем, однак, як зазначав Пліній Старший, «тускнеет от лечебных вод и от солёных ветров».

При тривалому зберіганні срібні предмети (посуд, прикраси тощо) втрачають блиск, оскільки вкриваються тонким шаром сполуки X. Існує багато способів повернення втраченого блиску. Ось деякі з них:

- виріб кип'ятять у содовому розчині в алюмінієвому посуді;
- виріб на декілька хвилин опускають в розчин роданіду калію або амонію;
- виріб обробляють водно-спиртовим розчином тіосечовини $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в суміші з хлоридною або ортофосфатною кислотою з додаванням прального порошку.

1. Визначте сполуку X. Наведіть рівняння реакції, внаслідок якої срібні предмети втрачають блиск.

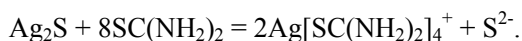
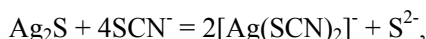
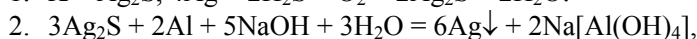
2. Наведіть рівняння згаданих у тексті реакцій, що дозволяють «відновити красу» срібних виробів.

3. Розрахуйте розчинність сполуки **X** у розчині з рН 7 (добуток розчинності $K_{S0} = 6,3 \cdot 10^{-50}$, константи ступінчастої дисоціації відповідної кислоти $K_{a1} = 9,5 \cdot 10^{-8}$, $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-14}$).

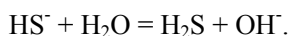
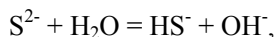
4. Де краще розчинятиметься сполука **X** – у водному розчині HNO_3 з концентрацією 6 моль/л чи у розчині HCl такої ж самої концентрації? Відповідь обґрунтуйте.

5. У давнину срібний посуд часто використовували для зберігання питної води. Це можна пояснити бактерицидними властивостями малих кількостей іонів Ag^+ , які, в свою чергу, можна пояснити тим, що вони втручаються в життєдіяльність мікробів, блокуючи роботу ферментів. Чому іони більшості інших важких металів, наприклад Cu^{2+} і Hg^{2+} , що справляють на мікробів аналогічну дію, набагато токсичніші для людини, ніж іони Ag^+ ?

Розв'язок



3. При розрахунку розчинності Ag_2S треба врахувати протолітичні рівноваги за участю аніона S^{2-} :



Загальна молярна концентрація сульфуру в розчині (розчинність сульфідів)

$$C_s = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}],$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot C_s,$$

$$[\text{S}^{2-}] = \alpha \cdot C_s,$$

де α – мольна частка іонів S^{2-} від загальної концентрації сірководню.

$$\alpha = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}] + K_1 \cdot [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+]^2}$$

$$\alpha = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} = \frac{9,5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}{10^{-14} + 9,5 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-7} + 9,5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}} = 4,9 \cdot 10^{-8},$$

$$S = [\text{Ag}^+] / 2 = C_s,$$

$$K_{S0}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (2\text{S})^2 \cdot \alpha \cdot \text{S} = 4 \cdot \alpha \cdot \text{S}^3,$$

$$\text{S} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{4 \cdot 4,9 \cdot 10^{-8}}} = 6,9 \cdot 10^{-15} \text{ (моль/л)}.$$

4. За рахунок окисно-відновної реакції

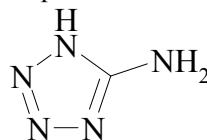


розчинність Ag_2S в розчині HNO_3 буде значно вищою.

5. Завдяки наявності в шлунку соляної кислоти утворюється нерозчинний AgCl . При суттєвому надлишку іонів Cl^- у розчині підтримується дуже мала концентрація Ag^+ . Солі CuCl_2 і HgCl_2 , на відміну від AgCl , добре розчинні у воді, тому концентрація металів у розчині залишається високою, блокується робота ферментів не лише у мікробів, але й у людини.

📖 Задача 3. Нітрогеновмісні сполуки

5-Амінотетразол **A** при обробці водними розчинами NaNO_2 та HCl перетворюється на сполуку **B** (CHN_6Cl). Остання при обережному нагріванні перетворюється на надзвичайно реакційно здатний інтермедіат **X**. Якщо у реакційній системі при цьому присутній етилен, то утворюється вуглеводень **C** (C_5H_8), що має один сигнал у спектрі ПМР.

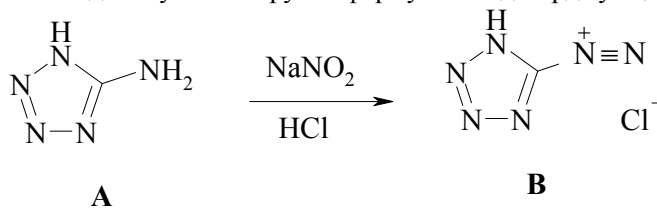


A

1. Встановіть речовини **B**, **C** та **X**.
2. Напишіть рівняння реакції утворення інтермедіату **X**.
3. Якщо при утворенні **X** в системі буде присутній транс-2-бутен, то утворюється суміш трьох енантіомерних пар. Зобразьте простору будову їх молекул.
4. Які елементи симетрії має молекула **C**?

Розв'язок

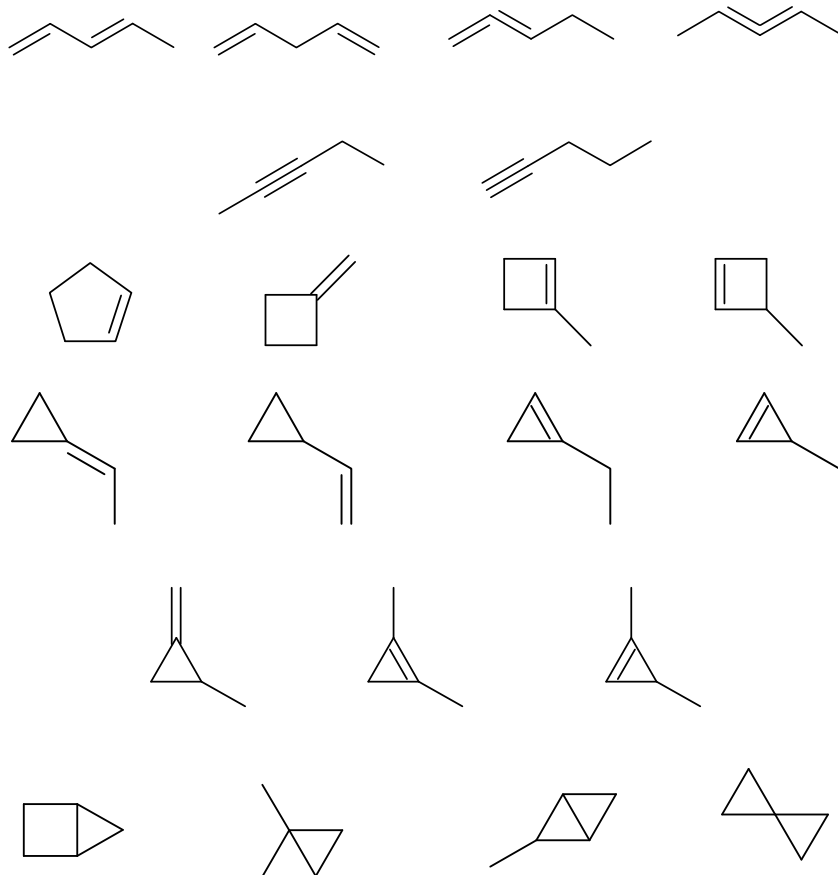
Оскільки сполука **A** містить аміногрупу, можна припустити, що її реакція з HNO_2 – це звичайне діазотування. Брутто-формула **B** підтверджує це припущення:



A

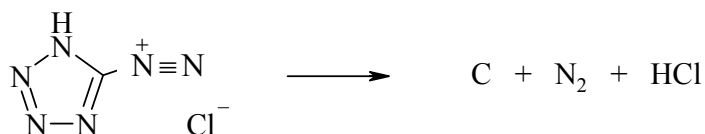
B

Встановимо будову С. Можливі варіанти:

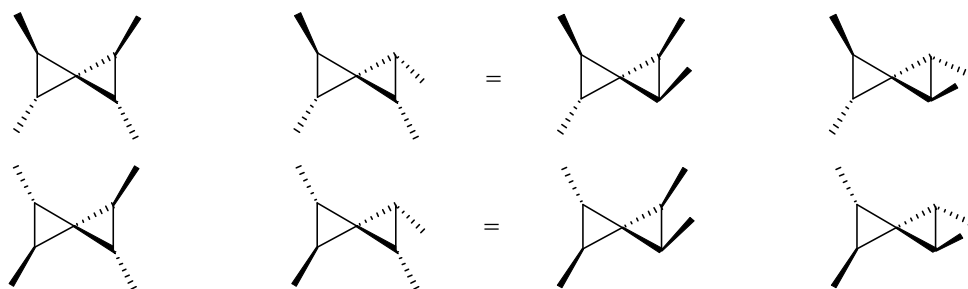


Видно, що лише остання сполука має тільки один структурний тип атомів гідрогену, а отже, один сигнал у спектрі ПМР.

Проаналізуємо будову молекули С. Можна виділити два фрагменти молекули етилену (C_2H_4), при цьому залишається лише один атом карбону. Залишається припустити, що X – атомарний вуглець. Рівняння його утворення:



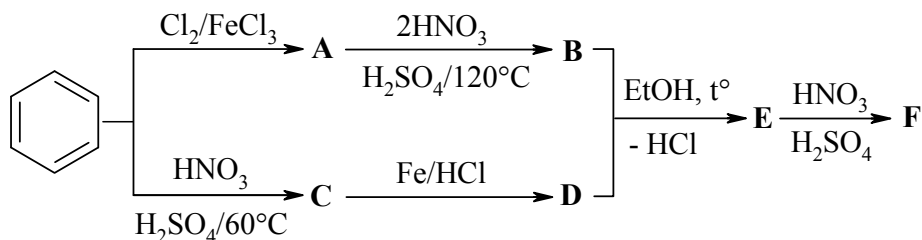
Атом карбону в основному стані має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$, причому 2s-електрони спаровані, а 2p – розпаровані. Реакцію його з етиленом можна інтерпретувати як приєднання карбену до подвійного зв'язку: до однієї молекули – у синглетному стані, до іншої – у триплетному. Таким чином, при реакції з транс-2-бутеном в одному з циклопропанових кілець збережеться транс-положення метильних груп, а в іншому – не обов'язково. Таким чином, утворяться такі ізомери:



Молекула **C** (спіро[2,2]пентану) має центр інверсії, дві площини та дві вісі симетрії (другого порядку).

📖 Задача 4. Важлива речовина

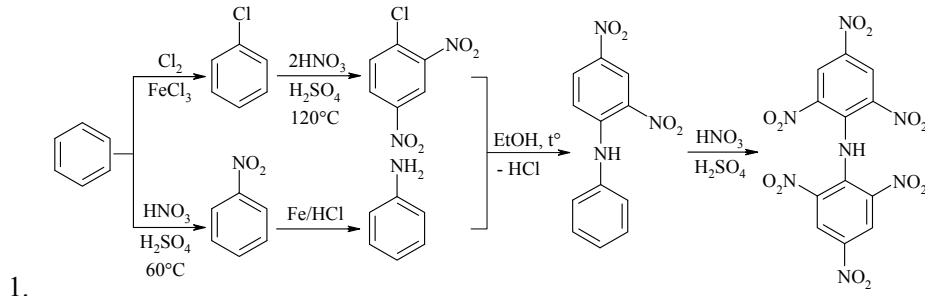
Речовину **F** вперше одержав у 1874 році німецький хімік Пітер Аустен. Її властивості відразу ж привернули увагу, і до початку Другої світової війни було налагоджено промислове виробництво. В теперішній час речовину **F** одержують за схемою:



У спектрі ПМР сполуки **F** спостерігаються лише два сигнали, один із яких зникає при додаванні D_2O .

1. Визначте речовини **A – F**.
2. Які властивості має речовина **F** і навіщо її виробляли?
3. Чи можна одержувати **F** простішим способом, не змінюючи скелет молекули?
4. За яким механізмом йде утворення **E** і завдяки чому це можливо?
5. У теперішній час **F** застосовується для визначення іонів калію, рубідію та цезію. Яким чином?

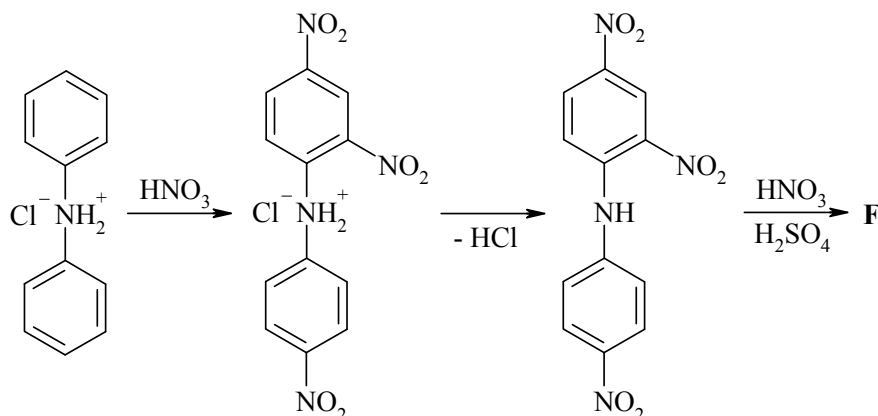
Розв'язок



Наявність лише двох сигналів у ПМР-спектрі говорить про високу симетрію молекули. Зникнення одного із сигналів у присутності D_2O спостерігається при наявності груп, здатних до обміну протону: $-COOH$, $-OH$, $-NHX$. Отже, аміногрупа при нітруванні не зачіпається, речовина **F** – 2,2',4,4',6,6'-гексанітродифеніламін.

2. Гексанітродифеніламін або дипікриламін – термостійка бризантна вибухова речовина. Застосовувався в сумішах із тротилом для спорядження боеприпасів.

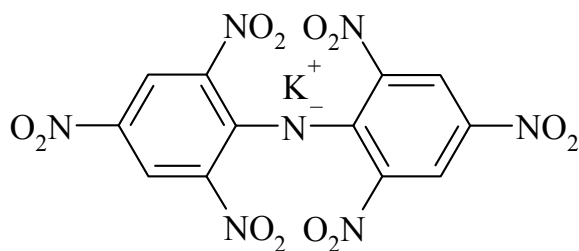
3. Одержати дипікриламін, не змінюючи скелет молекули, можна лише з дифеніламіну. Однак безпосереднє нітрування реакційно здатного дифеніламіну приводить тільки до продуктів окиснення аміногрупи. Таке нітрування стає можливим, якщо попередньо захистити аміногрупу, наприклад, зв'язавши її в сіль. Зростання числа нітрогруп в молекулі приводить до зменшення основності аміногрупи, сіль руйнується і вводяться ще кілька нітрогруп:



Гідрохлорид дифеніламіну нітрується до гексанітропохідної, хоча і з невеликим виходом.

4. Реакція між аніліном та 2,4-динітрохлорбенzenом йде за механізмом нуклеофільного заміщення S_N2 . Це стає можливим завдяки впливу нітрогруп, які збільшують дефіцит електронної густини в ароматичному ядрі, особливо в *орто*- і *пара*-положеннях. Реакційна здатність галогену при цьому істотно зростає.

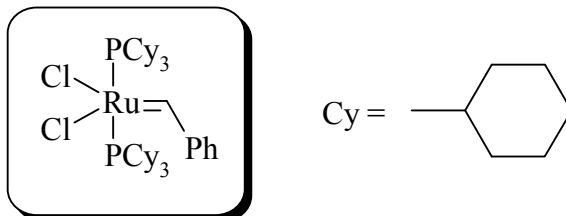
5. Завдяки впливу двох електроноакцепторних груп атом гідрогену аміногрупи набуває кислотних властивостей, і гексанітродифеніламін здатний утворювати солі з іонами калію, рубідію та цезію, які мають інтенсивне червоне забарвлення:



Концентрацію утвореної солі можна вимірювати спектрофотометрично.

📖 Задача 5. Метатезис

Одна з найважливіших проблем органічної хімії – розробка нових методів побудови зв'язків С–С. Протягом останнього десятиріччя активно розвиваються і вивчаються реакції метатезису алкенів під дією рутенійвмісних каталізаторів. Структуру одного з них – каталізатора Граббса – наведено нижче.



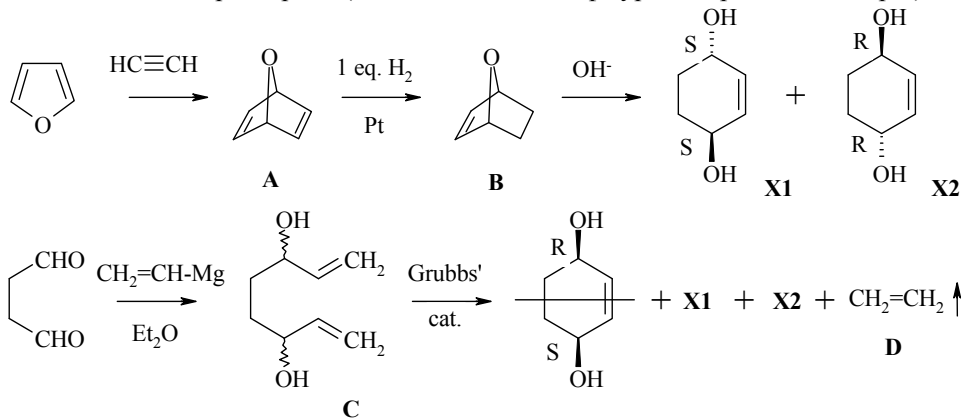
Один з прикладів використання цієї реакції – синтез одного з ізомерів похідної алілового спирту **X** ($C_6H_{10}O_2$). З продукту циклоприєднання фурану та ацетилену (**A**) частковим гідруванням на платині було отримано сполуку **B**, що в реакції зі спиртовим розчином лугу дала оптично неактивну суміш ізомерів **X1** та **X2**.

Добути третій ізомер **X3** можна з речовини **C**. **C** є продуктом реакції бурштинового діальдегіду з надлишком реактиву Нормана C_2H_3BrMg (аніон плоский) в етері при $-78^\circ C$. **C** циклізується в розчині у хлористому метилені під дією каталізатора Граббса з утворенням оптично неактивної суміші **X1**, **X2** та **X3**, а також газу **D**.

1. Визначте всі зашифровані речовини та наведіть схеми перетворень.
2. В ізомерах **X1**, **X2** та **X3** за *R,S*-номенклатурою позначте конфігурації хіральних центрів.
3. Чи є **X3** оптично активною речовиною? Чому?
4. Наведіть можливий механізм дії каталізатора Граббса.

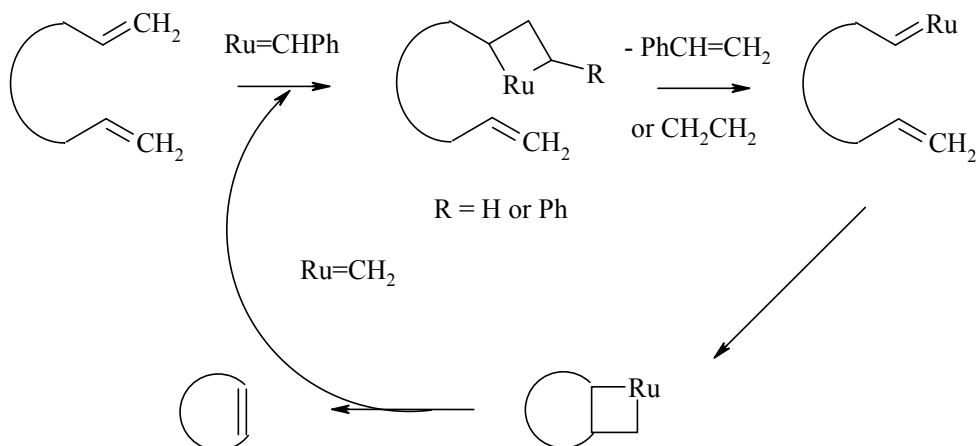
Розв'язок

1, 2. Схеми перетворень (також наведені конфігурації хіральних центрів):



3. Сполука **X3** є мезо формою й оптично неактивна завдяки наявності в молекулі площини симетрії (див. схему перетворень).

4. Механізм дії каталізатора можна пояснити наступною схемою.



📖 Задача 6. Каломельний електрод

Одним з найважливіших та найпоширеніших електродів порівняння є каломельний електрод. Для його виготовлення на шар ртуті, що має контакт із зовнішнім електричним колом, наносять шар пасти, яку готують розтиранням каломелі (Hg_2Cl_2) та ртуті в присутності хлориду калію; суміш заливають розчином хлориду калію. Для виготовлення каломельного електрода зазвичай використовують 0,1 моль/л, 1 моль/л або насичений розчин хлориду калію. В таблиці подано стандартні електродні потенціали (В) певних напівреакцій при 25°C .

	Напівреакція	E_i° , В
1	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) + 2e^- = 2\text{Hg}(\text{рід}) + 2\text{Cl}^-$	0,2676
2	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}(\text{рід})$	0,8540
3	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}(\text{рід})$	0,7986

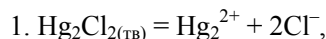
1. Розрахуйте добуток розчинності Hg_2Cl_2 при 25°C . Визначте розмірність цієї константи рівноваги.

2. Обчисліть потенціал каломельного електрода, виготовленого з використанням 0,1 моль/л розчину KCl (відхиленням коефіцієнта активності хлорид-іона від 1 знехтуйте).

3. Поясніть, чому для виготовлення каломельного електрода використовують вищезгадану пасту, а не чисту каломель.

4. Розрахуйте E° для напівреакції $2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$.

5. Розрахуйте константу рівноваги реакції $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$. В який бік зміщуватиметься така рівновага в присутності розчинів KCN ; Na_2S ; NH_3 ? Відповідь обґрунтуйте, навівши рівняння відповідних реакцій.

Розв'язок

$$E_4^0 = E_1^0 - E_3^0 = 0,2676 - 0,7986 = -0,5310 \text{ (В)},$$

$$-nFE^0 = \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K, \quad K_{s0} = \exp\left(\frac{nFE_4^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-2 \cdot 96500 \cdot 0,5310}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,1 \cdot 10^{-18}.$$

Розмірність $K_{s0}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ моль³/л³.

2. Для каломельного електрода:

$$E = E_3^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,7986 + 0,0128 \cdot \ln \frac{K_{s0}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2},$$

якщо $[\text{Cl}^-] = 0,1$ моль/л, то $E = 0,3269$ В.

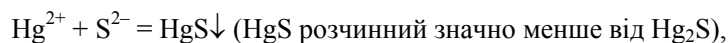
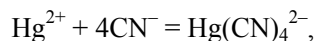
3. Ртуть є продуктом електродної напівреакції $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв}) + 2e^- = \text{Hg}_{(\text{рід})} + 2\text{Cl}^-$, отже, її додають для того, щоб існувала можливість зміщення рівноваги у будь-який бік.

$$4. E_5^0 = \frac{4 \cdot E_2^0 - 2 \cdot E_3^0}{2} = \frac{4 \cdot 0,8540 - 2 \cdot 0,7986}{2} = 0,9094 \text{ (В)}.$$

5.

$$K = \exp\left(\frac{n \cdot (E_3^0 - E_2^0) \cdot F}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot (0,7986 - 0,8540) \cdot 96500}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,336 \cdot 10^{-2}.$$

У всіх випадках згідно з принципом Ле Шательє рівновага зміщуватиметься в бік утворення продуктів, оскільки всі вищезгадані речовини ефективно зв'язують Hg^{2+} :

**📖 Задача 7. Координаційні сполуки**

Координаційна хімія надає нескінченно багато можливостей поставити питання учасникам олімпіади... І лише про один комплексний іон – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

1. Зобразьте просторову будову цього іона.
2. Яким є стан гібридизації орбіталей іона кобальту?
3. Скільки неспарених електронів міститься в іоні $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$? Яким є його магнітний момент?
4. Скільки ізомерів відомі для іона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$? Який(-і) вид(-и) ізомерії має(-ють) місце?
5. Зобразьте просторову будову цих ізомерів.

В 1 см кювету помістили розчин, в якому концентрація іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ становить 0,02 моль/л. При довжині хвилі світла 520 нм пропускання $T = 7,50\%$.

6. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.
В кислому середовищі іони $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ окиснюють іони Fe^{2+} до Fe^{3+} .

7. Запишіть рівняння реакції, що відбувається.

Кінетичне рівняння реакції має вигляд:

$$v = k \cdot c([\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+) \cdot c([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}).$$

Для визначення константи швидкості k досліди проводили при концентрації іонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, що набагато перевищувала концентрацію іонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

8. Запишіть кінетичне рівняння, що відповідає цим експериментальним умовам. Яким є порядок реакції?

10,0 мл розчину, що містить $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, змішали з 10,0 мл розчину $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($c = 0,300$ моль/л, великий надлишок) та визначали, як змінюється з часом світлопоглинання A :

час, хв.	10	20	40	60	∞
A	1,15	0,875	0,558	0,410	0,283

Концентрація $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ в кожний момент часу t пропорційна $(A_t - A_\infty)$.

9. Покажіть розрахунками, що визначений в п. 8 порядок реакції є правильним. Визначте константу швидкості k .

10. Поясніть, чому світлопоглинання не знижується з часом до нуля.

Розв'язок

- Октаедричне розташування лігандів.
- d^2sp^3 .
- Неспарених електронів немає, комплекс діамагнітний.
- Існують лише два геометричні ізомери.
- $A = \lg(I_0 / I)$, $T = (I / I_0) \cdot 100\%$, $A = \lg(100\% / T)$,

$$A = 1,125, A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \varepsilon = 56,2 \text{ (л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\text{)}.$$

7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{NH}_4^+$.

8. $v = k' \cdot c([\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+)$,

де $k' = k \cdot c([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$. Псевдоперший порядок.

$$9. k' = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{c_{i1}}{c_{i2}} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{A_{i1} - A_\infty}{A_{i2} - A_\infty}$$

$\Delta t, \text{с}$	600-1200	600-2400	600-3600	1200-3600	2400-3600
$k', \text{с}^{-1}$	$6,36 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$	$6,41 \cdot 10^{-4}$	$6,44 \cdot 10^{-4}$

Значення k' залишається сталим у межах похибки, середнє значення $k' = 6,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, звідки $k = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

10. Аквакомплекс як Co^{2+} , так і Fe^{3+} забарвлені, обидва поглинають при 520 нм.

📖 Задача 8. Кислоти, основи, амфоліти

Амінокислоти мають структуру цвіттер-іона (в розчині амінокислоти катіонна та аніонна форми знаходяться в рівновазі з цвіттер-іоном). Важливою характеристикою амінокислоти є ізоелектрична точка (ІТ) – значення рН водного розчину амінокислоти, в якому концентрації катіона та аніона однакові.

1. Наведіть визначення кислот та основ згідно з теоріями Ареніуса, Бренстеда–Лоурі, Льюїса. Вкажіть для кожної теорії, чи дозволяє вона вважати амінокислоти амфотерними.

2. Якій із сполук – гліцину (амінооцтовій кислоті) чи його етиловому естеру – основні властивості притаманні більшою мірою? Відповідь поясніть.

3. Наведіть формули катіона, аніона та цвіттер-іону амінокислоти в загальному вигляді.

4. Виведіть формулу для розрахунку ІТ амінокислоти X, якщо відомі константи рівноваги реакцій $X + H^+ = XH^+$ (K_1) та $X = H^+ + X^-$ (K_2).

5. Розрахуйте ІТ фенілаланіну ($\lg K_1 = 1,83$; $\lg K_2 = -9,13$).

Відповіді

1. В теорії Ареніуса існує лише одна амфотерна сполука – вода. Як протонна теорія Бренстеда–Лоурі, так і електронна теорія Льюїса вважають амінокислоти амфотерними.

2. Естеру, в якому утворення цвіттер-іону неможливе.

3. $H_3N^+-R-COOH$ – катіон (Kt), $H_2N-R-COO^-$ – аніон (An),

$H_3N^+-R-COO^-$ – цвіттер-іон (Zi).

4. $H_3N^+-R-COO^- + H^+ = H_3N^+-R-COOH$, K_1

$[Kt] = K_1 \cdot [Zi] \cdot [H^+]$.

$H_3N^+-R-COO^- = H_2N-R-COO^- + H^+$, K_2

$[An] = K_2 \cdot [Zi] / [H^+]$.

Оскільки в ІТ $[An] = [Kt]$, то $K_1 \cdot [Zi] \cdot [H^+] = K_2 [Zi] / [H^+]$,

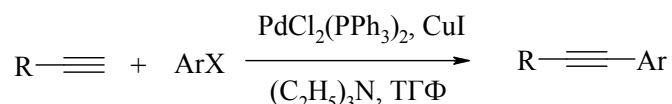
$[H^+] = (K_2 / K_1)^{1/2}$, ІТ = $(\lg K_1 - \lg K_2) / 2$.

5. 5,48.

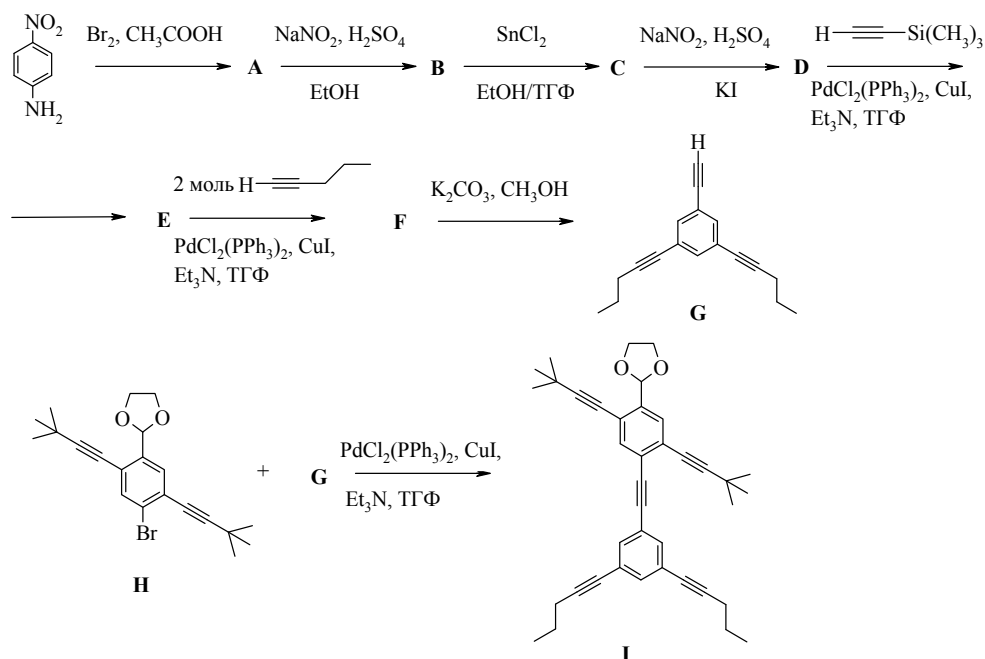
📖 Задача 9. Реакція Соногашири

Серед реакцій, що набули широкої популярності, особливо виокремлюються реакції металокомплексного каталізу. Каталізатором таких процесів виступають комплекси перехідних металів, таких як паладій, родій, рутеній. Найцікавішими є реакції утворення зв'язку C–C, оскільки вони дозволяють з високими виходами та майже без побічних процесів проводити сполучення, які навряд чи можна здійснити іншими методами. Типовим прикладом вказаних перетворень є реакція, що носить ім'я японського вченого Кенкічі Соногашири. Ця реакція

являє собою взаємодію арилгалогенідів з монозаміщеними ацетиленами, що призводить до утворення алкініларенів:



Каталітичною системою, що використовується, є трифосфінний комплекс солей Pd(II), CuI, триетиламін. Як розчинник зазвичай використовують тетрагідрофуран. Елегантною демонстрацією синтетичних можливостей цієї реакції слугує недавня робота американських вчених з синтезу молекул, названих «нанопутями» (NanoPutians). Часткову схему синтезу однієї з таких молекул **I** (автори назвали її NanoKid) наведено нижче.



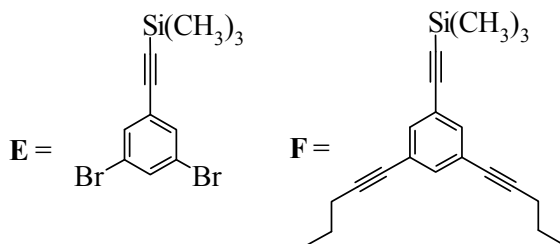
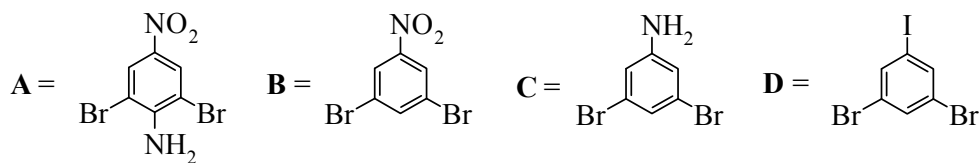
1. Розшифруйте усі речовини, позначені літерами, структури яких не зображено на схемі, якщо відомо, що молекула кожної зі сполук **B-F** містить три атоми Н (з них два є хімічно еквівалентними) при ароматичному кільці, а молекула **A** – два хімічно еквівалентні атоми Н.

2. Чим можна пояснити використання триметилсилілацетилену (перетворення **D**→**E**)? Чи можна замість нього в цій реакції використовувати ацетилен?

3. Відомо, що реакція Соногашири з арилйодідами йде набагато легше, ніж з арилбромідами. Яку інформацію дає цей факт про механізм реакції? Як ця різна реакційна здатність використовується у синтезі **G**?

4. Виходячи з 1,4-дибром-2,5-дйодбензолу та будь-яких інших неароматичних сполук, запропонуйте власну схему синтезу **H** з використанням реакції Соногашири.

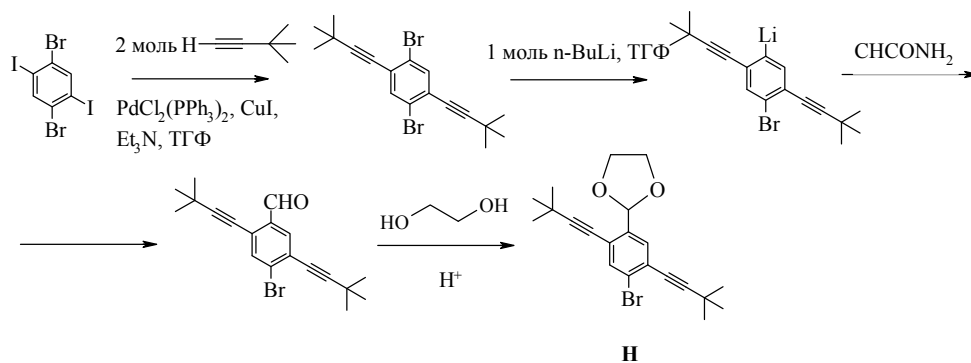
Розв'язок



У випадку ацетилену існують два положення, за якими може перебігати реакція Соногашири. Це може призвести до того, що продукт сполучення може знову вступити у реакцію Соногашири з утворенням побічного продукту. У випадку триметилсилілацетилену одне з положень ацетилену «захищене» триметилсилільною групою, і побічних реакцій немає. До того ж, рідкий триметилсилілацетилен зручніше використовувати в синтетичній практиці, ніж газоподібний ацетилен.

Факт більшої реакційної здатності арилідодидів у порівнянні з арилбромідами вказує на те, що лімітуюча стадія реакції Соногашири – нуклеофільне заміщення при ароматичному кільці, в якому роль нуклеофуга виконує галоген. Оскільки I – кращий нуклеофуг, ніж Br, то й реакція з арилідодидами йде швидше. Ця різниця реакційна здатність проявляється в реакції одержання **E**.

Одна з можливих схем одержання **H**:



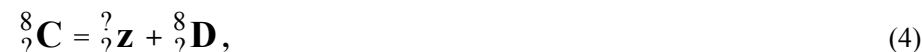
📖 Задача 10. Нуклід

Для деякого нукліда Ω (період напіврозпаду $T_{1/2} = 0,18$ с) відомі такі ядерні реакції:

• синтезу



• розпаду



де x , y , z – стабільні частинки (в рівняннях реакцій не вказано антинейтрино – стабільні частинки з нульовими масою та зарядом).

Відомо, що атомний номер елемента B удвічі більший за атомний номер елемента A .

1. Розшифруйте нукліди, позначені літерами $\text{A} - \text{D}$, і частинки, позначені літерами x , y , z .

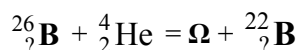
2. Напишіть повні рівняння ядерних реакцій.

3. Визначте кількість атомів, що піддаються розпаду за 1 с у зразку нукліда Ω масою 1 мг.

Розв'язок

1. З рівняння (5) легко помітити, що стабільна частинка y має атомну масу 4 а.о.м.: ${}^8\text{D} = 2 {}^4y$. Отже, 4y – α -частинка (ядро ${}^4_2\text{He}$) (всі інші частинки із такою масою нестабільні та розпадатимуться далі). Тоді ${}^8_7\text{D}$ – це ${}^8_4\text{Be}$.

З рівняння реакції



знаходимо, що атомна маса $\Omega = 26 + 4 - 22 = 8$ (а.о.м.). Оскільки ${}_{26}^{26}\text{B}$ і ${}_{22}^{22}\text{B}$ – ізотопи, ${}^4_2\text{He}$ і Ω – теж ізотопи (мають однакові атомні номери), Ω – це ${}^8_2\text{He}$.

Знайдемо атомну масу частинки ${}_1^x\text{X}$ з рівняння реакції (1):

$$12 + M(x) = 8 + 5 \cdot M(x); M(x) = 1 \text{ (а.о.м.)}$$

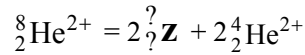
Таким чином, x – це протон (p , ${}_1^1\text{H}$).

Тепер легко знайти атомний номер елемента A :

$$N(\text{A}) + 1 = 2 + 5; N(\text{A}) = 6,$$

A – нуклід карбону $^{12}_6\text{C}$. За умовою атомний номер елемента **B** дорівнює $6 \cdot 2 = 12$; нукліди $^{26}_? \mathbf{B}$ і $^{22}_? \mathbf{B}$ – це $^{26}_{12}\text{Mg}$ та $^{22}_{12}\text{Mg}$.

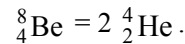
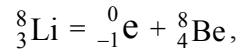
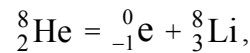
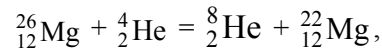
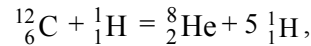
З сумарного рівняння реакцій (3)–(5)



знайдемо: **z** – це $^0_{-1}\text{e}$ (бета-частинка, електрон).

З рівняння реакції (3) безпосередньо впливає: $^8_? \mathbf{C}$ – це ^8_3Li .

2. Рівняння ядерних реакцій:



3. Кількість атомів, що розпадаються за час t :

$$\Delta N = N_0 - N.$$

З іншого боку,

$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$, де $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$, $T_{1/2}$ – період напіврозпаду.

Тоді $\Delta N = N_0 - N_0 \cdot T_{1/2}$,

$$\begin{aligned} e^{-\lambda t} &= N_0 \times (1 - e^{-\lambda t}) = N_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t \cdot \ln 2}{T_{1/2}}\right) \right) = \\ &= N_0 \cdot \left(1 - \left(e^{\ln 2} \right)^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \right) = N_0 \cdot \left(1 - 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \right). \end{aligned}$$

$$N_0 / N_A = m / M;$$

$$N_0 = m \cdot N_A / M.$$

Маємо загальну формулу:

$$\begin{aligned} \Delta N &= m / M \cdot N_A \cdot \left(1 - 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \right) = 1 \cdot 10^{-3} / 8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (1 - 2^{-1/0,18}) = \\ &= 7,365 \cdot 10^{19} \text{ (атомів)}. \end{aligned}$$

Задача 11. Суміш фосфатів

Наважку суміші NaH_2PO_4 та Na_2HPO_4 масою 4,8215 г розчинено в 200,0 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1982 моль/л. На титрування 20,00 мл одержаного розчину в присутності індикатора фенолфталеїну витрачено 21,00 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,2500 моль/л.

1. Обчисліть масову частку Na_2HPO_4 в суміші.

На титрування розчину, що містить Fe(II) та Fe(III) , витрачено при $\text{pH}=2$ 13,70 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0552 моль/л, а при $\text{pH}=6$ – 23,50 мл того ж самого розчину.

2. Визначте маси Fe(II) та Fe(III) в розчині.

У числових відповідях наводьте необхідну кількість значущих цифр.

Розв'язок

1. Фенолфталеїн забарвлюється при pH 8–10, коли частинки, що містили фосфат, перетворюються на HPO_4^{2-} . Знайдемо кількість речовини іонів H^+ , що провзаємодіяли з лугом при титруванні. Для цього досить порівняти склад реагентів, що внесені до початкового розчину (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 і HCl), та склад розчину в кінці титрування (іони Na^+ , Cl^- , HPO_4^{2-}). З лугом провзаємодіяли ті іони водню, що утворились у розчині із HCl та NaH_2PO_4 , причому кожна частинка дигідрофосфату вносить один іон H^+ до загальної кількості. На титрування взято 20 мл, тобто 1/10 частку початкового розчину. Тоді кількість речовини H^+ , що провзаємодіяла з лугом, дорівнює:

$$n(\text{H}^+) = (1/10) \cdot \{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + n(\text{HCl})\}.$$

В точці стехіометричності виконується рівність:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-), \text{ або: } n(\text{OH}^-) = (1/10) \cdot \{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + n(\text{HCl})\}.$$

Обчислимо кількості речовини кислоти та лугу:

$$n(\text{HCl}) = 0,1982 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,03964 \text{ моль},$$

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 21 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,00525 \text{ моль}.$$

Тоді кількість речовини дигідрофосфату в суміші дорівнює:

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 10 \cdot n(\text{OH}^-) - n(\text{HCl}) = 10 \cdot 0,00525 \text{ моль} - 0,03964 \text{ моль} = 0,01286 \text{ моль}.$$

Маса NaH_2PO_4 в суміші дорівнює:

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 119,977 \text{ г/моль} \cdot 0,01286 \text{ моль} = 1,5429 \text{ г}.$$

Маса гідрофосфату натрію дорівнює:

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 4,8215 \text{ г} - 1,5429 \text{ г} = 3,2786 \text{ г}.$$

Обчислимо масову частку гідрофосфату натрію:

$$w(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 3,2786 \text{ г} \cdot 100 \% / 4,8215 \text{ г} = 68,0 \%$$

2. Трилон Б утворює з металами комплекси складу 1:1. В кислому середовищі в такій реакції беруть участь тільки іони Fe^{3+} , в нейтральному – іони обох типів. Отже,

$$n(\text{Fe}^{3+}) = 7,562 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) + n(\text{Fe}^{2+}) = 0,001297 \text{ моль}.$$

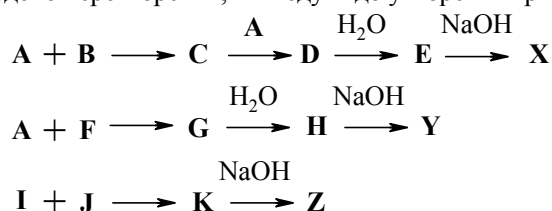
Звідси $m(\text{Fe}^{3+}) = 0,0422 \text{ г}$; $m(\text{Fe}^{2+}) = 0,0302 \text{ г}$.

43 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЛУЦЬК, 2006 рік)

8 КЛАС

📖 Задача 1. Три солі

На схемі наведено перетворення, які ведуть до утворення трьох солей **X**, **Y**, **Z**:



Відомо, що **A**, **I**, **J** – прості, газоподібні за нормальних умов речовини, а **B** та **F** – прості тверді речовини – неметали.

Відомо також, що 1 моль солі **Y**, реагуючи з 1 моль сполуки **K**, дає солі **M** і **Z**. Молярні маси солей **M** та **X** рівні.

1. Які сполуки можуть відповідати наведеній схемі?
2. Наведіть рівняння всіх згаданих реакцій.

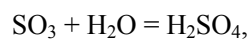
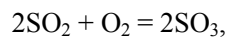
Розв'язок

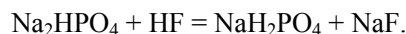
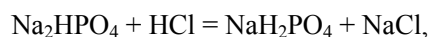
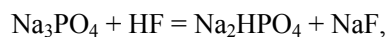
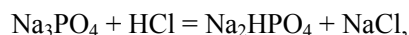
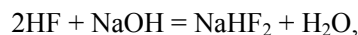
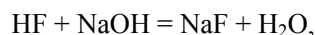
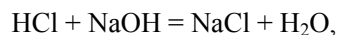
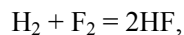
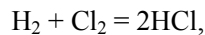
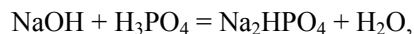
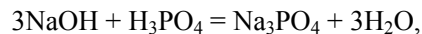
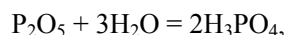
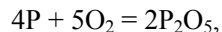
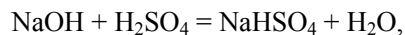
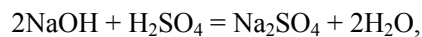
1. **A** – O₂, **B** – S, **C** – SO₂, **D** – SO₃, **E** – H₂SO₄, **F** – P, **G** – P₂O₅, **H** – H₃PO₄, одна зі сполук **I** та **J** – H₂, інша – Cl₂ (F₂), **K** – HCl (HF), **Z** – NaCl (NaF або NaHF₂).

Якщо **X** – Na₂SO₄, то **Y** – Na₃PO₄, **M** – Na₂HPO₄.

Якщо **X** – NaHSO₄, то **Y** – Na₂HPO₄, **M** – NaH₂PO₄.

2. S + O₂ = SO₂,





📖 Задача 2. Біла фарба, червона фарба

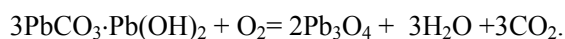
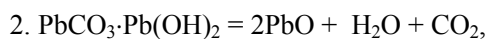
У приморському місті жив художник. Він розписував собор та чекав вантажу білої фарби в дерев'яних бочках. Коли прийшов корабель з фарбою, в порту почалася сильна пожежа, корабель згорів майже повністю. Проте художник не втрачав надії, що хоча б частина вантажу збереглася. Він знайшов декілька обвуглених діжок, що дивом збереглися, відкрив їх і здивувався, оскільки фарба була червоною, адже капітан стверджував, що віз білу! Для того щоб розв'язати загадку, художник звернувся до знайомого хіміка. Останній здійснив такі аналізи.

В інертній атмосфері прожарив 1,000 г такої самої фарби, що замовляв художник, і одержав 0,878 г твердої бінарної сполуки **A**. При цьому виділився газ, який за нормальних умов займав об'єм 44,10 мл, і вода масою 0,0350 г. Інших продуктів хіміку виявити не вдалося. При спалюванні такої самої кількості цієї ж фарби на повітрі єдиним твердим продуктом була бінарна сполука **B** масою 0,8990 г, в якій художник одразу ж впізнав червону фарбу.

1. Визначте, що являла собою біла фарба? Чому в результаті пожежі вона перетворилася на червону? Розшифруйте сполуки **A** і **B**.
2. Наведіть рівняння всіх згаданих реакцій.
3. Чому бочки не згоріли під час сильної пожежі, а лише трохи обвуглилися?

Розв'язок

1. Фарба – свинцеві білила $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Сполука **A** – PbO . При пожежі вони перетворилися на свинцевий сурик Pb_3O_4 (сполука **B**).



3. Чинниками, що захистили бочки від згорання, є ендотермічність реакції, виділення під час її води та CO_2 , а також поглинання кисню.

Задача 3. Судовий позов

Один з укладачів цієї задачі живе і працює в США, де хімічні знання часто знаходять використання в улюблених американських розвагах – судових позовах. В основу задачі покладено реальну історію.

На хімічному заводі, що випускав органічні барвники, трапилося таке. Робітник цеху нітрування Джон одного ранку прийшов на роботу, зайшов до цеху, певний час працював... Але додому він не повернувся. Свідків зникнення не було, ніхто його ніколи більше не бачив.

Люсі, дружина Джона, втративши чоловіка, вирішила одержати від заводу матеріальну компенсацію. Вона знала, що в цеху знаходиться велика посудина з гарячою сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот, і подала позов до суду, стверджуючи, що її чоловік нібито потрапив у цю посудину і безслідно розчинився. Суд призначив експертизу, яка вирішила визначити вміст фосфору в посудині і на цій підставі відповісти на питання, чи дійсно робітник загинув на виробництві?

Для довідки: в тілі людини міститься 6,3 мг фосфору на 1 г маси тіла; Джон важив 70 кг.

1. В посудині містилося 8000 л суміші кислот. Для аналізу відібрали пробу об'ємом 100,0 мл. Якщо Джон потрапив до посудини, яка маса фосфору має міститися у відібраній пробі?

2. 100,0 мл проби обробили аналітичним реагентом, що містить молібден. Це призвело до утворення осаду сполуки $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. Осад висушили для видалення вологи при 110°C та прожарили при 400°C до постійної маси. При прожарюванні утворилася сполука $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$, маса якої склала 0,371 г. Коли такому ж аналізу піддали 100,0 мл чистої суміші кислот (не з посудини), утворилося 0,033 г сполуки $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ (холостий дослід). Яка маса фосфору містилася в 100,0 мл відібраної з посудини проби?

3. Яке рішення прийняв суд щодо компенсації Люсі? Відповідь обґрунтуйте.

Вважайте, що всі реакції відбуваються до кінця, а повнота осадження дорівнює 100%.

При розрахунках використовуйте атомні маси елементів з двома знаками після коми.

Розв'язок

1. Маса фосфору в пробі

$$m = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot (70 \text{ кг} / 10^{-3} \text{ кг}) \cdot (0,1 \text{ л} / 8000 \text{ л}) = 5,51 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

2. Маса сполуки $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$, одержаної за рахунок присутності фосфору в пробі, дорівнює $(0,371 \text{ г} - 0,033 \text{ г}) = 0,338 \text{ г}$; молярна маса сполуки $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ складає $3596,46 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, кількість речовини фосфору

$$n(P) = 2 \cdot 0,338 \text{ г} / 3596,46 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

маса фосфору $m(P) = n(P) \cdot M(P) = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \times 30,973 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 5,82 \text{ г}$.

3. Суд зобов'язав завод виплатити Люсі компенсацію.

Задача 4. Спалювання

При спалюванні у кисні $2,30 \text{ г}$ речовини **X**, що складається з гідрогену, кисню та елемента **Y**, утворилося $2,700 \text{ мл}$ рідини **A** (температура кімнатна) та газ **B**, що не знебарвлює розчин перманганату калію. Газ, що утворився, пропустили через послідовно з'єднані склянки, заповнені 100 мл розчину з масовою часткою $NaOH \ 2\%$, 100 мл розчину з масовою часткою $Ba(OH)_2 \ 2\%$ та 100 мл розчину з масовою часткою $NaOH \ 2\%$. При пропусканні газу в склянці №2 спочатку утворився осад, який потім повністю розчинився. При додаванні надлишку хлоридної кислоти після закінчення пропускання газу **B** до вмісту склянки №3 виділяється 597 мл газу **B** (н.у.).

1. Визначте молекулярну формулу речовини **X**, інші невідомі речовини та елемент **Y**, напишіть рівняння реакцій.

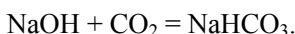
2. Які ізомери можливі для речовини **X**, якщо відомо, що елементи, які входять до її складу, проявляють свою максимальну валентність?

Розв'язок

1. Рідина, що утворюється при згорянні речовини, що містить гідроген, – вода. Отже, $2,3 \text{ г}$ речовини **X** містять $0,3 \text{ моль}$ гідрогену. Газ **B**, що утворюється при згорянні речовини і поглинається при пропусканні через розчин $Ba(OH)_2$ з утворенням та наступним розчиненням осаду, – це CO_2 або SO_2 . Відсутність реакції з перманганатом калію дає змогу зробити вибір на користь CO_2 .

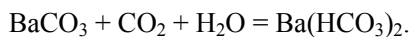
Реакції, що відбуваються:

Склянка № 1:

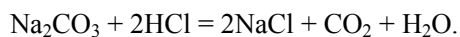
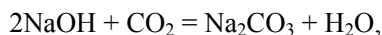


Оскільки $BaCO_3$ в склянці №2 розчинився повністю, луг у склянці №1 повністю перетворився на $NaHCO_3$.

Склянка № 2:



Склянка № 3:



За умови утворення Na_2CO_3 та NaHCO_3 луг у склянці №3 знаходився в надлишку по відношенню до CO_2 , що залишився.

Кількість речовини CO_2 :

$$n = n_1(\text{NaOH}) + 2 \cdot n_2(\text{Ba}(\text{OH})_2) + n_3(\text{CO}_2) = \\ = 0,05 + 0,0233 + 0,597 / 22,4 = 0,1 \text{ (моль)}.$$

Отже, 2,3 г **X** містять 0,1 моль С ($2,3 - 0,1 \cdot 12 - 0,3 \cdot 1$) = 0,8 (г). Таким чином, 2,3 г **X** містить 0,05 моль кисню. Молекулярна формула сполуки **X** – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

2. Можливі структурні формули речовини **X** – етанол та диметиловий етер.

Задача 5. Аналіз розчинів

У чотирьох непідписаних пробірках знаходяться розведені розчини Na_2S , Na_2CO_3 , HCl , H_2SO_4 .

1. Запропонуйте таку послідовність дій, завдяки якій, зробивши не більше **ЧОТИРЬОХ** дослідів, можна однозначно визначити, розчин якої речовини знаходиться в кожній пробірці. З додаткових реагентів можна використовувати лише розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та порошок металічного Mg . Наведіть пояснення своїх дій.

Увага: під дослідом слід розуміти змішування порції з однієї з пробірок лише з одним із додаткових реагентів або з порцією розчину із ще однієї непідписаної пробірки.

2. Напишіть рівняння всіх реакцій, що відбуваються під час дослідів.

Розв'язок

1. Нижче описано один з можливих алгоритмів:

Пронумеруємо пробірки.

Дослід 1. Змішаємо порції з пробірок **1** та **2**.

Варіант 1. Якщо при змішуванні не спостерігається виділення газу, то (а) в пробірках **1** та **2** знаходяться HCl та H_2SO_4 (тоді в **3** та **4** – Na_2S та Na_2CO_3) або навпаки (б) в пробірках **1** та **2** знаходяться Na_2S та Na_2CO_3 (тоді в **3** та **4** – HCl та H_2SO_4).

Дослід 2. Додаємо до порції з пробірки **1** металічного магнію. Якщо спостерігається виділення газу, то правильним є твердження (а), якщо ні – твердження (б). Тепер відомо точно, в яких двох пробірках знаходяться розчини солей, а в яких – розчини кислот. Нехай для визначеності виявилось, що розчини кислот містяться у пробірках **1** та **2**.

Дослід 3. До порції з однієї з пробірок, що містять кислоти (пробірки **1**), додаємо розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Якщо спостерігається випадіння осаду – тоді в пробірці **1** – розчин H_2SO_4 (тоді в **2** – розчин HCl). Якщо ж випадіння осаду не спостерігається, то в **1** знаходиться розчин HCl (тоді в **2** – розчин H_2SO_4). Таким чином чітко визначається, в якій з пробірок знаходиться розчин HCl , а в якій – розчин H_2SO_4 . Залишається визначити, в яких пробірках знаходяться розчини Na_2S та Na_2CO_3 .

Дослід 4. До порції з однієї з пробірок, що містять солі (для визначеності нехай це буде пробірка **3**), додаємо порцію з пробірки, що містить H_2SO_4 (або

HCl). Якщо спостерігається виділення газу з запахом тухлих яєць (H_2S), тоді в **3** знаходиться розчин Na_2S (а в **4** – Na_2CO_3), а якщо спостерігається виділення газу без запаху (CO_2), то в **3** знаходиться розчин Na_2CO_3 (а в **4** – Na_2S).

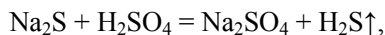
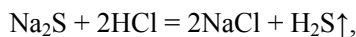
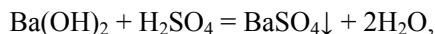
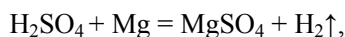
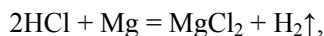
Варіант 2. Якщо при змішуванні спостерігається виділення газу, тоді в одній з пробірок **1** та **2** (так же як і в одній з пробірок **3** та **4**) знаходиться кислота, а в іншій сіль. Якщо газ, що виділився, не має запаху, то сіль у випадку пробірок **1** та **2** – Na_2CO_3 (відповідно у випадку пробірок **3** та **4** – Na_2S). Якщо ж газ має запах тухлих яєць, то навпаки сіль у випадку пробірок **1** та **2** – Na_2S (відповідно у випадку пробірок **3** та **4** – Na_2CO_3).

Дослід 2. Додаємо до порції з пробірки **1** порошок металічного магнію. Якщо спостерігається виділення газу, то у пробірці **1** кислота, а у **2** – відома сіль, якщо газ не виділяється, то в пробірці **1** – сіль, а в пробірці **2** – кислота. Нехай для визначеності кислота виявилась у пробірці **1**.

Дослід 3. До пробірки, що містить кислоту (**1**), додаємо розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Якщо спостерігається випадіння осаду, то кислота в **1** – H_2SO_4 (тоді в одній з пробірок **3** та **4** міститься розчин HCl). Якщо випадіння осаду не спостерігається, то навпаки в **2** – HCl (тоді в одній з пробірок **3** та **4** міститься розчин H_2SO_4). Зрозуміло, що в іншій з пробірок міститься розчин вже визначеної солі. Таким чином, стає відомим вміст пробірок **1** та **2**. Залишається дізнатись, в якій з пробірок **3** та **4** знаходиться інша кислота, а в якій інша сіль.

Дослід 4. До порції з пробірки **3** додаємо порцію з пробірки **1** (що містить кислоту). Якщо спостерігається виділення газу (при цьому газ, що виділяється, буде відрізнятися від того, що виділявся в досліді 1), тоді у **3** – вже визначена після дослідів 1 сіль (у пробірці **4** – визначена кислота). Якщо ж виділення газу не спостерігається, то у пробірці **3** – визначена кислота, а в **4** – визначена після дослідів 1 сіль.

2. Під час дослідів можуть відбуватися такі реакції:



Задача 6. Вибух

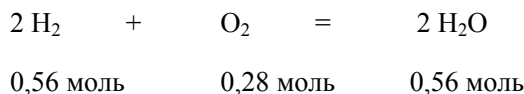
Суміш рівних об'ємів повітря та 2,00 г водню підірвали в замкненій посудині (об'єм $V=50,0$ л).

Визначте парціальні тиски газів в одержаній суміші при температурі 453°C .

Нааявністю в повітрі аргону та інших газів знехтувати, вважати, що об'ємні частки газів у повітрі складають: кисень – 21%, CO_2 – 1%.

Розв'язок

За умовою, взято рівні об'єми повітря та водню. Отже, $n(\text{N}_2) = 0,71$ моль; $n(\text{O}_2) = 0,28$ моль; $n(\text{CO}_2) = 0,01$ моль. Під час вибуху відбувається реакція:



Водень був взятий у надлишку, в результаті реакції утворилося 0,56 моль води, в суміші залишилося 0,44 моль H_2 , 0,71 моль N_2 , 0,01 моль CO_2 .

Парціальні тиски газів за температури 453°C (726 K) розраховуємо за рівнянням Менделєєва–Клапейрона $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ й одержуємо такі результати: $p(\text{H}_2\text{O}) = 67600$ Па, $p(\text{H}_2) = 53100$ Па, $p(\text{N}_2) = 85700$ Па, $p(\text{CO}_2) = 1210$ Па.

9 КЛАС**📖 Задача 1. Чорні кристали**

Чорні нерозчинні у воді кристали бінарної сполуки металу **X** (знаходиться в 11-й групі Періодичної системи елементів) з киснем виявляють напівпровідникові і діамантні властивості. Сполука містить 87,1% (за масою) одного з елементів. Її можна добути за реакцією нітрату металу з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в лужному водному розчині при 90°C.

1. Визначте найпростішу формулу сполуки.
2. Віднесіть сполуку до певного класу неорганічних сполук, відповідь мотивуйте.
3. Запишіть рівняння згаданої реакції.
4. Проілюструйте хімічні властивості сполуки рівняннями її термічного розкладу та взаємодії з сульфатною кислотою.

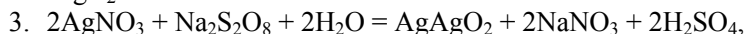
Розв'язок

1. Обчислимо молярну масу еквівалентів елемента **X**

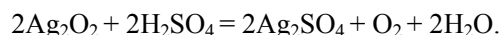
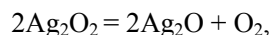
$$M_e(\text{X}) = \frac{8 \cdot 87,1}{12,9} = 54 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \text{ Таку молярну масу еквівалентів при ступені}$$

окиснення +2 має аргентум. Найпростіша формула сполуки – AgO .

2. Оскільки сполука діамантита, то частинки, з яких вона складається, не містять неспарених електронів. Такими є іони Ag^+ , Ag^{3+} , але не Ag^{2+} . Тому істинна формула сполуки – $\text{Ag}^{\text{+1}}\text{Ag}^{\text{+3}}\text{O}_2$. Сполуку слід вважати подвійним (змішаним) оксидом ($\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$), а сіллю – лише умовно (в такому разі її назва – аргентум аргентат), оскільки вона, як і сполука Fe_3O_4 , містить у кристалічних ґратках аніони O^{2-} , а не AgO_2^- .



4. В інтервалі температур 100–300°C Ag_2O_2 розкладається до Ag_2O .



📖 Задача 2. Суміш трьох газів

Густина суміші водню, метану і СО при 21°C та 100,1 кПа становить 0,807 г/л. На повне спалювання одного об'єму суміші витрачається 1,5 об'єми кисню.

1. Обчисліть вміст водню в суміші у відсотках за об'ємом і в молярних частках.

2. Як з точки зору електронної будови молекул пояснити певну подібність фізичних властивостей СО і N_2 ?

3. В чому причина їх різних хімічних властивостей? Запишіть по три рівняння хімічних реакцій, які характеризують хімічні властивості цих речовин.

4. Який ступінь окиснення проявляють метали у карбонілах? Запишіть структурну формулу і два рівняння окисно-відновних реакцій манган карбонілу.

Розв'язок

1. За рівнянням Менделєєва–Клапейрона знаходимо середню молярну масу суміші: $M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = 19,5 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$.

Нехай в 1 моль суміші було x моль водню, y моль метану та $(1 - x - y)$ моль СО. Тоді середня молярна маса такої суміші

$$M = 2 \cdot x + 16 \cdot y + 28 \cdot (1 - x - y) = 19,5 \text{ (г/моль)},$$

звідки $x = 0,327 - 0,462 \cdot y$.

За рівняннями реакцій горіння:

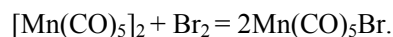
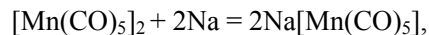
$$1,5 = 0,5 \cdot x + 2 \cdot y + 0,5 \cdot (1 - x - y),$$

звідки $y = 0,67$ (67% за об'ємом),

$$x = 0,327 - 0,462 \cdot 0,67 = 0,017 \text{ (1,7\%)}.$$

2. Молекули СО і N_2 є ізоелектронними, кратність зв'язків дорівнює трьом, молекули N_2 мають нульовий дипольний момент, а СО – незначний.

4. В карбонілах метали проявляють нульовий ступінь окиснення.



📖 Задача 3. Складне дослідження

Є водні розчини солей **A**, **B**, **C** з масовими частками розчинених речовин 2,5%. Ці розчини замерзають при температурі $-0,64^{\circ}\text{C}$ (кріоскопічна константа $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$). Солі забарвлюють полум'я пальника відповідно у фіалковий, жовтий та карміново-червоний колір. При попарному зливанні розчинів солей **A**, **B**, **C** з подальшим підкисленням лише у випадку пари розчинів **A** та **C** не відбувається виділення газу. Кислота, що відповідає солі **A**, дуже нестійка (не виділена у вільному вигляді).

1. Визначте солі **A**, **B**, **C**. Вкажіть, який колір кожна з них надає полум'ю.
2. Запишіть рівняння згаданих реакцій, поясніть, яку роль відіграє підкислення суміші розчинів.
3. Запишіть рівняння реакцій розкладу тих із солей **A**, **B**, **C**, які здатні термічно розкладатися.
4. Що вам відомо про застосування цих солей?
5. Порівняйте окисну активність і силу кислот, що відповідають солям **A**, **B**, **C**.

Розв'язок

$$1. \Delta t = k \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}},$$

молярна маса солі

$$M = \frac{k \cdot m \cdot 1000}{\Delta t \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,86 \cdot 2,5 \cdot 1000}{0,64 \cdot 97,5} = 74,5 \text{ (г} \times \text{моль}^{-1}\text{)},$$

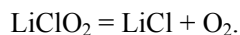
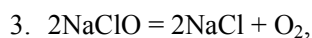
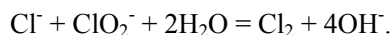
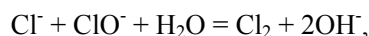
звідки робимо висновок, що до формульної одиниці солей входить один атом хлору.

Забарвлення полум'я вказує, що солі містять катіони K^+ ; Na^+ ; Li^+ , причому одна з солей – KCl , натрієва сіль – NaClO , літієва сіль – LiClO_2 . Лише при попарному зливанні розчинів NaClO та LiClO_2 не відбувається виділення газу (хлору), отже, **B** – KCl .

HClO_2 – дуже нестійка кислота, отже, **A** – LiClO_2 . Тоді **C** – NaClO .

Забарвлення полум'я: KCl – фіалковий колір, NaClO – жовтий колір, LiClO_2 – карміново-червоний колір.

2. Без підкислення реакції не проходять, оскільки хлор не виділяється із лужного середовища.



4. Гіпохлорити входять до складу багатьох відбілюючих засобів.

5. В ряду HCl – HClO – HClO_2 сила кислот падає, а окисна активність зростає.

📖 Задача 4. Синтез надчистої сполуки

Один із методів синтезу дуже чистої бінарної речовини **X** полягає у взаємодії речовини **A** з надлишком тіонілхлориду SOCl_2 . Наважка темно-зелених кристалів **A** реагує з утворенням червоно-фіолетової речовини **X** і суміші двох газів, яка повністю поглинається розчином натрій гідроксиду з утворенням суміші двох середніх солей **B** та **C** у мольному співвідношенні 1:2 загальною масою 29,16 г. Випарювання розчину, добутого обробкою суміші **B** та **C** надлишком хлоридної кислоти, призводить до одержання лише 28,08 г солі **C**.

Речовина **X** прореагувала при нагріванні з 5,00 г магнію, взятого в надлишку. Реакційну масу обробили послідовно водою і гарячим розчином амоній хлориду. Зменшення маси становило 2,85 г і 4,28 г відповідно, а в осаді залишилася проста речовина масою 1,04 г.

1. Визначте речовини **A**, **B**, **C**, **X**. Напишіть рівняння реакцій.
2. Чому **X** небажано одержувати безпосередньо нагріванням **A**?
3. Наведіть ще два методи добування **X**.

Розв'язок

Сполука **X** реагує з магнієм з утворенням металу, що входить до складу **X**, і відповідної сполуки з магнієм (MgA), а оскільки вона є єдиною розчинною у воді сполукою, її маса дорівнює 2,85 г. Обробкою розчином хлориду амонію видалається магній, що не прореагував:



Хлорид амонію розчиняє первинну плівку гідроксиду і активує поверхню магнію.

Таким чином, маса магнію, що вступив у реакцію, $m = 5,00 \text{ г} - 4,28 \text{ г} = 0,72 \text{ г}$, маса продукту реакції – 2,85 г. Знайдемо масу другого компонента в MgA . Кількість речовини магнію

$$n(\text{Mg}) = 0,72 \text{ г} / 24 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,03 \text{ моль}.$$

Тоді молярна маса еквівалентів **A**

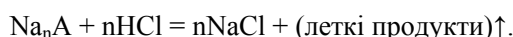
$$M_e(\text{A}) = \frac{(2,85 - 0,72)}{0,03 \cdot 2} = 35,5 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Єдиний можливий варіант елемента **A** – **Cl**. Отже, **X** – хлорид невідомого металу. Знаючи маси металу і хлору, що входили до **X**, можна визначити молярну масу еквівалентів металу:

$$M_e(\text{Me}) = \frac{1,04}{0,06} = 17,33 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

При ступені окиснення +4 молярна маса атомів металу дорівнює $69,3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, що близько до атомної маси галію, але галію такий ступінь окиснення не властивий. При ступені окиснення +3 метал – хром, сполука **X** – CrCl_3 .

Два інші продукти реакції – гази кислотного характеру. При додаванні до солей **B** і **C** хлоридної кислоти єдиним продуктом є сіль **C**, що може бути лише NaCl. Отже, **B** – сіль слабкої кислоти, утвореної летким ангідридом. При взаємодії з кислотою відбувається реакція



Знайдемо молярну масу кислотного залишку. З 1 моль **B** можуть утворюватися декілька моль NaCl залежно від n . Загальна кількість речовини NaCl після реакції:

$$n(\text{NaCl}) = 28,08 \text{ г} / 58,5 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1} = 0,48 \text{ моль}.$$

Складемо рівняння, яке пов'язує маси солей, коефіцієнт n і молярну масу **B**:

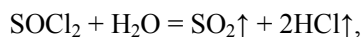
$$\left(\frac{0,48 \cdot 2}{n+2}\right) \cdot M(\text{NaCl}) + \left(\frac{0,48}{n+2}\right) \cdot M(\mathbf{B}) = 29,16$$

$$M(\mathbf{B}) = 4,5 + 60,75 \cdot n.$$

Оскільки n може приймати лише цілі позитивні значення, методом перебору можна обчислити $M(\mathbf{B})$:

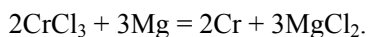
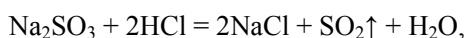
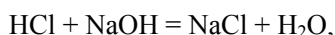
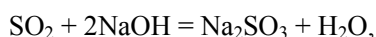
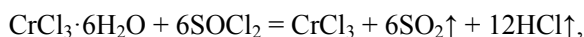
n	$M(\mathbf{B})$, г/моль	$M(\mathbf{B}) - 23 \cdot n$, г/моль	Кислотний залишок
1	65,25	42,25	
2	126	80	SO_3^{2-}
3	186,75	117,75	
4	247,5	155,5	

Таким чином, сіль **B** – Na_2SO_3 .
Отже, вихідні гази – це HCl і SO_2
у співвідношенні 2 : 1. Така суміш
могла утворитися лише при гідролізі
тіонілхлориду:



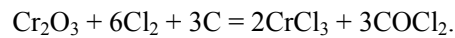
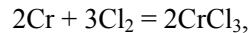
що можливо в тому випадку, коли
вихідна речовина **A** є кристало-

гідратом. Кількість речовини води у складі кристалогідрату дорівнює кількості речовини натрій сульфату (0,12 моль). Кількість безводного CrCl_3 , що входить до складу гідрату, дорівнює 0,02 моль. Таким чином, формула речовини **A** – $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



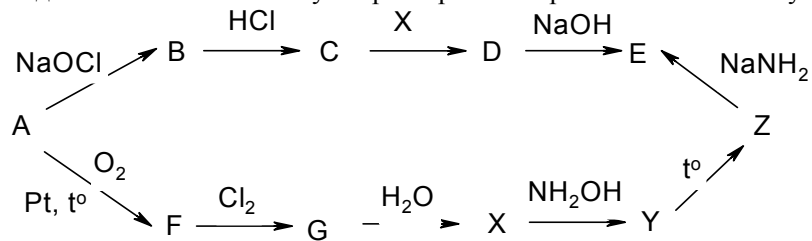
2. При нагріванні кристалогідрату відбувається частковий гідроліз солі в кристалізаційній воді, що виділяється, з утворенням основних хлоридів. Взаємодія з SOCl_2 відбувається при низькій температурі. HCl, що виділяється, перешкоджає перебігу гідролізу і захищає сіль від вологи повітря.

3. Безводний CrCl_3 можна також одержати прямим синтезом з простих речовин при 600°C , прожарюванням гідрату в струмі сухого HCl або хлоруванням Cr_2O_3 у присутності відновників:



📖 Задача 5. Перетворення нітрогеновмісних сполук

Наведена нижче схема описує перетворення нітрогеновмісних сполук:



Масова частка нітрогену в сполуці **D** становить 97,7%, а молярна маса газу **Z** – 44 г/моль. Речовини **D**, **X**, **Y** у водних розчинах виявляють властивості кислот.

1. Визначте речовини, позначені на схемі буквами **A–G**, **X–Z**.
2. Запишіть рівняння реакцій, наведених у схемі.
3. Запишіть рівняння наступних реакцій:
 - **A** з SO_2Cl_2 ;
 - **B** з Na ;
 - **D** з F_2 ;
 - **G** з PtCl_4 .
4. До якого класу речовин відносять **G**? Наведіть ще три приклади речовин цього класу, запишіть рівняння реакцій їх взаємодії з водою.
5. Конкретизуйте умови перетворення **A** → **B** і вкажіть проміжний продукт. Запропонуйте спосіб перетворення **A** на **C** за одну стадію.

Розв'язок

1. **A** – NH_3 , **B** – N_2H_4 , **C** – $\text{N}_2\text{H}\text{--}\text{Cl}$, **D** – HN_3 , **E** – NaN_3 , **F** – NO , **G** – NOCl ,

X – HNO_2 , **Y** – $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (кислота, що виділяє N_2O), **Z** – N_2O .

2. $2\text{NH}_3 + \text{NaOCl} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl} = \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$,
 $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HNO}_2 = \text{HN}_3 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{HN}_3 + \text{NaOH} = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$,
 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$,

- $$\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HCl},$$
- $$\text{HNO}_2 + \text{NH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O},$$
- $$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O},$$
- $$\text{N}_2\text{O} + \text{NaNH}_2 = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$
3. $4\text{NH}_3 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl},$
 $2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{Na} = 2\text{N}_2\text{H}_3\text{Na} + \text{H}_2,$
 $4\text{HN}_3 + 2\text{F}_2 = \text{NH}_4\text{F} + \text{N}_2 + 3\text{FN}_3,$
 $2\text{NOCl} + \text{PtCl}_4 = (\text{NO})_2[\text{PtCl}_6].$
4. NOCl – хлорангідрид. Інші приклади: NO₂Cl, POCl₃, PCl₅, SO₂Cl₂, SOCl₂.
 Гідроліз призводить до утворення суміші двох кислот, одна з яких хлоридна.
5. $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} = \text{NaOH} + \text{NH}_2\text{Cl},$
 $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O},$
 A → C: $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{Cl} = \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}.$

Задача 6. Визначення кальцію та магнію

З розчину осадили йони кальцію та магнію у вигляді їх оксалатів CaC₂O₄ і MgC₂O₄. Осад спочатку прожарили при температурі 500°C, а потім – при 900°C. Маса залишку складала 28,0 г і 19,2 г відповідно.

- Обчисліть маси йонів кальцію і магнію у вихідному розчині.
- Опишіть способи визначення загальної і тимчасової (карбонатної) твердості води.
- Які хімічні методи зменшення твердості води ви знаєте? Запишіть рівняння відповідних реакцій.
- Чому солі кальцію завжди містяться в природних водах?

Розв'язок

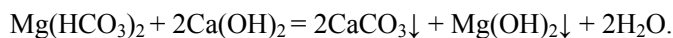
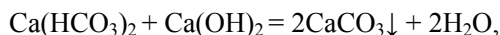
1. Якщо прожарити CaC₂O₄ і MgC₂O₄, то при 500°C осад містить CaCO₃ та MgO, а при 900°C – CaO та MgO. Якщо в розчині містилися x г Ca та у г Mg, то

$$2,5 \cdot x + 1,7 \cdot y = 28$$

$$\frac{1,4 \cdot x + 1,7 \cdot y = 19,2}{1,1 \cdot x = 8,8}, \quad x = 8 \text{ (г)}; \quad y = 4,7 \text{ (г)}.$$

2. Найбільш поширені визначення карбонатної твердості та загальної твердості води. Перший метод ґрунтується на взаємодії йонів HCO₃⁻ і CO₃²⁻ з кислотою в присутності метилоранжу. Найбільш розповсюджений і точний метод визначення загальної твердості води – комплексонометричне титрування, що ґрунтується на утворенні стійких комплексів трилону Б з йонами кальцію і магнію.

3. Хімічні методи усунення твердості води ґрунтуються на хімічних реакціях, в результаті яких катіони кальцію і магнію переходять в осад. Вапняковий спосіб:



Вапняково-содовий спосіб застосовується для усунення і тимчасової, і постійної твердості води. Вапно осаджує гідрокарбонати кальцію і магнію, а сода – хлориди і сульфати. За наявності лише постійної твердості застосовується содовий спосіб. Дуже поширеним є метод йонного обміну. Іноді використовується баритовий спосіб.

4. Солі кальцію завжди містяться в природних водах внаслідок помітної розчинності гіпсу та розчинності кальцій карбонату в присутності вуглекислого газу.

📖 Задача 7. Забарвлені метали

Часто в хімічній літературі можна зустріти вираз «сірий металічний колір». Тому може скластися враження, що метали не здатні привернути увагу яскравим забарвленням.

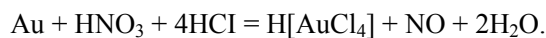
Метали **A** і **B** зазвичай забарвлені в жовтий колір. Перший за відсутності повітря бурхливо реагує з водою з утворенням газу **C**. Другий дуже інертний, але все ж таки реагує із сумішшю двох кислот – оксигеновмісної **D** та безоксигенової **E**. При цьому за відсутності повітря утворюється безбарвний газ **F**, який на повітрі швидко переходить у газ **G** із інтенсивним бурим забарвленням.

У вказаних реакціях з 26,33 г **A** і 2,60 г **B** утворюються рівні маси газів **C** і **F** відповідно.

1. Визначте речовини **A-G**.
2. Запишіть рівняння всіх згаданих реакцій.
3. Метал **A** добувають відновленням його хлориду металічним кальцієм. Зважаючи на активність кальцію і металу **A**, поясніть, які умови треба створити для проведення реакції. Спробуйте пояснити жовтий колір цього металу.
4. Метал **B** добувають з мінералів, де він перебуває у вигляді простої речовини. Для цього руду обробляють розчином **KCN** у присутності повітря. Запропонуйте подальші дії для отримання **B**. Для всіх стадій процесу напишіть відповідні молекулярні та йонно-електронні рівняння реакцій.

Розв'язок

1. Очевидно, що **B** – Au, **D** – HNO_3 , **E** – HCl . Тоді **F** і **G** – NO і NO_2 відповідно.



Кількості речовини

$$n(\text{Au}) = 2,6 / 197 = 0,0132 \text{ (моль)},$$

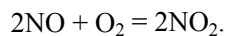
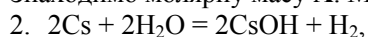
$$n(\text{NO}) = n(\text{Au}) = 0,0132 \text{ моль},$$

$$\text{маса } m(\text{NO}) = 0,0132 \cdot 30 = 0,396 \text{ (г)}.$$

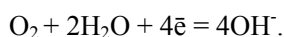
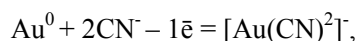
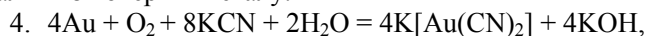
Активний метал, реагуючи з водою, утворює водень ($C - H_2$),

$$m(H_2) = m(NO) = 0,396 \text{ г.}$$

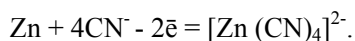
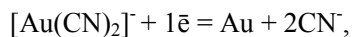
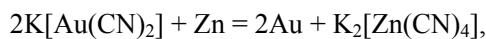
Знаходимо молярну масу A : $M(A) = 133 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, що відповідає цезію, $A - Cs$.



3. Треба проводити реакцію при високій температурі і постійно відганяти цезій. Жовтий колір надає тонка плівка оксиду цезію, який надзвичайно важко видалити з поверхні металу.



До металу золото відновлюють цинком:



📖 Задача 8. Ентальпії згоряння

В таблиці наведено стандартні ентальпії утворення деяких оксидів (в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). В дужках вказано кристалічну модифікацію: к – кубічна, гекс – гексагональна.

Na_2O (к)	MgO (к)	Al_2O_3 (гекс)	SiO_2 (α -кварц)	Li_2O (к)	K_2O (к)	Rb_2O (к)
-418	-601	-1675	-912	-599	-363	-337

Довідкові дані: ΔH^0 згоряння графіту становить -393 кДж/моль .

1. Запишіть вираз для мольної частки кисню в оксиді E_xO_y .

2. За даними таблиці обчисліть стандартну ентальпію згоряння металів і кремнію.

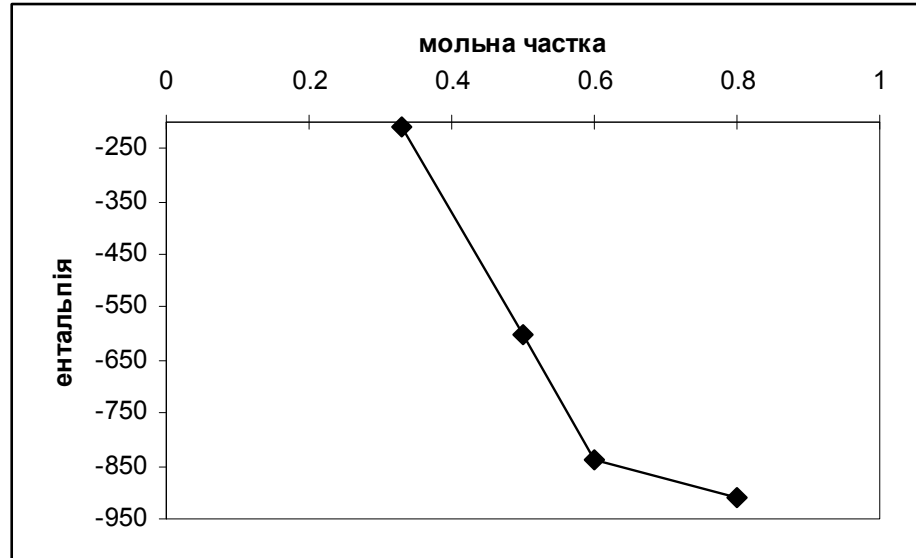
3. Побудуйте графік залежності ентальпії згоряння від мольної частки кисню в оксиді в ряді $Na-Mg-Al-Si$. Обговоріть фактори, які визначають величину ентальпії згоряння, і поясніть причини такого вигляду графіка.

4. Як змінюється ентальпія згоряння в ряду $Li-Na-K-Rb$? Поясніть цю тенденцію.

5. Обчисліть питомі ентальпії згоряння графіту, магнію, алюмінію, кремнію, порівняйте їх і поясніть, чому для опалення використовують вугілля, а не, наприклад, кремній.

Розв'язок

- $y / (x + y)$.
- Стандартною ентальпією згоряння вважається ентальпія реакції згоряння 1 моль речовини. Отже, в кДж·моль⁻¹ маємо відповідно: -209, -601, -838, -912, -300, -182, -183.
-



Хімічний зв'язок в металах однотипний, і точки для Na-Mg-Al лежать практично на прямій. Ентальпія обумовлена спорідненістю кисню до електрона. В кремнії зв'язок ковалентний, і на його руйнування слід витратити значно більшу енергію.

4. Ентальпія згоряння в ряду Li-Na-K-Rb спадає, потім насичується. Це пов'язано зі зміною потенціалу йонізації лужних металів.

5. Питомі ентальпії згоряння графіту, магнію, алюмінію, кремнію (в кДж·г⁻¹), відповідно: -32,8, -25,0, -31,0, -32,6. Відіграє роль не лише найбільша питома ентальпія, а й легкість добування сировини та утилізації продуктів згоряння.

📖 Задача 9. Брутто-формули

Нижче подано брутто-формули деяких сполук. В них елементи записані за алфавітом: $\text{CuH}_{10}\text{SO}_9$, $\text{CCu}_2\text{H}_2\text{O}_5$, $\text{FeH}_{20}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$, $\text{C}_6\text{Fe}_2\text{KN}_6$, CaCl_2O , $\text{Na}_2\text{PbO}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Cl}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{Pt}$, $\text{Ca}_5\text{FO}_{12}\text{P}_3$.

Запишіть ці формули в хімічно змістовному вигляді.

Відповіді

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{CaCl}(\text{OCl})$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

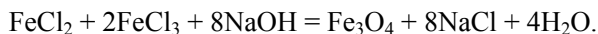
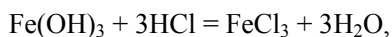
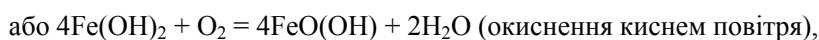
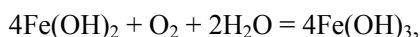
Задача 10. Невідомий хлорид

У склянку, що містила 200 мл водного розчину хлориду деякого металу (розчин А; в розчині одна сполука), додали розчин NaOH до сильнолужного середовища та залишили на декілька діб на повітрі, періодично перемішуючи. Після цього в цю склянку послідовно додали хлоридну кислоту до сильноокислого середовища, ще 100 мл розчину А, склянку нагріли до 80-90 °С і по краплях додали розчин NaOH до сильнолужного середовища. Непрозорий розчин чорного кольору, що утворився при цьому, відфільтрували через паперовий фільтр, а у фільтрат занурили магніт. На магніті зібралася чорна сполука Б, масова частка кисню в якій становить 27,6 % (у безводному стані); рідина стала безбарвною.

1. Роз'ясніть процеси, що відбувалися.
2. Напишіть рівняння усіх реакцій, що згадуються в задачі.

Розв'язок

Чорна сполука Б, що притягується магнітом, це – Fe₃O₄ (за схемою отримання, Б, в принципі, може містити лише невідомий метал, Cl, O та H, але, враховуючи, що остання стадія проводиться в сильнолужному середовищі, присутність Cl малоймовірна). Це припущення підтверджується розрахунком вмісту кисню. Тоді рівняння реакцій можна записати так:



Як правило, Fe₃O₄ утворює колоїдний розчин. Розмір таких частинок часто не перевищує 15-20 нм. Частинки Fe₃O₄ проходять крізь паперовий фільтр, але збираються магнітом.

📖 Задача 11. Адсорбція

До 800 мл розчину з концентрацією хлоридної кислоти 0,0125 моль/л додано 200 мл розчину AgNO₃ з концентрацією 0,0550 моль/л. Відомо, що за цих умов поверхня утвореного осаду адсорбує вільні іони Ag⁺ з розчину таким чином, що кожен 100 іонів Cl⁻ на поверхні кристалу притягують 5 іонів Ag⁺.

1. Обчисліть масу осаду AgCl, що утворився.

Припустимо, що всі кристали – частинки осаду однакові і мають форму куба, на ребрі якого розміщується 20 іонів Ag⁺ і 20 іонів Cl⁻.

2. Обчисліть заряд, якого набуває поверхня кожної частинки осаду внаслідок адсорбції іонів Ag⁺ з розчину.

3. Обчисліть масу іонів Ag⁺, адсорбованих поверхнею всього осаду.

Розв'язок

Кількість речовини взятих реагентів:

$$n(\text{HCl}) = 0,0125 \text{ моль/л} \cdot 0,800 \text{ л} = 0,0100 \text{ моль};$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,055 \text{ моль/л} \cdot 0,200 \text{ л} = 0,0110 \text{ моль}.$$

Осаду утвориться 0,0100 моль.

$$1. \text{ Маса AgCl: } m(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль} \cdot 0,0100 \text{ моль} = 1,44 \text{ г}.$$

2. Обчислимо кількість іонів Cl^- на поверхні однієї грані кубу. В ряду продовж ребра 20 іонів, таких рядів на грані $20 \cdot 2 = 40$, тож на поверхні однієї грані кубу $20 \cdot 20 \cdot 2 = 800$ іонів Cl^- . Якщо цю кількість помножити на 6 граней, одержимо завищену оцінку, оскільки йони на ребрах будуть враховані двічі, а на вершинах – тричі. З урахуванням цього одержуємо:

$$2 \cdot [20 \cdot 20 \cdot 2 + 19 \cdot 20 \cdot 2 + 19 \cdot 19 \cdot 2] = 4564 \text{ іони } \text{Cl}^-.$$

Адсорбованих іонів Ag^+ на поверхні однієї кубічної частинки $0,05 \cdot 4564 = 228$, їх заряд дорівнює $228 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 3,66 \cdot 10^{-17} \text{ Кл}$.

3. Кількість іонів Cl^- , що містяться в одному кубіку-частинці осаду, дорівнює $800 \cdot 2 \cdot 20 = 32000$, а у всьому осаді їх міститься $0,0100 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Звідси кількість частинок осаду $\frac{0,0100 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{32000}$, кількість адсорбованих

іонів Ag^+ на поверхні всього осаду дорівнює $228 \cdot \frac{0,0100 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{32000}$.

Молярна маса $M(\text{Ag}^+) = 108 \text{ г/моль}$, маса іонів Ag^+ , адсорбованих поверхнею всього осаду $108 \cdot 228 \cdot \frac{0,0100 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 32000} = 0,00770 \text{ (г)}$.

📖 Задача 12. Розклад кристалогідрату

Кристалогідрат **A** ($\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) поступово нагрівали у певному температурному інтервалі (120 – 550°C). Результати втрати маси на кожній стадії наведені у таблиці:

Втрата маси, %	Речовина, що утворилася
43,2	B
57,6	C
81,6	D
84,0	E
86,4	F

Відомо, що **F** – тугоплавкий оксид, а перетворення **B** → **C** являє собою втрату одним моль **B** трьох моль H_2O .

1. Визначте кристалогідрат **A** й оксид **F**.
2. Розшифруйте речовини **B** – **E**.

Відповіді

A – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, **B** – $\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **C** – $\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
D – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **E** – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **F** – Al_2O_3 .

10 КЛАС

📖 **Задача 1. Дослідження оксиду**

При кип'ятінні водної суспензії 4,55 г оксиду **A** з еквімолярною кількістю CaCO_3 кальцій карбонат досить швидко розчиняється з виділенням безбарвного газу **B** (відносна густина за повітрям $D_{\text{пов}} = 1,52$) та утворенням жовтого розчину, з якого при охолодженні випадає лимонно-жовтий кристалогідрат речовини **C**. Якщо ж кальцій карбонату взяти 1,50 г, то колір розчину стає оранжевим, а при охолодженні випадає оранжево-червоний кристалогідрат речовини **D**. Прожарювання **C** при $200\text{ }^\circ\text{C}$ приводить до втрати 23,23 % маси (утворюється речовина **E**), а прожарювання **D** – до втрати 23,47 % маси (утворюється речовина **G**). **E** при прожарюванні при $400\text{ }^\circ\text{C}$ не змінюється, а **G** розкладається на 3,57 г **E** та 1,82 г **A**. Речовину **E** також можна добути простим спіканням еквімолярних кількостей **A** та CaCO_3 .

1. Визначте зашифровані речовини, якщо на кожній стадії перетворень вихід складає 100%.

2. Наведіть рівняння реакцій, що згадуються в задачі.

Розв'язок

1. Молярна маса газу **B** дорівнює 44 г/моль, **B** – CO_2 . Звідси робимо висновок, що в суспензії відбуваються кислотно-основні перетворення. В ланцюгу перетворень



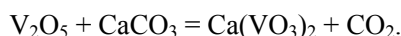
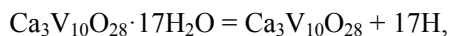
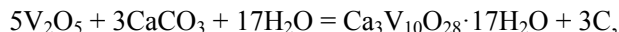
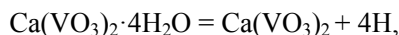
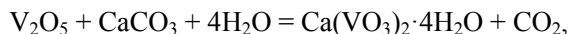
одним із продуктів є речовина **E**, яка може також утворюватися спіканням еквімолярних кількостей **A** та крейди. Розрахуємо молярну масу оксиду **A**:

$$n(\text{CaCO}_3) = 1,5 / 100 = 0,015 \text{ (моль)}, \text{ тоді молярна маса } \mathbf{A}$$

$$M(\mathbf{A}) = (4,55 - 1,82) / 0,015 = 182 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Перебираючи можливі ступені окислення невідомого елемента, що входить до складу **A**, знайдемо, що цій умові відповідає лише V^{5+} (дуже близьку масу має Cl_2O_7 , але такий вибір не відповідає хімічному змісту задачі). Отже, **A** – V_2O_5 , **E** – $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. Атомне співвідношення Ca до V у речовинах **D** та **G** дорівнює 3 : 10, тоді **G** – $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. За втратою маси визначаємо, що до складу речовин **C** та **D** входить 4 та 17 молекул води, відповідно, **C** – $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **D** – $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

2. Рівняння реакцій:



📖 Задача 2. Аналог бензолу

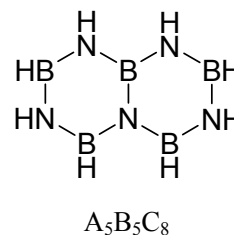
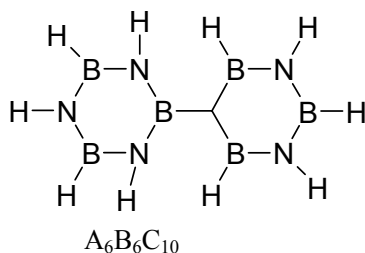
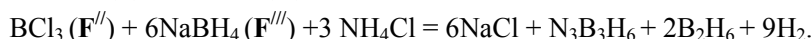
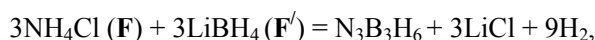
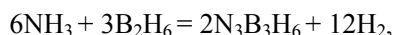
Сполуку **X** ($\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_6$), ізоелектронний аналог бензолу, часто називають «неорганічним бензолом». Вперше її синтезували в 1926 році нагріванням стехіометричної суміші двох бінарних газів (газова суміш 1, густина суміші за воднем $D(\text{H}_2) = 10,267$).

Більш ефективними є інші способи добування сполуки **X**. Перший полягає в нагріванні суміші двох солей **F** (масова частка хлору 66,36%) і **F'** (масова частка літію 32,11%). Другий метод полягає в реакції між 3 речовинами: сіллю **F**, бінарним хлоридом **F''** (масова частка хлору 90,79%) і сіллю **F'''** (масова частка натрію 60,85%). З продуктів реакції газоподібною є лише сполука, що входить до газової суміші 1 і має густину за повітрям $D_{\text{пов}} = 0,952$. При нагріванні **X** при 380°C утворюється суміш двох речовин ($\text{A}_6\text{B}_6\text{C}_{10}$ і $\text{A}_5\text{B}_5\text{C}_8$).

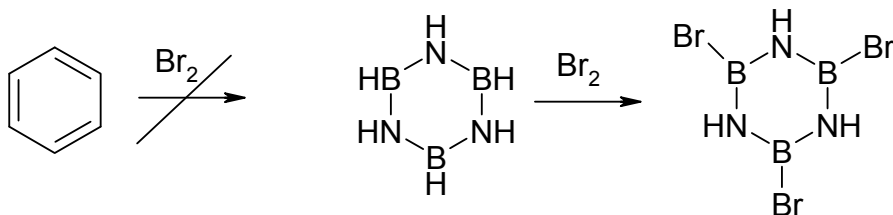
1. Визначте речовину **X** та інші сполуки, про які йдеться в задачі.
2. Напишіть рівняння реакцій, що згадуються в задачі.
3. Яка речовина виявляє більшу хімічну активність: бензол чи **X**? Відповідь обґрунтуйте на прикладі реакції з Br_2 (на світлі за відсутністю каталізатора).

Розв'язок

1, 2. Оскільки **X** – ізоелектронний аналог бензолу, можна припустити, що елемент **C** – водень. До складу **X** обов'язково входять ще два елементи другого періоду. Можливі варіанти елементів: Li, Be, B, N, O, F. При цьому середня кількість електронів цих елементів має становити 6 (як у карбоні). Єдиним правильним рішенням є пара B та N. Тоді легко встановити усі речовини та методи їх синтезу: **X** – боразол ($\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$).



3. Більш реакційно здатною речовиною є боразол, оскільки різниця електронегативностей робить молекулу полярною, що перешкоджає повній делокалізації електронів.



📖 Задача 3. Сполука алюмінію

Сполука **A** містить алюміній (масова частка 71%), літій та гідроген. При розчиненні **A** в рідині **B** утворюється газ **B₁**, а при розчиненні в рідині **B** – газ **B₁**. Якщо **B** та **B** змішати у мольному співвідношенні 1:1, то внаслідок встановлення рівноваги утвориться лише рідина **Г**, яку можна також отримати шляхом спалювання газу **B₁** у кисні.

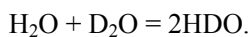
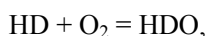
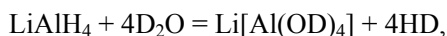
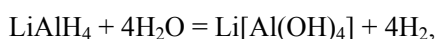
1. Визначте найпростішу формулу **A**, відповідь обґрунтуйте розрахунками.
2. Розшифруйте всі невідомі речовини, якщо відомо, що з **a** г речовини **A** утворюється не більше **2a** г рідини **Г**.
3. Напишіть рівняння реакцій.
4. Відомо, що сполука **Г** здатна до самоіонізації. Напишіть рівняння цього процесу.

Розв'язок

1. Сполука **A** – LiAlH_4 , що перевіряємо за значення масової частки гідрогену.
2. Речовина LiAlH_4 є змішаним гідридом: $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$. При його розчиненні у багатьох рідинах повинен виділятися водень. Отже, одним із невідомих газів може бути H_2 . Якщо при згорянні газу **B₁** утворюється лише рідина **Г**, то, скоріше за все, **B₁** – H_2 , **Г** – H_2O .

Молярна маса $M(\text{LiAlH}_4) = 38$ г/моль, молярна маса $M(\text{Г})$ повинна бути пропорційною $M(\text{LiAlH}_4)$, тобто $38 \cdot x$, де x – коефіцієнт пропорційності. 38 г/моль забагато для $M(\text{H}_2\text{O})$, при $x = (1/2)$ $M(\text{Г}) = 19$ г/моль. Це майже молярна маса води, лише на одиницю більша. Можна зробити висновок, що до складу **Г** входить не просто водень, а один із його ізотопів, а саме дейтерій **D**. Тоді **Г** – HDO , **B₁** – HD , **B₁** – H_2 , **B** – H_2O , **B** – D_2O .

3. Рівняння реакцій:



В молекулі HDO іон D^+ зв'язаний з киснем дещо міцніше, ніж іон H^+ , а рухомість іону D^+ становить лише 0,7 від рухомості H^+ . Саме цим і обумовлюється накопичення дейтерію у звичайній воді під час електролізу.

📖 Задача 4. Визначення кислоти

На дно склянки, що містить 50,0 г водного розчину з масовою часткою деякої кислоти 49,2 %, помістили металеву платівку. Виділилось 1,344 л горючого газу (н.у.) та утворився розчин індивідуальної солі, яка з надлишком аргентум нітрату утворює 51,66 г білого осаду, здатного темніти при освітленні. Після закінчення реакції платівку обережно вилучили з розчину, висушили та зважили. Її маса майже не змінилася.

1. Визначте кислоту, розчин якої брали для дослідів.
2. Встановіть, з якого металу було зроблено платівку.
3. Наведіть рівняння реакцій.

Розв'язок

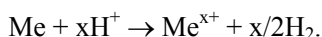
1. За властивостями білий осад – $AgCl$.

Кількості речовини:

$$n(Cl^-) = 51,6 / 143,5 = 0,36 \text{ (моль)},$$

$$n(H_2) = 1,344 / 22,4 = 0,06 \text{ (моль)}.$$

Нехай розчинення металу відбувалося за звичайною схемою:

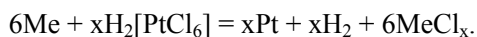


Тоді $n(H^+) : n(Cl^-) = (2 \cdot 0,06) : 0,36 = 1 : 3$. Немає сумніву, що кислота не хлоридна. Отже, до її складу міг входити ще один елемент. Тоді загальну формулу кислоти можна надати у вигляді: H_aECl_{3a} , де a – основність кислоти. Її молярна маса

$$M(\text{кислота}) = (50 \cdot a \cdot 49,2 / 100) / (0,06 \cdot x / 0,5).$$

При $x = 1$ маємо: $M(H_aECl_{3a}) = 205 \cdot a$. Якщо кислота одноосновна, то на інший елемент залишається: $M(E) = 205 - 1 - 3 \cdot 35,5 = 97,5$ (г/моль) – Tc (???)
Якщо кислота двоосновна, $M(E) = 205 \cdot 2 - 1 \cdot 2 - 2 \cdot 3 \cdot 35,5 = 195$ (г/моль) – Pt!
При інших основностях кислоти та значеннях x розв'язків немає. Отже, невідома кислота – $H_2[PtCl_6]$.

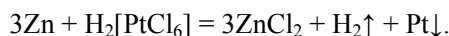
2. Якщо кислота – $H_2[PtCl_6]$, то стає зрозумілим, чому маса платівки не змінилася: при розчиненні металу виділялася вільна платина. Тому яка маса металу розчинилась, така маса металу на платівку й осіла. Перепишемо по-іншому рівняння розчинення металу:



$$\text{Тоді } m(Pt) = m(Me) = 0,06 \cdot 195 = 11,7 \text{ (г)},$$

$$11,7 / M(Me) = 6 \cdot 0,06 / x; M(Me) = 32,5 \cdot x.$$

При $x = 2$ $\text{Me} - \text{Zn}$. При інших x розв'язків немає.
Рівняння реакції розчинення цинку:



Утворюється так звана «платинова чернь», яка широко використовується як каталізатор при гідруванні органічних речовин.

📖 Задача 5. Розчинний газ

Деякий безбарвний димерний газ X_2 досить добре розчиняється у воді (4:1 за об'ємом за н.у.). При розчиненні його в лугах утворюються сіль кислоти HX (кислота **A**) та сіль кислоти HOX (кислота **B**). Зазвичай газ X_2 отримують термічним розкладом солі кислоти **A**, в якій катіоном є йон аргентуму.

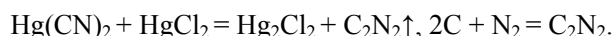
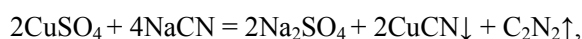
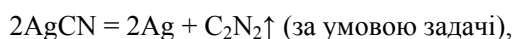
1. Визначте всі речовини, згадані в умові задачі.
2. Які ще способи отримання газу X_2 вам відомі (назвіть два)? Наведіть рівняння реакцій.
3. Яка речовина утворюється при повному гідролізі газу X_2 ?
4. Чи має кислота **B** ізомери? Якщо так, то наведіть їх структурні формули.
5. Відомо, що кислота **B**, а також газ X_2 мають циклічні тримери. Наведіть їхні структурні формули, спираючись на їхню симетричність та схожість у будові молекул.
6. Деякі солі кислоти **B** відіграли важливу роль в історії хімії. Наведіть найбільш відомі приклади таких солей та напишіть, в чому вони є визначними.

Розв'язок

З умови задачі випливає, що газ – це хлор чи диціан, тому що лише ці дві сполуки при розчиненні в лугах дають солі двох кислот формул HX та HOX . Але хлор забарвлений, до того ж він гірше розчинний у воді. Тоді єдиним розв'язком може бути лише диціан C_2N_2 , а кислоти **A** та **B** – це синильна (HCN) та ціанова (HOCN).



Диціан отримують за реакціями:

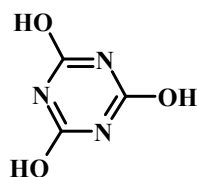


Повний гідроліз C_2N_2 :

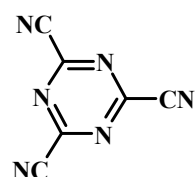


Кислота HOCN має чотири ізомери: $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ (ціанова кислота), $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (ізоціанова кислота), $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$ («гримуча» кислота), $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ («ізогримуча» кислота).

Циклічний тример ціанової кислоти – ціанурова кислота, тример диціану – гексаціан:



ціанурова
кислота



гексаціан

Найбільш відомі солі ціанової кислоти – ціанати амонію та срібла. З ціанату амонію Велер отримав сечовину. Це був перший в історії синтез органічної сполуки з неорганічної. Синтез аргентум ціанату та аргентум фульмінату підтвердив існування ізомерії.

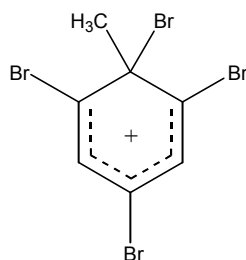
📖 Задача 6. Бромовання та нітрування

При бромованні толуолу надлишком броду у присутності надкислот зафіксовано іон **A**, в якому масова частка броду складає 78,2 %.

1. Визначте іон **A**.
2. Поясніть, чому при нітруванні толуолу нітруючою сумішшю утворення структури такого типу неможливе.

Розв'язок

1. У присутності BF_4 , SbF_6 при низьких температурах виділені солі катіона **A**



2. При нітруванні утворення такого катіона неможливе, оскільки за рахунок наявності трьох нітрогруп електронна густина на кільці сильно знижена (окрім того, нітрогрупа є μ -орієнтантом і заважає електрофільному заміщенню в o -положення).

📖 Задача 7. Як добути блакитну сполуку

При взаємодії 5,04 г розчину з масовою часткою речовини **A** 50% та оксиду **B** (масова частка оксигену 24,24%) утворилося 1,52 г суміші (густина за воднем 19)

двох бінарних газуватих оксидів **X** та **Y**, та сполука **Z** (масова частка деякого елемента 38,71%, не містить нітрогену). В результаті пропускання отриманої газової суміші крізь трубку з охолоджувальною сумішшю отримують тверду речовину **C** блакитного кольору. Єдиним продуктом взаємодії газу **X** з киснем є газ **Y**.

Визначте всі зашифровані речовини.

Розв'язок

Знайдемо елемент **B**. Масова частка кисню

$$w(\text{O}) = 8 / (8 + M_{\text{e}}(\text{E})) = 0,2424,$$

звідки молярна маса еквівалентів невідомого елемента $M_{\text{e}}(\text{E}) = 25$ (г/моль), що відповідає As(III), **B** – As₂O₃.

Знайдемо газу **X** та **Y**. Вони містять кисень (при взаємодії **X** з O₂ утворюється **Y**). Середня молярна маса суміші $19 \cdot 2 = 38$ (г/моль), з цього випливає, що молярні маси $M(\text{X}) < 38$ (г/моль), $M(\text{Y}) > 38$ (г/моль). Якщо молекула газу **X** містить два (або навіть більше) атоми кисню, то на залишок припадає $38 - 2 \cdot 16 = 6$ (г/моль) – це неможливо. Отже, молекула газу **X** містить один атом кисню.

Всім наведеним вище вимогам задовольняють лише дві газові суміші: CO + CO₂ та NO + NO₂, але лише внаслідок охолодження другої суміші можна добути твердий N₂O₃ (блакитного кольору):



Отже, **X** – NO, **Y** – NO₂, **C** – N₂O₃.

Оскільки середня молярна маса суміші NO з NO₂ дорівнює $19 \cdot 2$ г/моль = 38 г/моль, очевидно, що газу утворилися в однаковій кількості.

Масова частка нітрогену в речовині **A**

$$w(\text{N}) = (14 \cdot 1,52 / 38) / (5,04 \cdot 0,5) = 0,223,$$

молярна маса **A**

$M(\text{A}) = 14 \cdot n / 0,223 \approx 63 \cdot n$, де n – кількість атомів кисню в молекулі **A**.

Якщо $n = 1$, то $M(\text{A}) = 63$ (г/моль), що відповідає нітратній кислоті, тобто **A** – HNO₃. Взаємодію As₂O₃ з HNO₃ в розчині описує рівняння реакції



Речовина **Z** – це HAsO₃. Той факт, що речовина HAsO₃ дійсно містить 38,71% кисню за масою, остаточно підтверджує правильність розв'язку.

📖 Задача 8. Акумулятор

Багато вчених мріяли про добування простої газуватої речовини **P**, утвореної елементом **X**, у вільному стані. Вперше це вдалося зробити в 1886 році французькому хімікові Анрі Муассану, який за цей результат був відзначений Нобелівською премією. Муассан добув **P** електролізом в U-подібному платиновому електролізері розчину в кислоті **Y** її кислій калієвої солі **Z** (масова частка калію 50%).

Тривалий час вважали, що добування **P** суто хімічним шляхом є складним завданням. Газ **P** утворюється лише при розкладі бінарних сполук **X** з елементами у високих ступенях окиснення. Однак ці сполуки важкодоступні і досить погано зберігаються.

В 1987 році в якості «акумулятора» елемента **X** було запропоновано сіль **A**. При обережному нагріванні 1,235 г тернарної (містить три елементи) солі **A** (масова частка **X** 46,15%) з 2,170 г бінарної сполуки **B** утворюється, окрім газу **X**, 2,750 г солі **C** та 0,560 г бінарної сполуки **D** (масова частка **X** 50,89%).

1. Визначте елемент **X**.
2. Визначте речовини **P**, **A – D**, **Y** та **Z**, якщо відомо, що всі вони містять **X**.
3. Наведіть рівняння всіх згаданих в умові процесів.
4. Яку роль відіграє в даному синтезі сполука **B**?
5. Наведіть просторову будову аніона солі **Z**.

Розв'язок

1. Серед газуватих простих речовин (F_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , інертні гази) умові задовольняє лише F_2 , речовина **P** – F_2 .

2. Сполука **D** – флуорид E^1F_n .

$$\text{Молярна маса еквівалентів } M_e(E^1) = \frac{49,11 \cdot 19}{50,89} = 18,34 \text{ (г/моль)}.$$

При $n = 3$ **D** – MnF_3 . Логічно, що фтор утворюється при розкладі нестійкого манган флуориду.

$$n(MnF_3) : n(F_2) = \frac{0,56}{112} : \frac{1,235 + 2,170 - 2,750 - 0,56}{38} = 0,005 : 0,0025 = 2 : 1,$$

тобто фтор утворюється при розкладі MnF_4 . Сіль **A** – комплексна сполука складу $Me_xMn_yF_z$:

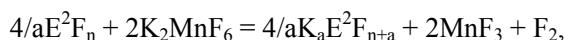
$$y : z = \frac{0,560 \times 0,4911}{55} : \frac{1,235 \times 0,4615}{19} = 1 : 6,$$

молярна маса еквівалентів

$$M_e(Me) = \frac{19 \cdot 6 / 0,4615 - (19 \cdot 6 + 55)}{x} = 78 / x \text{ (г/моль)},$$

при $x = 2$ **Me** – калій, **A** – K_2MnF_6 .

Відбувається реакція обміну, в якій одна кислота Льюїса (сполука **B**) витісняє іншу, слабкішу кислоту з її солі:



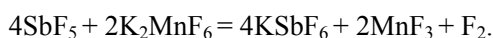
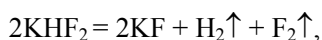
де a – основність сполуки **B**. При $a = 1$

$$M_e(E^2) = \frac{2,170}{0,0025 \cdot 4} - 19 \cdot n = 217 - 19 \cdot n \text{ (г/моль)},$$

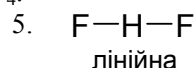
при $n = 5$ **B** – SbF_5 , **C** – $KSbF_6$.

Фтор також утворюється при електролізі фторидів у рідкому HF (сполука **Y**).
За вмістом калію знаходимо, що сполука **Z** – KHF_2 .

3. Рівняння реакцій:



4. SbF_5 – дуже сильна кислота Льюїса – витісняє слабкішу кислоту Льюїса MnF_4 .



Задача 9. Розклад солі

При нагріванні солі **A** утворюється лише газова фаза, яка при приведенні до н.у. зменшує об'єм у 7 разів і не взаємодіє з розчином лугу, причому першою конденсується сполука **B** (3,27 г), а згодом – **C**. При нагріванні **B** з воднем утворюється метал **X** масою 2,79 г і **C** у такій же кількості, як і в газовій фазі.

1. Визначте речовини **A**, **B**, **C**, **X**.
2. Напишіть рівняння згаданих реакцій.

Розв'язок

1. З того, що сполука **B** взаємодіє з воднем, утворюючи **C** і метал, зрозуміло, що **B** – бінарна сполука. Оскільки **C** конденсується і це сполука гідрогену (елемент(и), з яким(и) був зв'язаний метал, перейшли до складу **C**), то логічно припустити, що **C** – вода. Тоді **B** – оксид. Знайдемо молярну масу еквівалентів металу:

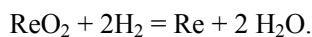
2,79 г металу	сполучено з	(3,27-2,79) г	оксигену,
$M_e(\text{Me})$ г металу	сполучено з	8 г	оксигену

$$\text{Тоді } x = (8 \cdot 2,79) / (3,27 - 2,79) = 46,5 \text{ (г)}.$$

Ступінь окиснення	1	2	3	4	5
$M_e(\text{Me})$, г/моль	46,5	93	139,5	186	232,5
Метал	—	Pb?	—	Re	Th?

Отже, **X** – реній, тоді **B** – оксид ReO_2 .

Реакція відновлення реній діоксиду:



На 1 моль ReO_2 в газовій фазі припадають 2 моль води.

Газ, інертний по відношенню до лугу, – азот N_2 .

Нехай в газовій фазі є V моль азоту, 1 моль ReO_2 і 2 моль води. Тоді

$$V / (V + 1 + 2) = 1 / 7, \text{ звідки } V = 0,5;$$

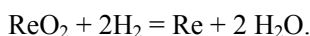
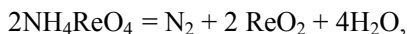
$$n(\text{N}_2) : n(\text{ReO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 : 1 : 2 = 1 : 2 : 4.$$

Весь кисень з ReO_2 і H_2O містився у вихідній солі!
Тому для **A** маємо:

$$n(\text{N}) : n(\text{Re}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 2 : 2 : 8 : 8 = 1 : 1 : 4 : 4,$$

сполука **A** – NH_4ReO_4 .

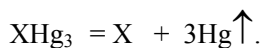
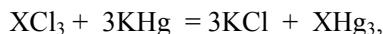
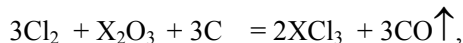
2. Рівняння реакцій:



Задача 10. Жорстокий імператор

Давньоримський письменник і вчений Пліній Старший (23–79 рр.) писав про те, що імператор Тиберій отримав у дарунок від одного ремісника надзвичайно гарний блискучий кубок. Виготовлений цей кубок був з речовини **X** і за зовнішнім виглядом подібний до срібла. Ремісник пояснював, що загадкову речовину він отримав з білої глини. Імператор, боячись знецінення срібла завдяки невідомій речовині, наказав відрубати реміснику голову.

В 1825 році датський фізик Ганс Крістіан Ерстед одержав речовину **X** із мінералу **Y** ($\text{X}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) за такими реакціями:



Суміш **X** та КОН в період російсько-японської війни використовували для добування водню для аеростатів.

Для одержання речовини **X** особливої чистоти (не більше 0,001% домішок) застосовують зонну плавку чи хімічну транспортну реакцію; остання базується на утворенні та розкладі сполуки **XF**.

1. Визначте речовину **X** та мінерал **Y**.
2. Вкажіть хімічний склад білої глини.
3. Чому в першій половині XIX ст. речовину **X** цінували дорожче за золото?
4. Напишіть рівняння реакції добування водню з **X** та КОН.
5. Яким методом зараз отримують речовину **X** в промисловості? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
6. Що таке хімічні транспортні реакції? Напишіть відповідне рівняння реакції очищення **X** за цим методом.

Розв'язок

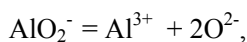
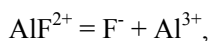
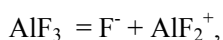
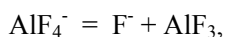
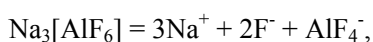
1. Можливі різні шляхи розв'язання, оскільки умова містить декілька підказок про те, що **X** – це алюміній (біла глина, сріблястий блиск, тривалентний стан у сполуках). Відповідно, **Y** – боксити.

2. Біла глина або каолінит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. В першій половині XIX ст. алюміній цінували дорожче за золото через високу собівартість одержання. Наприклад, на всесвітній виставці в Парижі в 1855 р. алюміній демонстрували як метал для виготовлення ювелірних виробів.

4. $2\text{Al} + 6\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2 \uparrow$.

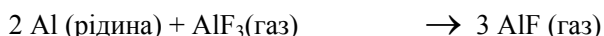
5. Методом електролізу: електроліз розчину глинозему в розплавленому кріоліті. Електроліз проводять в апаратах, в яких катодом є ванна, анодом – вугільні стержні, занурені в розплавлений електроліт. Хімізм процесу:



Електролізом отримують чорновий алюміній, електролітичним рафінуванням якого добувають алюміній високої чистоти (не більше 0,05 % домішок).

6. Транспортні реакції – один з методів одержання особливо чистих речовин. В «гарячій» зоні (T_1) проходить утворення нестійкої сполуки вихідної речовини, яка розкладається в «холодній» зоні (T_2). $T_1 > T_2$. В даному випадку:

«гаряча» зона



←

«холодна» зона

📖 Задача 11. Кислоти

При доливанні до рідини **A** (бінарна сполука) великого надлишку водного розчину KMnO_4 випадає осад та виділяється газ. До 1,00 г **A** долили 1,0 л води, а потім крізь прозорий розчин довго пропускали озон. Утворився прозорий

безбарвний розчин **B**, що має $\text{pH} \approx 1,65$ і містить суміш двох кислот. До іншої частини розчину **B** додали розчин AgNO_3 , випав білий сирнистий осад.

1. Визначте вихідну речовину **A**.
2. Оцініть зверху значення константи дисоціації слабшої з двох кислот, при якому ваша схема розрахунку залишається справедливою (похибка у значенні pH не перевищує 0,03).
3. Запишіть рівняння реакцій (якщо такі відбуваються) речовини **A** з азотом; киснем; фтором; фосфором; сіркою; хлором.
4. Запропонуйте просторову будову молекул всіх речовин, які є продуктами реакцій, записаних в п. 3.
5. Речовину **A** змішали з великою кількістю води та нагріли до 150°C . Напишіть рівняння реакцій, що відбуватимуться.

Розв'язок

1. Ймовірніше за все, сполука **A** є хлоридом якогось неметалу. При його розчиненні у воді відбувається повний гідроліз, а потім – доокиснення оксигеновмісної кислоти озonom. Припустимо, що pH у розчині **B** повністю визначається наявністю хлоридної кислоти. Це означає, що 1,0 г хлориду утворює $10^{-1,65} = 0,0224$ моль хлоридної кислоти, тобто 1,0 г хлориду містить 0,0224 моль хлору. Для молярної маси хлориду маємо співвідношення

$$M(\text{A}) = n \cdot 1,0 / 0,0224 = 44,6 \cdot n \text{ (г/моль)},$$

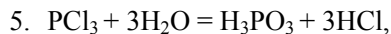
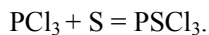
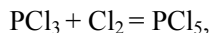
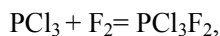
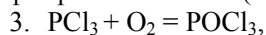
де n – кількість атомів хлору в молекулі **A**. Такому значенню $M(\text{A})$ задовольняє PCl_3 ($M(\text{PCl}_3) = 137,5$ г/моль).

2. Записавши схематично процес дисоціації фосфоровмісної кислоти (за першим ступенем) як $\text{HX} = \text{H}^+ + \text{X}^-$, для його константи рівноваги K отримуємо нерівність:

$$K \leq \frac{x \cdot \left(\frac{3 \cdot 1}{137,5} + x \right)}{\frac{1}{137,5} - x}$$

До цієї формули маємо підставити «надлишкову», дозволена з урахуванням похибки, концентрацію йонів H^+ , тобто $x = 10^{-1,62} - \frac{3 \cdot 1}{137,5} = 0,00217$ моль·л⁻¹, тоді

$K \leq 1,02 \cdot 10^{-2}$. Це припущення справедливе для першого ступеня дисоціації ортофосфатної кислоти ($K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$).



📖 Задача 12. Розклад діазометану

При термічному розкладанні діазометану утворюється малостійка діаманітна частинка X_1 , яка не дає сигналів в ЕПР-спектрі. Якщо розкладання проводити у присутності інертного газу, то утворюється ізомерна X_1 частинка X_2 , ЕПР-спектр якої містить один сигнал. Кут АВА в частинці X_1 дорівнює 103° , а той же кут в X_2 складає 136° . Найлегше розрізнити частинки можна за допомогою їхньої реакції з цис-2-бутеном: частинка X_1 дає тільки речовину Y_1 , тоді як X_2 дає суміш Y_1 і Y_2 , які є просторовими ізомерами.

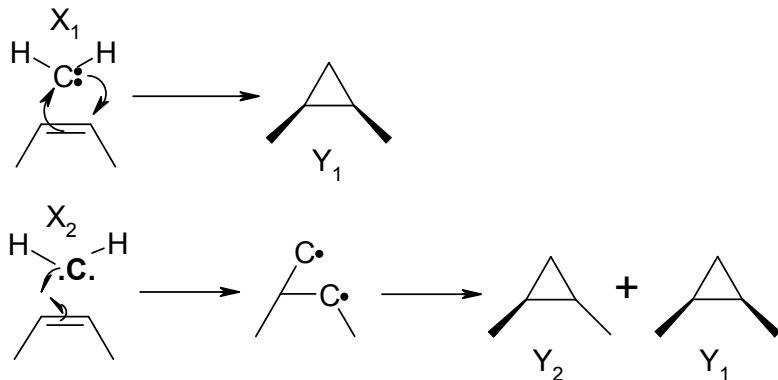
1. Визначте X_1 і X_2 . Поясніть роль інертного газу в одержанні X_2 .
2. Наведіть механізми утворення Y_1 і Y_2 та визначте їх будову. Як пояснити, що з X_1 утворюється тільки Y_1 , а з X_2 – суміш Y_1 і Y_2 ?

Розв'язок

При розкладі діазометану утворюється карбен $:CH_2$, який може існувати в двох станах – синглетному (електрони спарені) та триплетному (електрони неспарені). За даними ЕПР, X_1 – синглетна частинка, а X_2 – триплетна.

При генерації карбенів у присутності інертного газу атоми останнього при зіткненні з триплетними частинками відбирають частину їхньої енергії, внаслідок чого ті переходять у синглетний стан.

Карбен $:CH_2$ в синглетному стані містить два електрони з протилежними спінами. В даному випадку відбувається одночасний перенос двох пар електронів. У разі атаки триплетної частинки на подвійний зв'язок відразу може утворюватися лише один з двох ковалентних зв'язків, при цьому залишаються два неспарені електрони, які не можуть відразу утворювати зв'язок (для цього їм потрібно чекати зіткнення, після якого один з електронів змінить свій спін на протилежний). Але за цей час може відбутися обертання навколо С–С зв'язку бутену, внаслідок чого утворюються обидва ізомери 1,2-диметилциклопропану – цис- і транс-:



📖 Задача 13. Шкільний дослід

Юний хімік вирішив дослідити кінетику взаємодії H_2O_2 з іонами $S_2O_3^{2-}$. Оскільки спочатку він визначив, що в інтервалі рН 4 – 6 швидкість реакції практично не залежить від концентрації іонів H^+ , то дослідження реакції вирішив

провести при $pH = 5$. Досліди з вивчення кінетики цієї реакції юний хімік проводив за методом ізоляції, тобто один із компонентів постійно знаходився у великому надлишку (розчин H_2O_2 мав концентрацію 0,5000 М, а тіосульфату натрію – 1,0000 М). Для експерименту розчин тіосульфату натрію юний хімік розвів рівно у 20 разів, а от розчин H_2O_2 був розведений приблизно в 14 разів (до того ж, Юний хімік забув його відтитрувати). При проведенні кінетичних досліджень Юний хімік одержав такі дані:

№ серії	t, хв.	0	8	16	24	32	40	48	56	64
1	$[S_2O_3]^-$, М	0,020	?	0,0157	?	0,0120	?	0,0103	?	0,0075
2	$[H_2O_2]$, М	?	0,0286	?	0,0172	?	0,0108	?	0,0068	0,0051

1. Наведіть рівняння хімічної реакції, якщо продукт окиснення тіосульфат-іона в цій реакції такий самий, як і в реакції тіосульфат-іона з йодом.
2. Визначте порядки реакції за кожним з реагентів та її загальний порядок, наведіть загальне кінетичне рівняння та визначте константу швидкості реакції.
3. Заповніть пропуски у таблиці.

Розв'язок

1. Рівняння реакції:



2. Оскільки при вивченні кінетики цієї реакції один із компонентів постійно знаходився у великому надлишку, то для кожної серії дослідів кінетичне рівняння має вигляд

$$\frac{dC}{dt} = -k' \cdot C^n,$$

де n – порядок реакції за одним з реагентів, k' – ефективна константа швидкості (добуток істинної константи швидкості на концентрацію реагенту, що знаходиться у великому надлишку, $k' = k \cdot C_0'$, C_0 – початкова (в момент часу $t = 0$) концентрація реагенту).

Залежності $\ln C$ від часу реакції для кожної серії дослідів є лінійними. Реакція має перший порядок за кожним з реагентів, другий загальний порядок. Кінетичне рівняння має вигляд

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{S_2O_3^{2-}}.$$

Для першої серії експериментів ефективне значення константи швидкості $k' = 0,015$ л / (моль · с), з чого легко знайти $k = 0,03$ л / (моль · с).

3. Тепер легко розрахувати концентрації тіосульфат-іона в пропущених точках:

№ серії	t, хв.	0	8	16	24	32	40	48	56	64
1	[S ₂ O ₃] ²⁻ , М	0,020	0,0176	0,0157	0,0138	0,0120	0,0108	0,0103	0,0084	0,0075
2	[H ₂ O ₂], М	0,0362	0,0286	0,0223	0,0172	0,01372	0,0108	0,0085	0,0068	0,0051

11 КЛАС

📖 Задача 1. «...И случай, бог изобретатель...»

Цікаве спостереження зробили у 1928 році хіміки англійського концерну ICI. При виробництві фталіміду з фталевого ангідриду й аміаку в мідному посуді добутий продукт виявився забрудненим речовиною **X**. Ця речовина мала інтенсивне синє забарвлення та сублімувалася при 550°C. Для визначення складу речовини її спалили. Отримали газову суміш, чорний осад та воду (н.у.). Чорний осад відфільтрували, висушили та зважили, його маса виявилася рівною 0,016 г, а газову суміш пропустили крізь надлишок розчину лугу. Після цього в газовій фазі залишився лише один газ, об'єм якого за нормальних умов склав 17,92 мл, а маса розчину збільшилася на 0,2816 г.

1. Напишіть рівняння реакції добування фталіміду.
2. Встановіть будову сполуки **X**.
3. Напишіть рівняння реакції утворення **X**.

Розв'язок

Виходячи зі схеми процесу, чорним осадом міг бути CuO, тобто мідь з мідного посуду вступила в реакцію. Кількість речовини міді, що прореагувала,

$$n(\text{Cu}) = n(\text{CuO}) = 0,016 / 80 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}.$$

Газ, що залишився, – N₂. Кількість речовини нітрогену

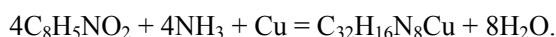
$$n(\text{N}) = 2 \cdot n(\text{N}_2) = 2 \cdot 17,92 / 22400 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Збільшення маси розчину лугу викликане поглинанням CO₂, а кількість речовини карбону $n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0,2816 / 44 = 6,4 \cdot 10^{-3}$ (моль).

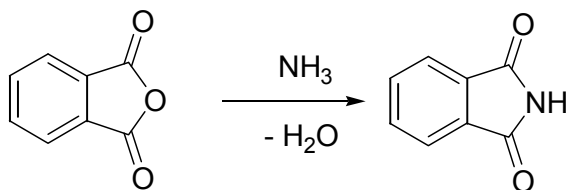
Виходячи з цього, в речовині **X** співвідношення кількостей атомів

$$x(\text{Cu}) : x(\text{N}) : x(\text{C}) = 1 : 8 : 32.$$

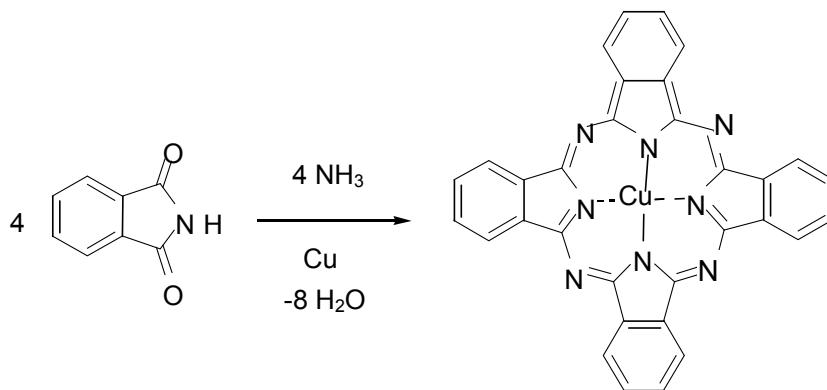
У фталіміді $x(\text{N}) : x(\text{C}) = 1 : 8$, а у сполуці **X** $x(\text{N}) : x(\text{C}) = 1 : 4$. Виходячи з цього, можна припустити, що у присутності міді чотири молекули фталіміду сконденсувалися з чотирма молекулами аміаку і утворився фталоціанід міді (сполука **X**):



Реакція синтезу фталіміду:



Реакція добування фталоціаніду міді:



📖 Задача 2. Амфетамін

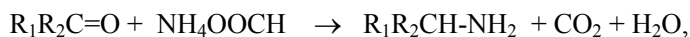
Психостимулятор амфетамін, молекула якого містить один атом нітрогену, можна добути таким методом. Речовину **A** вводять у реакцію з оцтовим ангідридом у присутності натрій ацетату, а отриману речовину **B** гідролізують у присутності кислоти й отримують речовину **C**, що дає три сигнали в ПМР-спектрі з відношенням інтегральних інтенсивностей 5 : 3 : 2. Речовина **C** досить легко реагує з амоній форміатом з утворенням амфетаміну.

Речовину **A** добувають в лабораторії взаємодією ацетофенону з амоній полісульфідом з наступним гідролізом продукту реакції водним розчином етанолу.

1. Наведіть формулу амфетаміну, якщо масова частка нітрогену в ньому становить 10,37 %.
2. Визначте всі речовини та наведіть схеми реакцій.
3. Напишіть механізм перетворення **A** → **B**.

Розв'язок

Молярна маса амфетаміну $M(\text{амфетамін}) = 135 \text{ г/моль}$. Амфетамін синтезують з **C** за реакцією Лейкарта, з чого випливає, що **C** – кетон:

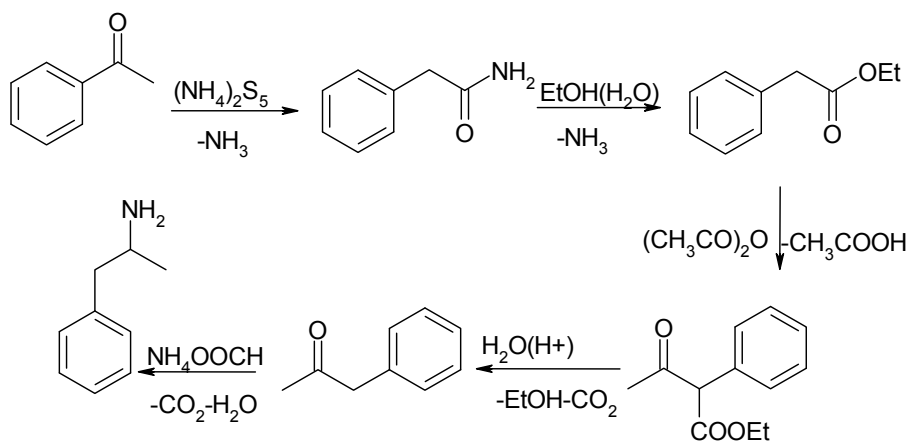


$$M(\text{C}) = 134 \text{ г/моль}.$$

Зі спектра ПМР видно, що **C** містить феніл, тоді **C** – PhCOCH₂CH₃ або PhCH₂COCH₃. В даному випадку більш імовірна друга структура, оскільки при перетворенні **A** → **B** відбувалася реакція Перкіна (приєднання фрагмента –COCH₃). Тобто **C** – PhCH₂COCH₃, формула амфетаміну – PhCH₂CH(NH₂)CH₃.

При взаємодії ацетофенону з амоній полісульфідом утворюється амід фенілоцтової кислоти, гідроліз якого розчином етилового спирту веде до утворення PhCH₂COOEt. Тоді **B** – PhCH(COOEt)COCH₃.

Схема перетворень:



📖 Задача 3. Хто ж цей X?

Речовина **X** – перший представник гомологічного ряду вуглеводнів. Її вдалося виділити в чистому вигляді лише в 1972 році. В 1965 році група дослідників здійснила синтез речовини **Y**, довівши принципову можливість існування **X** у складі **Y**. При взаємодії цис-3,4-дихлороциклобутену з надлишком золотаво-жовтої речовини **A** (під час реакції карбоновий кістяк циклобутену не змінюється) утворюється **Y** у вигляді жовтих кристалів, розчинних у пентані. При спалюванні в кисні наважки **Y** масою 2,88 г отримано 4,62 г вуглекислого газу, 0,54 г води і 1,20 г червоно-коричневого оксиду **B**. При відновленні останнього воднем утворюється 0,84 г простої речовини **C**. Таку ж масу **C** можна одержати при повному термічному розкладі у вакуумі 2,73 г речовини **A**.

1. Визначте речовини **A** – **Y**. Напишіть рівняння хімічних реакцій.
2. Наведіть структурну формулу **Y**.
3. Як називається цей гомологічний ряд?
4. Наведіть формули і методи добування двох наступних представників цього ряду.
5. Що зміниться, якщо замість **A** використовувати цинк?
6. Як можна «зафіксувати» **X** для вивчення його спектральних властивостей при кімнатній температурі?

Розв'язок

При відновленні оксиду **B** утворюється проста речовина. Кількість речовини оксигену в її складі складає $\frac{1,20 \text{ г} - 0,84 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0,0225 \text{ моль}$.

$$\text{Молярна маса еквівалентів } C \text{ } M_e(C) = \frac{0,84}{0,0225 \cdot 2} = 18,67 \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Ступінь окиснення	$M(\text{Me}), \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$	Можливий елемент
1	18,67	–
2	37,34	–
3	56,01	Fe
4	74,68	As
5	93,35	–
6	112,02	Cd

Кадмій і арсен не виявляють ступенів окиснення 4 і 6. Отже, **C** – Fe, **B** – Fe₂O₃. Встановимо формулу **Y**:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 4,62 \text{ г} / 44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,105 \text{ моль},$$

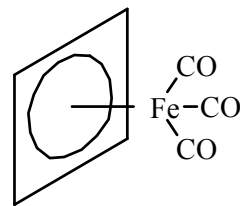
$$n(\text{H}) = (0,54 \text{ г} \cdot 2) / 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,06 \text{ моль},$$

$$n(\text{Fe}) = 0,84 \text{ г} / 56 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,015 \text{ моль}.$$

Сума мас елементів менша маси вихідної наважки. Отже, до складу **Y** входить оксиген. Маса $m(\text{O}) = 2,88 \text{ г} - (0,105 \cdot 12 + 0,06 + 0,015 \cdot 56) = 0,72 \text{ г}$; кількість речовини $n(\text{O}) = 0,045 \text{ моль}$. Брутто-формула **Y** C₇H₄O₃Fe.

Зважаючи на те, що карбоновий кістяк циклобутену не змінювався, формулу можна переписати у вигляді C₄H₄FeC₃O₃ або C₄H₄Fe(CO)₃. Це – циклобутадієн-карбонільний комплекс феруму або трикарбоніл(η⁴-циклобутадієн)ферум. Отже, **X** – циклобутадієн.

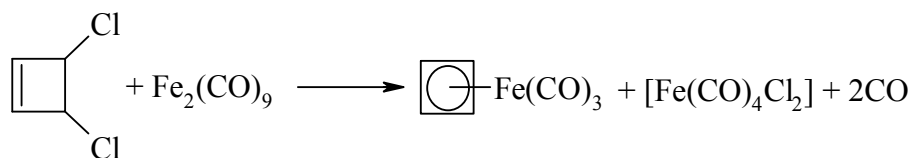
[Fe(CO)₃(η-C₄H₄)], на відміну від вільного ліганду, стабільна речовина. Його структурна формула



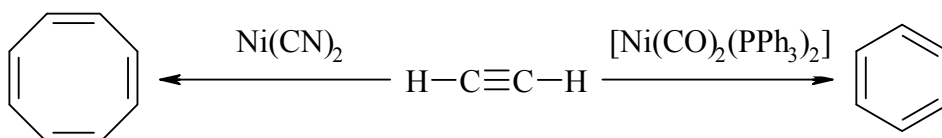
Очевидно, **A** – ферум карбоніл. Його молярна маса

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2,73 \cdot 56 \cdot n}{0,84} = 182 \cdot n \text{ (г} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)},$$

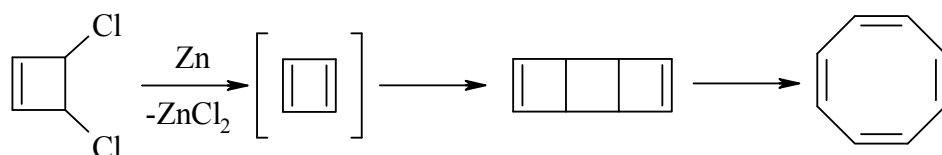
де n – число атомів феруму в **A**. При $n = 2$ формула **A** – Fe₂(CO)₉.



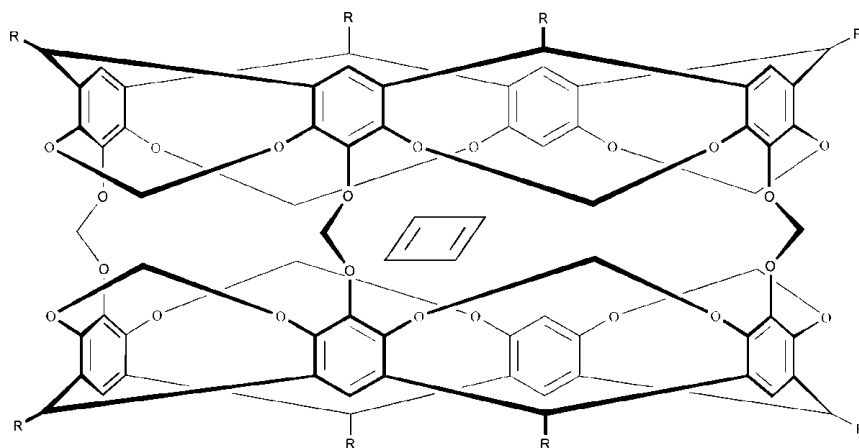
Гомологічний ряд, родоначальником якого є циклобутадієн, – аннулени $(\text{CH})_{2n}$. Два наступні гомологи – бензол і циклооктатетраєн – можна добути з ацетилену за такими реакціями:



При використанні в якості дегалогенуючого агента цинку і за відсутності зв'язуючих агентів циклобутадієн, що виділяється, вступає в реакцію дієнового синтезу з утворенням димеру:



Димеризація циклобутадієну відбувається при температурах вище 8 К. У 1991 році вдалося здійснити синтез циклобутадієну, ув'язненого в порожнині карцеранду:

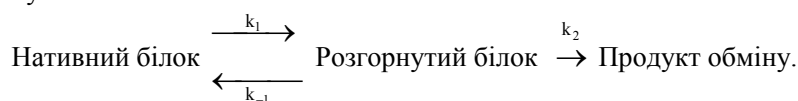


Стінки молекулярної порожнини молекули-хазяїна хімічно інертні, інші молекули не можуть проникнути усередину, молекула циклобутадієну ізольована і не може вступати в реакції, що дозволило виміряти його ^1H -ЯМР спектр.

📖 Задача 4. Ферментативні реакції

Хімотрипсин – фермент класу гідролаз, що каталізує гідроліз пептидних зв'язків, віддалених від кінців пептидного ланцюга. З найбільшою швидкістю каталізується гідроліз зв'язків, утворених карбоксильними групами гідрофобних амінокислот. Гідролізу піддаються також складні ефіри (естери) та амід, утворені цими амінокислотами. Зв'язування субстрату в активному центрі ферменту забезпечується гідрофобною порожниною, що має розміри $1,0 \times 0,5 \times 0,4$ нм, оптимальні для зв'язування бокових ланцюгів залишків гідрофобних амінокислот (триптофан, фенілаланін тощо). Хімотрипсин синтезується в підшлунковій залозі у формі неактивного проферменту хімотрипсинугену. Секретуються дві форми, які відрізняються за амінокислотним складом; краще вивчено α -форму.

Частина А. Про деякі властивості проферменту дізнаються на підставі вивчення кінетики обмінних реакцій. Наприклад, ізотоп протію (^1H) α -хімотрипсинугену може обмінюватися на тритій (ізотоп ^3H) після оборотного розгортання молекули білка:



Температурні залежності констант швидкостей стадій цієї реакції наведено в таблиці.

$t, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$k_{-1} \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$
25	0,0398	2,5	1,5
30	0,631	8,0	2,6
35	6,31	16,0	5,1
40	44,6	20,0	8,8

1. Запишіть рівняння швидкості цієї реакції.
2. Проаналізуйте співвідношення констант швидкості стадій та обґрунтуйте можливість застосування в даному випадку наближення квазістаціонарності; запишіть рівняння для стаціонарної концентрації проміжної речовини.
3. Зв'яжіть швидкість реакції з початковою концентрацією нативного білка.
4. Розрахуйте значення ефективної енергії активації реакції.

Частина Б. α -Хімотрипсин каталізує, зокрема, реакцію гідролізу метилового етеру N-ацетіл-L-валіну. В таблиці наведено залежність початкової швидкості цієї ферментативної реакції від концентрації субстрату при початковій концентрації ферменту $[\text{E}]_0 = 3,8 \cdot 10^{-5}$ М.

$[\text{S}]_0, \text{M}$	$v_0 \cdot 10^6, \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$	$[\text{S}]_0, \text{M}$	$v_0 \cdot 10^6, \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$
0,200	4,57	0,071	2,97
0,124	3,83	0,071	2,93
0,124	3,84	0,060	2,67
0,091	3,33	0,060	2,74
0,091	3,31		

Найпростіша схема опису кінетики ферментативних реакцій має вигляд:



На ранніх стадіях витратою субстрату (знаходиться у великому надлишку) можна знехтувати. Швидкість реакції описує рівняння Михаеліса–Ментен.

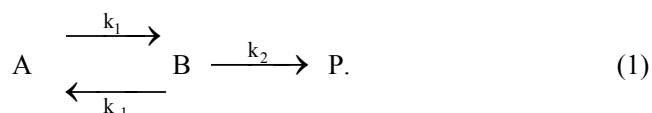
5. Запишіть рівняння Михаеліса–Ментен для вказаної вище схеми.

6. Графічним методом визначте значення каталітичних параметрів $k_{кат}$ і $K_{т(каж)}$ для вказаної реакції.

Розв'язок

Частина А

Запишемо рівняння реакції у вигляді



З цього рівняння випливає, що загальна швидкість реакції визначається виразом

$$v = k_2 [B]. \quad (2)$$

З таблиці видно, що $k_{-1} > k_1$ та $k_2 > k_1$, тобто реакційна здатність **В** є високою. Це дозволяє використовувати для концентрації **В** наближення квазістаціонарності:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - (k_{-1} + k_2) \cdot [B] = 0. \quad (3)$$

Звідси знаходимо стаціонарну концентрацію речовини **В**:

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [A]}{k_{-1} + k_2}. \quad (4)$$

З рівняння матеріального балансу

$$[A]_0 = [A] + [B] \quad (5)$$

впливає співвідношення

$$[A] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2} \times [A]_0. \quad (6)$$

З (2), (4) і (6) знаходимо:

$$v = k_{эф} [A]_0, \quad (7)$$

де

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}. \quad (8)$$

Далі слід підставити дані таблиці для кожного значення температури і побудувати залежність $\ln k_{\text{эф}}$ від $(1/T)$. За графіком знаходимо ефективну енергію активації $E = 81,5$ ккал / моль (340 кДж/моль).

Частина Б

5. Рівняння Михаеліса–Ментен має вигляд:

$$v = \frac{k_{\text{кат}} \cdot [E]_0 \cdot [S]_0}{K_m + [S]_0}. \quad (9)$$

Для зворотних величин:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \frac{1}{[S]_0}, \quad (10)$$

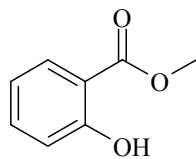
де $V_m = k_{\text{кат}} \cdot [E]_0$; ця величина має розмірність швидкості, її часто називають максимальною швидкістю реакції.

6. Будуємо графік залежності $1/v$ від $1/[S]_0$. Цей графік перетинає вісь абсцис у точці $(-1/K_m)$, а вісь ординат – у точці $1/V_m$, звідки розраховуємо каталітичну константу.

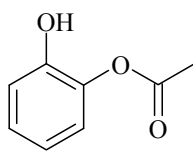
$$V_m = 6,58 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}; \quad k_{\text{кат}} = 0,173 \text{ с}^{-1}; \quad K_m = 8,77 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

📖 Задача 5. ПМР

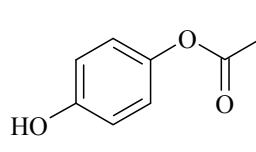
Зіставте структури 1-4 з наведеними нижче ПМР-спектрами А-Г (в $\text{DMSO-}d_6$, 300 МГц, залишкові сигнали розчинника не наведені).



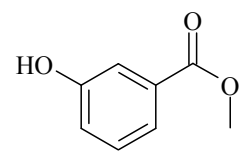
1



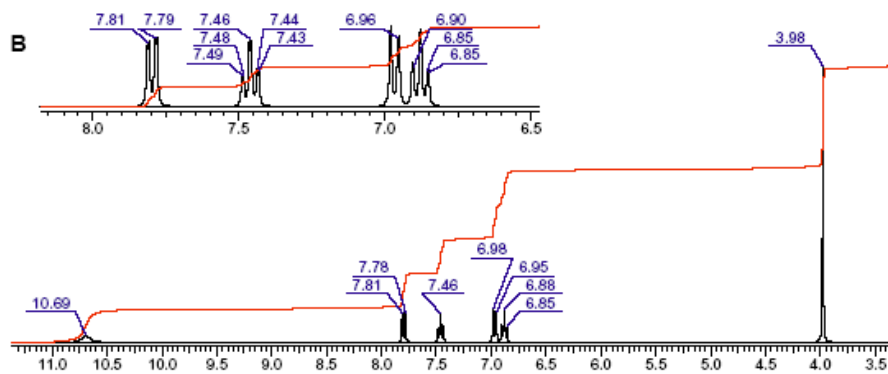
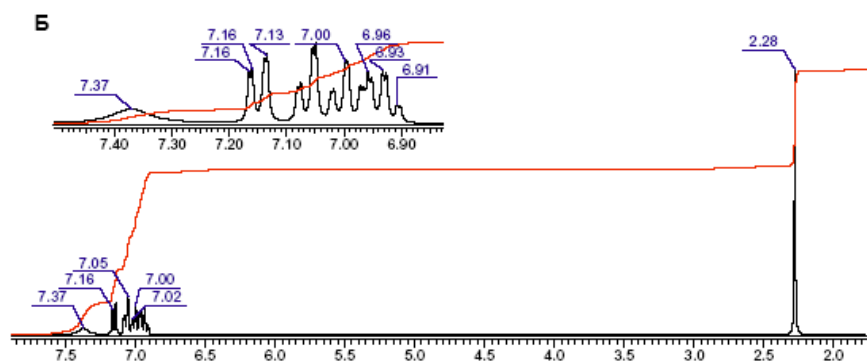
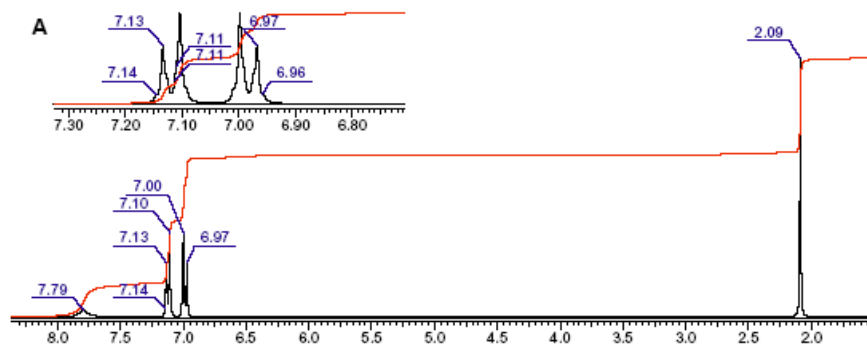
2

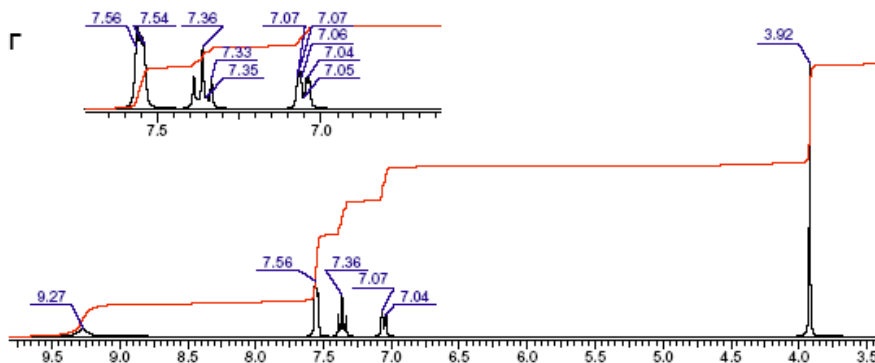


3



4





Відповідь

Спектр	Структура
А	3
Б	2
В	1
Г	4

Задача 6. Гальванічний елемент

Гальванічний елемент складається з нікелевого та мідного електродів, занурених у розчин з концентрацією $c(\text{NiSO}_4) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, підкислений H_2SO_4 до рН 5, при 25°C .

1. Запишіть рівняння напівреакцій, що відбуваються на електродах, та рівняння сумарної реакції.

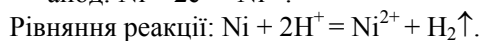
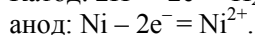
2. Розрахуйте ЕРС елемента. Чи буде змінюватися ЕРС в процесі роботи елемента? Якщо «так», то як? Поясніть відповідь.

3. Запишіть рівняння напівреакцій, що відбуваються на електродах при заміні електроліту на лужний розчин з рН 9 та рівняння сумарної реакції. Розрахуйте ЕРС такого елемента.

Довідкові дані: $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250$ В, добуток розчинності $K_{\text{S}0}[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 10^{-15}$.

При розрахунках прийміть, що всі коефіцієнти активності дорівнюють 1.

Розв'язок



2. Для процесу відновлення іонів водню:

$$E_1 = E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln c(\text{H}^+) = 0 + \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \cdot (-11,51) = -0,296 \text{ (В)}.$$

Для процесу відновлення іонів нікелю:

$$E_2 = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \times \ln c(\text{Ni}^{2+}) = -0,250 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \cdot (-6,908) = -0,339 \text{ (В)}.$$

Тоді ЕРС елемента $\Delta E = E_1 - E_2 = 0,043 \text{ В}$.

Оскільки іони H^+ в реакції витрачаються, а концентрація катіонів Ni^{2+} в розчині зростає, при розряді елемента E_1 буде алгебраїчно зменшуватися, а E_2 – збільшуватися, ЕРС швидко падатиме.

3. Катод: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$,

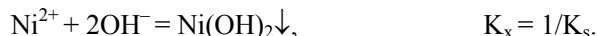
анод: $\text{Ni} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$.

Рівняння реакції: $\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\uparrow$.

Для напівреакції відновлення іонів гідрогену використовуємо напівреакцію на катоді з п. 1:

$$E_1 = E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln c(\text{H}^+) = 0 + \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \cdot (-9) = -0,231 \text{ (В)}.$$

Анодний процес комбінуюмо з напівреакції з п. 1 розв'язку та реакції осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



Виходячи зі співвідношення $n \cdot F \cdot E_x = R \cdot T \cdot \ln K_x$, одержуємо ($n = 2$):

$$E_x = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{1}{K_s} = \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \cdot 34,54 = 0,443.$$

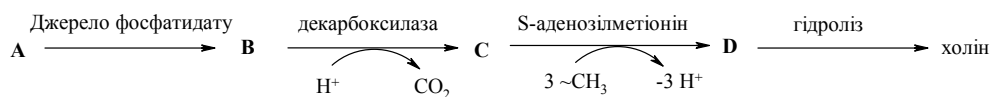
Тоді для процесу відновлення ($\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$):

$$E_2 = -E_x + E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln c^2(\text{OH}^-) = -0,443 - 0,250 - \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \cdot (-23,03) = -0,397 \text{ (В)}.$$

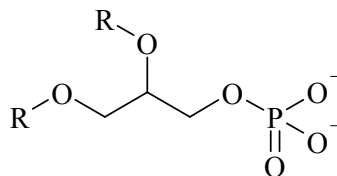
ЕРС елемента: $\Delta E = E_1 - E_2 = 0,166 \text{ В}$.

📖 Задача 7. Холін

Холін є важливим біорегулятором в організмі людини. Він бере участь у цілій низці біохімічних процесів і відіграє в них достатньо вагому роль. Нижче наведено повну схему біосинтезу холіну з природної амінокислоти **A**.



B, C, D відносяться до класу фосфоліпідів і відіграють важливу роль у клітинних мембранах. До їх складу входить фрагмент фосфатиду, структура якого наведена нижче:



R – залишок жирної кислоти

Холін, завдяки цінним фармакологічним властивостям, знайшов широке використання в медицині. Це призвело до розробки декількох синтетичних методів добування холіну. Один з них виходить з етиленоксиду, на який діють триметиламіном з наступною обробкою розчином хлоридної кислоти (холін синтезується у вигляді хлориду).

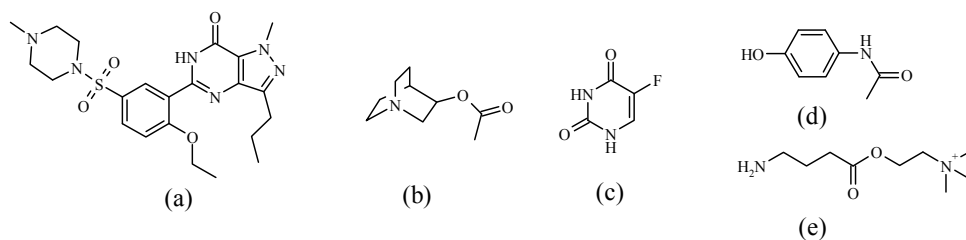
1. Зобразьте структурні формули всіх невідомих сполук.
2. Напишіть рівняння реакції синтетичного добування холіну.

Холін в організмі є джерелом для синтезу його ацетильної похідної – ацетилхоліну, функція якого в організмі пов'язана з передачею нервового імпульсу між нервовими клітинами.

3. Запишіть формулу ацетилхоліну. Запропонуйте метод його добування з холіну.

Після з'ясування ролі ацетилхоліну в нейротрансмісії було розроблено багато медичних препаратів з дією на нервову систему, механізм дії яких полягав у конкуруванні з ацетилхоліном при зв'язуванні з рецепторами нервових клітин. При дизайні таких медичних препаратів учені досліджували так звані аналоги холіну, тобто сполуки, будова яких тією чи іншою мірою подібна до будови холіну.

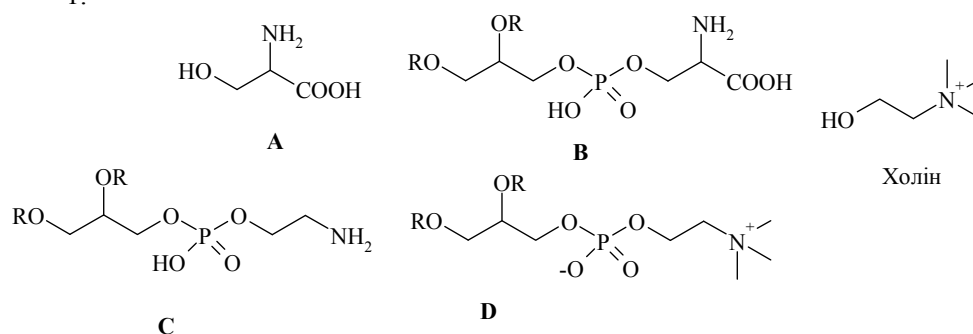
4. Серед наведених нижче структур вкажіть такі, від яких можна чекати вищезазначеної дії на нервову систему. Поясніть свій вибір.



5. Наведіть ще один приклад біосинтезу біорегулятора з природної амінокислоти.

Розв'язок

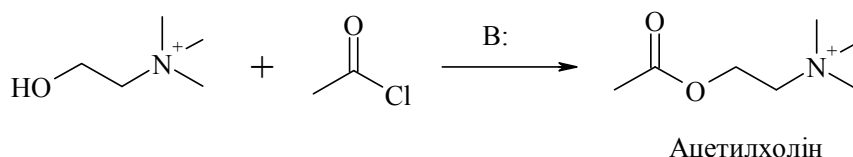
1.



2.

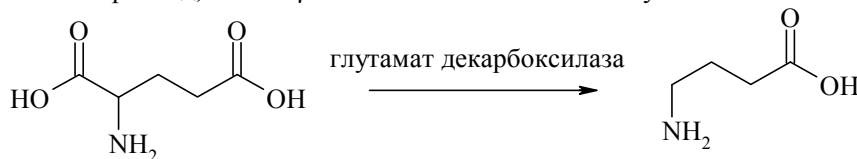


3.



4. (b) та (e) містять, як і ацетилхолін, фрагмент N, N-дизаміщеного-O-ацетилетаноламіну.

5. Наприклад, синтез γ -аміномасляної кислоти з глутамінової кислоти:



📖 Задача 8. XPS-спектроскопія

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (англ. XPS) є фізичним методом аналізу твердих тіл, який ґрунтується на вибиванні електронів із внутрішніх (завершених) електронних рівнів. Вивчення енергетичного спектра вибитих електронів дозволяє не лише проводити якісний аналіз, а й навіть оцінювати ступені окиснення знайдених елементів. У таблиці наведені енергії відриву 1s і 2s електронів (E) і потенціали іонізації атомів (I) (всі в eV).

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E(1s)	1079	1311	1567	1844	2148	2476	2829	3206
E(2s)	71	97	126	154	191	232	277	326
I	5,14	7,65	5,99	8,15	10,49	10,36	12,97	15,76

Додаткові дані:

Для атомів гідрогена $I = 13,60$ еВ; для атомів гелію $I = 24,59$ еВ.

Характерний робочий діапазон XPS – від 0,1 до 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10}$ м).

Довжина хвилі λ (нм) і енергія кванта E (еВ) пов'язані рівнянням:
 $\lambda \cdot E = 1239,85$.

1. Залежність $E(1s)$ від атомного номера елемента Z наближено описує формула $E \approx Z^n$ (n – ціле число). Визначте значення n . Поясніть його з теоретичної точки зору.

2. Який енергетичний рівень атомів, $1s$ чи $2s$, використовується в XPS-аналізі?

3. Чи дозволяє метод XPS «побачити» гідроген та гелій? Відповідь обґрунтуйте.

4. Поясніть, чому $E(1s)$ та $E(2s)$ в періоді монотонно зростають, тоді як i змінюється немонотонно.

Розв'язок

1. Має місце квадратична залежність. Це можна зрозуміти, побачивши, що перша різниця енергій зростає лінійно (друга різниця практично стала), що і має спостерігатися для квадратичної залежності: $(Z + 1)^2 - Z^2 = 2 \cdot Z + 1$. Графічний метод (побудова графіка в координатах $\ln E - \ln Z$) дає більше значення $n = 2,21$, оскільки запропоновано наближену формулу. Для воденьподібного атома енергії атомних орбіталей пропорційні Z^2 / n^2 , де Z – заряд ядра, n – головне квантове число.

2. $1s$, нижня межа робочого діапазону приблизно 120 еВ.

3. Ні, як і будь-який метод аналізу, що використовує рентгенівські промені.

4. Для I змінюється оболонка, з якої йде іонізація. Для внутрішніх оболонок більшу роль відіграє тяжіння ядра, і лише невелику – ефект екранування ядра зовнішніми електронами.

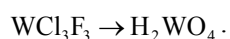
📖 Задача 9. Просторова будова**Частина А**

1. Зобразьте просторову будову всіх можливих ізомерів такого складу:

- а) PCl_3F_2 та PClF_4 ;
 б) WCl_2F_4 та WCl_3F_3 .

2. Вкажіть стан гібридизації орбіталей центральних атомів.

3. Складіть рівняння наступних хімічних перетворень:

**Частина Б**

Для кожного з комплексів

- а) $[\text{PtBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]^-$ (плоский квадрат),
 б) $[\text{CoBrCl}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\text{en} = \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$),
 в) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (плоский квадрат)

дайте відповіді на такі питання.

4. Які ступені окиснення мають метали?

5. Зобразьте структури **ВСІХ** можливих ізомерів.

6. Вкажіть, які з цих ізомерів є оптично активними.

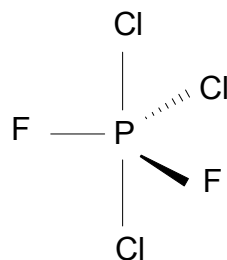
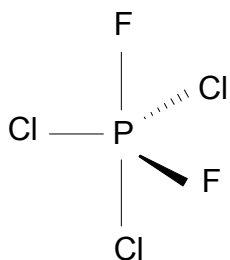
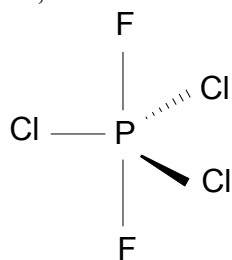
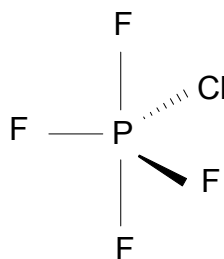
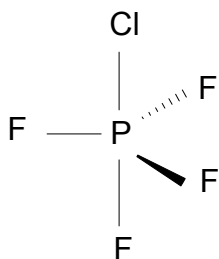
Частина В

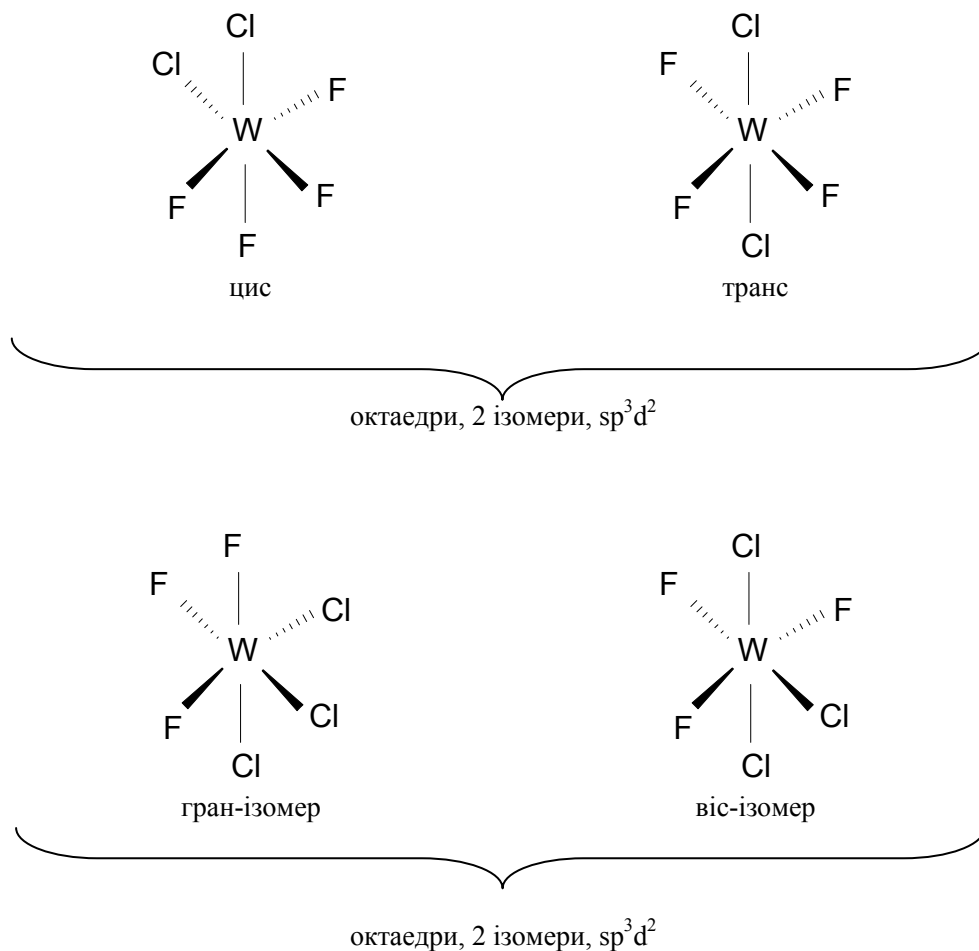
Розгляньте такі октаедричні комплексні йони:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
 - $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
 - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
 - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
 - $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- У якого з йонів – б) чи в) – значення Δ_o більше? Відповідь поясніть.
 - У якого з йонів – в) або г) – значення Δ_o більше? Відповідь поясніть.
 - У якого з йонів – г) або д) – значення Δ_o більше? Відповідь поясніть.
 - Який з комплексів а) – д) має найменшу кількість неспарених електронів?
- Відповідь поясніть.

Розв'язок

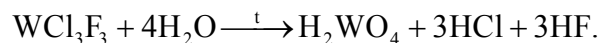
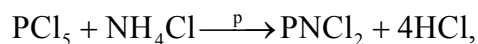
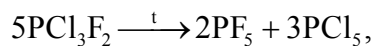
1, 2.

тригональна біпіраміда, 3 ізомери, sp^3d тригональна біпіраміда, 2 ізомери, sp^3d



«Гран» означає, що всі три атоми Cl (або F) утворюють одну з граней октаедра, «віс» означає, що всі три атоми Cl (або F) лежать в одній площині з центральним атомом.

3. Рівняння реакцій:



4. Pt^{+2} , Co^{+3} , Pt^{+2} .

5, 6. а, в) Два ізомери (*E*, *Z*); б) 6 ізомерів, з яких дві пари оптичних антиподів.

7. Катіон металу з більшим зарядом має менший радіус і утворює коротший зв'язок метал-оксиген, отже, атомні орбіталі катіона металу сильніше збуджуються, розщеплення більше.

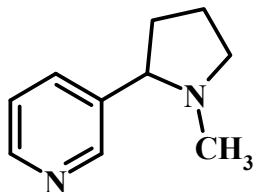
8. Ціанід-аніон є лігандом сильного поля, розщеплення більше.

9. У випадку феруму розщеплення трохи більше: його радіус трохи менший, (див. п. 7).

10. Фероціанідний комплекс має один неспарений електрон ($3d^5$ у сильному полі).

📖 Задача 10. Токсичний алкалоїд

Серед 12 алкалоїдів тютюну головним є надзвичайно токсичний нікотин (X):



Частина А

Для людини смертельна доза нікотину дорівнює 50 мг. На пачці сигарет вказано: «Вміст нікотину в одній сигареті 0,5 мг».

1. Скільки пачок (по 20 сигарет у кожній) містять смертельну для людини кількість нікотину?

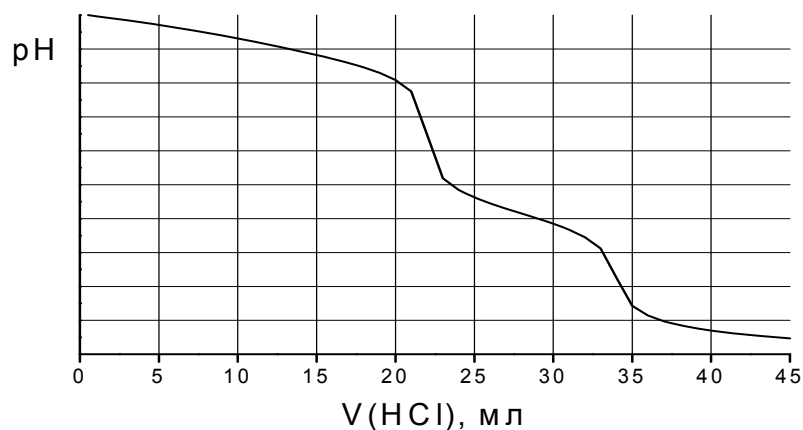
Атоми нітрогену в молекулі нікотину здатні протонуватися. Для реакцій у водному розчині ступінчасті константи протонізації дорівнюють:

$$K_{H1}(X + H^+ = XH^+) = 7,08 \cdot 10^{10}, \quad K_{H2}(XH^+ + H^+ = XH_2^{2+}) = 1,41 \cdot 10^6.$$

2. До якого з атомів нітрогену – піридинового чи пірролідинового – на першій стадії протонування молекули нікотину переважно приєднуються іони H^+ ? Позначте цей атом стрілочкою у формулі. Поясніть свій вибір.

Частина Б

На рисунку наведено криву рН-метричного титрування 0,0200 М розчином HCl 20,0 мл водного розчину, що містив нікотин та NaOH.



3. Визначте молярні концентрації нікотину та NaOH у вихідному розчині.
4. Розрахуйте рН розчинів після додавання таких об'ємів розчину титранту:
а) 5 мл; б) 17 мл; в) 22 мл; г) 29 мл; д) 42 мл.
5. Вкажіть хімічну форму нікотину (X, XH^+ або XH_2^{2+}), що переважає в розчині після додавання таких об'ємів розчину титранту:
а) 10 мл; б) 20 мл; в) 30 мл; г) 40 мл.

Відповіді

1. 5 пачок.
2. Переважно протонується більш основний пірролідиновий атом нітрогену.
3. $c^0(\text{X}) = 0,012 \text{ M}$, $c^0(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ M}$.
4. а) рН = 11,71 (5 мл); б) рН = 10,59 (17 мл); в) рН = 8,47 (22 мл);
г) рН = 6,00 (29 мл); д) рН = 2,59 (42 мл).
5. а) X (рН 11,3); б) XH^+ (рН 10,1); в) XH_2^{2+} (рН 5,8); г) XH_2^{2+} (рН 2,7).

44 ВСЕУКРАЇНСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ (ЗАПОРІЖЖЯ, 2007 рік)

8 КЛАС

📖 Задача 1. Як їх називають?

Тривалий час такого поняття, як хімічна номенклатура, не існувало, використовували тривіальні назви речовин. Деякі з цих назв досить широко вживаються і в наш час. Наприклад, ми часто зустрічаємо такі назви оксидів: *сурик, палена магнезія, глет, залізна окалина, білий миш'як, газ-веселун (рос. – веселящий газ)*.

1. Запишіть формули даних оксидів.

2. Запропонуйте по одному способу добування даних оксидів. Вкажіть їхні агрегатні стани за нормальних умов.

Деякі речовини широко використовуються людьми, і у побуті замість іноді незручних номенклатурних назв ми користуємось тривіальними назвами.

3. Які тривіальні назви мають такі речовини: AgNO_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, K_2CO_3 , CaCO_3 , Hg_2Cl_2 , HgS ?

Розв'язок

1. Сурик – Pb_3O_4 , палена магнезія – MgO , глет – PbO , залізна окалина – Fe_3O_4 , білий арсен – As_2O_3 , газ-веселун – N_2O .

2. $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 + 6\text{NO}_2 + \text{O}_2$,

$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$,

$\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$,

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$,

$4\text{As} + 3\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3$,

$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

3. AgNO_3 – ляпіс, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – жовта кров'яна сіль, K_2CO_3 – поташ, CaCO_3 – кальцит, вапняк, Hg_2Cl_2 – каломель, HgS – кіновар.

📖 Задача 2. Енергетика

На початку XXI століття людство все гостріше відчуває обмеженість світових запасів енергоресурсів. Широко відомо, що одними з основних видів паливних енергоресурсів є природний газ (що в основному складається з метану, CH_4) та кам'яне вугілля. При згорянні обох цих видів пального утворюється вуглекислий газ (у випадку природного газу – ще й вода).

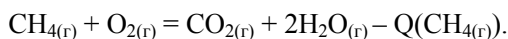
1. Встановіть, скільки теплоти можна одержати при згорянні 1 кг кам'яного вугілля та 1 м^3 природного газу. Теплота утворення з простих речовин: $Q(\text{CH}_{4(\text{r})}) = 76 \text{ кДж/моль}$; $Q(\text{CO}_{2(\text{r})}) = 393,5 \text{ кДж/моль}$; $Q(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) = 286 \text{ кДж/моль}$.

2. За рік населення України споживає приблизно 28 млн тонн кам'яного вугілля та 11 млрд м^3 природного газу. Скільки теплоти (у кДж) та електроенергії (у кВт·год) можна одержати з цієї кількості пального? Врахуйте, що коефіцієнт корисної дії теплових електростанцій в Україні складає 30%.

3. Загальна потужність гідроелектростанцій України складає 4700 мегаВт. Скільки млрд м^3 природного газу економить держава за рахунок використання енергії руху води (врахуйте, що на практиці реалізується лише третина виробничої потужності усіх ГЕС)?

Розв'язок

1. Рівняння реакції згоряння метану:



$$\begin{aligned} Q(\text{CH}_{4(\text{r})}) &= Q(\text{CO}_{2(\text{r})}) + 2 \cdot Q(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) - Q(\text{CH}_{4(\text{r})}) = \\ &= 393,5 + 2 \cdot 286 - 76 = 889,5 \text{ (кДж/моль)}, \end{aligned}$$

$$Q_{\text{газ}} = Q_{\text{зг}} \cdot n(\text{CH}_4) = Q_{\text{зг}} \cdot V(\text{CH}_4) / V_{\text{м}} = 889,5 \cdot 1000 / 22,4 = 39700 \text{ (кДж/м}^3\text{)}.$$

Рівняння реакції згоряння вугілля:



$$Q_{\text{зг}}(\text{C}_{(\text{тв})}) = Q(\text{CO}_{2(\text{r})}) = 393,5 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_{\text{вуг}} = Q_{\text{зг}} \cdot n(\text{C}) = Q_{\text{зг}} \cdot m(\text{C}) / M(\text{C}) = 393,5 \cdot 1000 / 12 = 32800 \text{ (кДж/кг)}.$$

$$2. \quad Q = Q_{\text{газ}} \cdot V_{\text{газ}} + Q_{\text{вуг}} \cdot m_{\text{вуг}} = 39700 \cdot 11 \cdot 10^9 + 32800 \cdot 28 \cdot 10^9 = 1,36 \cdot 10^{15} \text{ (кДж)},$$

$$E = Q \cdot \eta = 1,36 \cdot 10^{15} \cdot 0,3 = 4,08 \cdot 10^{14} \text{ (кДж)},$$

$$E = 4,08 \cdot 10^{14} / 3600 = 1,13 \cdot 10^{11} \text{ кВт·год (1 кВт·год = 1 кДж/с} \cdot 3600 \text{ с} = 3600 \text{ кДж)}.$$

3. У році $365 \cdot 24 = 8760$ годин. Щорічне виробництво електроенергії на ГЕС становить $4700 \cdot 10^3 \cdot 8760 / 3 = 1,37 \cdot 10^{10}$ (кВт·год). Щоб отримати таку кількість електроенергії, ГЕС необхідно витратити $1,37 \cdot 10^{10} \cdot 3600 / 0,3 = 1,64 \cdot 10^{14}$ (кДж) теплоти. Цю кількість теплоти можна одержати, спаливши $1,64 \cdot 10^{14} / 39700 = 4,1 \cdot 10^9$ (м^3), або 4,1 млрд м^3 газу.

📖 Задача 3. Невідомі гази

Є чотири посудини з газами: неоном, карбон (II) оксидом та двома невідомими двоатомними газами. При їхньому змішуванні утворюється газова суміш з густиною за гелієм 5.

Визначте невідомі гази, якщо кожна з чотирьох посудин містила однакову кількість атомів.

Розв'язок

Кожна посудина містила x атомів, тоді кількість молекул у суміші: $x/2$ CO (оскільки молекула містить два атоми), Ne – x , два невідомі гази по $(x/2)$.

Визначимо об'ємні частки (φ) газів у суміші:

$$\frac{x}{2} + x + \frac{x}{2} + \frac{x}{2} = 1,$$

звідки $x = 0,3$, $\frac{x}{2} = 0,2$, $\varphi(\text{CO}) = \varphi(\text{A}) = \varphi(\text{B}) = 0,2$, $\varphi(\text{Ne}) = 0,4$.

A, **B** – невідомі гази, нехай $M(\text{A}) = a$ г/моль, а $M(\text{B}) = b$ г/моль.

Середня молярна маса суміші

$$M_{\text{сум.}} = \sum_i \varphi_i \cdot M_i,$$

$$M_{\text{сум.}} = 4 \cdot D_{\text{He}} = 4 \cdot 4,25 = 17 \text{ г/моль.}$$

Отже, $\varphi_{\text{CO}} \cdot M_{\text{CO}} + \varphi_{\text{Ne}} \cdot M_{\text{Ne}} + \varphi_{\text{A}} \cdot M_{\text{A}} + \varphi_{\text{B}} \cdot M_{\text{B}} = 17$ г/моль.

Один з газів повинен мати молярну масу, меншу за 17 г/моль, оскільки M_{CO} та M_{Ne} більше 17 г/моль. Цим газом може бути лише H_2 . Визначимо інший газ:

$$0,2 \cdot 28 + 0,4 \cdot 20 + 0,2 \cdot 2 + 0,2 \cdot b = 20$$

$$b = 30 \text{ (г/моль), тобто B – це NO.}$$

Відповідь: H_2 та NO .

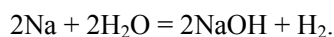
📖 Задача 4. Хімія вдома

Юний хімік дуже хотів застосувати свої знання вдома. Одного разу батько сказав йому, що в моторне мастило їхнього автомобіля, мабуть, потрапила вода. Оскільки моторне мастило складається із суміші вуглеводнів, Юний хімік дуже швидко зробив аналіз і знайшов, скільки води в нього потрапило.

Запропонуйте два принципово різні методи визначення масової частки води в моторному мастилі і напишіть рівняння хімічних реакцій.

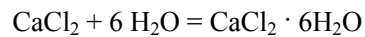
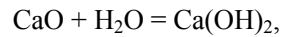
Розв'язок

Юний хімік додав до наважки мастила (m) невелику кількість металічного натрію і визначив об'єм водню, що виділився внаслідок реакції:



Об'єм водню, що виділився, він ретельно виміряв, привів до нормальних умов (V) і, знаючи об'єм водню, обчислив кількість води у мастилі. Масову частку води можна розрахувати за формулою $w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \cdot 2 \cdot V / 22,4}{m} \cdot 100\%$.

Можна додати до певної наважки мастила точну кількість хлориду кальцію або оксиду кальцію (m_0). Ретельно перебавити речовини з мастилом. Відфільтрувати одержаний продукт взаємодії, промити його бензином, що не містить води, і зважити (m_k). Збільшення маси пояснюється приєднанням води:



Масова частка води у мастилі дорівнює:

$$w = \frac{m_k - m_0}{m_0} \cdot 100\%.$$

Звичайно, що в цьому випадку треба дуже ретельно відмити все мастило і не допустити взаємодії речовини з вологою повітря.

Задача 5. Перевір себе

Вкажіть правильні відповіді.

1. Виберіть хімічне явище:

- а) червоніння плодів восени,
- б) розчинення цукру в воді,
- в) плавлення свинцю,
- г) випаровування сухого льоду.

2. Розділити суміш річкового піску й кухонної солі можна:

- а) за допомогою магніту,
- б) нагріваючи суміш,
- в) додавши воду і профільтрувавши розчин,
- г) за допомогою електролізу.

3. Виберіть формулу простої речовини:

- а) K_2O ,
- б) N_2 ,
- в) CuSO_4 ,
- г) H_2S .

4. Запис 5H_2 означає:

- а) 5 атомів гідрогену,
- б) 10 атомів гідрогену,
- в) 5 молекул,
- г) 5 молекул водню.

5. Масова частка (%) цинку в оксиді цинку ZnO дорівнює:

- а) 50,
- б) 20,
- в) 10,
- г) 80.

6. Коефіцієнтами рівняння

$\dots\text{P} + \dots\text{O}_2 = \dots\text{P}_2\text{O}_5$ є:

- а) 2, 3, 5,
- б) 4, 5, 2,
- в) 2, 5, 4,
- г) 2, 2, 6.

7. Обчисліть масу (в г) натрію, яка реагує з 64 г сірки:

- а) 9,2,
- б) 23,
- в) 46,
- г) 92.

8. Виберіть формулу речовини, яка складається з двох атомів калію, атома силіцію і трьох атомів кисню:

- а) CaSiO_3 ,
- б) K_2SiO_3 ,
- в) K_2CO_3 ,
- г) CaCO_3 .

9. Формула речовини, в якій масові частки елементів становлять 64% N і 36% O:

- а) N_2O ,
- б) NO ,
- в) N_2O_3 ,
- г) NO_2 .

10. Закінчіть рівняння реакції:

$\dots + \dots = 2\text{CuO}$.

- а) Cu і P,
- б) Na і O_2 ,
- в) Cu і O_2 ,
- г) 2Cu і O_2 .

11. Яку масу (г) оксиду кальцію (CaO) можна одержати при розкладі 200 г CaCO_3 ?

- а) 56,
- б) 28,
- в) 112,
- г) 140.

12. Скільки моль речовини міститься у 64 г кисню O_2 ?
- 1,
 - 2,
 - 3,
 - 0,1.
13. Автор планетарної моделі атома носив прізвище:
- Скандій,
 - Криптон,
 - Бор,
 - Літій.
14. Лавуазьє та Ломоносов незалежно відкрили закон збереження:
- парності,
 - заряду,
 - маси,
 - енергії.
15. Найбільше в повітрі міститься молекул:
- азоту,
 - кисню,
 - озону,
 - вуглекислого газу.
16. 1 моль ідеального газу при температурі 298 К займає об'єм:
- 8,314 л,
 - 22,4 л,
 - >22,4 л,
 - <22,4 л.

📖 Задача 6. Таємниця алхімічної скрині

Знайшли скриню алхімічних часів. У цій скрині знаходилися п'ять склянок із розчинами $NaOH$, HNO_3 , K_2S , $AlCl_3$ та $CuSO_4$. Крім того, в скрині знаходилася таблиця. На жаль, час не зберіг її повністю, але, як стало зрозуміло, це була «шахматка», тобто таблиця, в кожній клітині якої записували результати доливання розчину з відповідного стовпчика до розчину з відповідної стрічки.

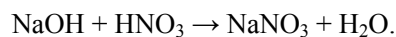
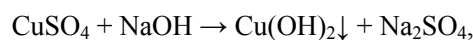
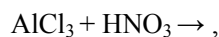
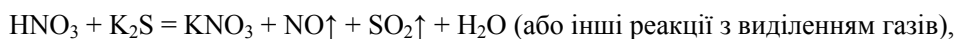
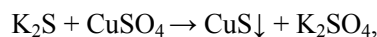
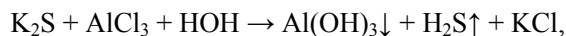
	⊗	⊕	⊖	⊙	⊚
⊗	X	⊕	•	▶	☀
⊕	⊕	X	☀	☀	◼
⊖	•	☀	X	☀	•
				X	
		•	•		

1. Напишіть рівняння реакцій.

2. Розшифруйте значки в клітинках (осад, газ тощо) та визначте, яким саме алхімічним знакам (☉; ☉; ☉; ☉; ☉; ☉; ☉; ☉) відповідають речовини зі скрині.

Розв'язок

Побудуємо власну «шахматку» та порівняємо зі знайденою. Схеми реакцій (без коефіцієнтів):



	NaOH	HNO ₃	K ₂ S	AlCl ₃	CuSO ₄	Ефекти
NaOH	X	–	–	↓	↓	2–, 2↓
HNO ₃	–	X	↑	–	–	3–, ↑
K ₂ S	–	↑	X	↑↓	↓	–, ↑, ↓, ↑↓
AlCl ₃	↓*	–	↑↓	X	–	↓*, 2–, ↑↓
CuSO ₄	↓	–	↓	–	X	2–, 2↓

«–» – утворення осаду чи газу не спостерігається,

«↑» – виділяється газ,

«↓» – утворюється осад,

«↑↓» – утворюються газ та осад,

«↓*» – утворюється осад, що розчиняється в надлишку реактиву (лугу).

Позначимо зашифровані речовини порядковими номерами: № 1, № 2, № 3, № 4 та № 5.

Порівнюючи нашу таблицю з таблицею зі скрині, помічаємо, що в останній по п'ять значків ☉ та ●, тобто один з них позначає утворення осаду, а другий – відсутність ефектів.

Для речовини № 1 спостерігаються чотири різні ефекти. Це – K₂S.

Для речовини № 2 спостерігаються три різні ефекти. Це – AlCl₃.

Очевидно, ☉ – відсутність утворення осаду чи газу, тоді ● – утворення осаду, ► – виділення газу, † – утворюються газ та осад.

Речовини № 3 та № 5 – CuSO_4 і NaOH , речовина № 4 – HNO_3 . Розрізнити CuSO_4 і NaOH допомагає вивчення дії розчину AlCl_3 . При дії на розчин CuSO_4 розчину AlCl_3 ані утворення осаду, ані виділення газу не спостерігається. Звідси випливає, що речовина № 3 – це CuSO_4 , речовина № 5 – NaOH , а знаком \blacksquare позначено утворення осаду, що розчиняється в надлишку реактиву.

Отже: № 1 (⊗) – K_2S , № 2 (⊕) – AlCl_3 , № 3 (⊖) – CuSO_4 , № 4 (ش) – HNO_3 , № 5 (∞) – NaOH .

☼ – «←»; ► – «↑»; ● – «↓»; † – «↑↓»; ◼ – «↓*».

📖 Задача 7. Нукліди

Відомо, що більшість хімічних елементів існує в природі як суміш нуклідів. Нукліди – це різновиди атомів хімічних елементів, які відрізняються атомними масами (містять в ядрах атомів однакові кількості протонів та різні кількості нейтронів).

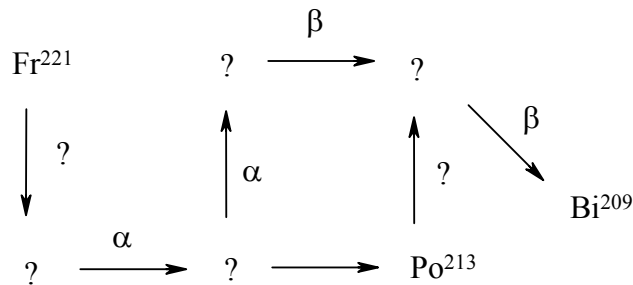
1. Елемент хлор складається з нуклідів хлор-35 та хлор-37 з атомними масами 34,97 а.о.м. та 36,98 а.о.м., відповідно. Розрахуйте мольні частки нуклідів хлору, якщо середня атомна маса хлору становить 35,453 а.о.м.

2. Чому атомні маси нуклідів не є цілими числами?

Деякі з нуклідів піддаються радіоактивному розпаду, основними видами якого є α - та β -розпади. α -Розпад – розпад ядра атома, що супроводжується випромінюванням ядер He^4_2 (α -частинок), β -розпад – розпад ядра, що супроводжується випромінюванням електронів (β -частинок).

3. Напишіть рівняння кожного з цих процесів для нукліда At^{216} .

Радіоактивними рядами називають ряди радіоактивних елементів, кожен з яких утворюється завдяки α - чи β -розпаду попереднього члена ряду. Нижче зображено частину одного з таких рядів:



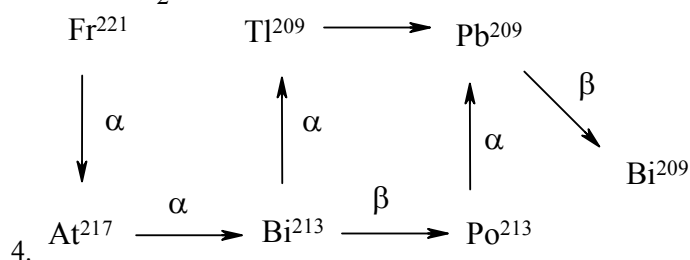
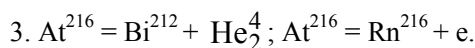
4. Визначте нукліди та типи розпаду, які зашифровано знаками питання.

5. Один із нуклідів, показаних на схемі, є стабільним. Який? Обґрунтуйте ваш вибір.

Відповіді

1. Розв'язуючи рівняння $34,97 \cdot x + 36,98 \cdot (1-x) = 35,453$, знаходимо, що мольна частка Cl^{35} дорівнює 75,98 %, а Cl^{35} – 24,02 %.

2. Маса нуклідів не є цілою завдяки дефекту маси та власній масі електронів.



4. Bi^{209} . Стабільним є кінцевий член радіоактивного ряду.

📖 Задача 8. Спектрофотометрія для дітей

Спектрофотометрія – один з найпоширеніших методів визначення концентрацій речовин у розчинах. Основна характеристика цього методу – світлопоглинання розчину (стара назва – оптична густина). Світлопоглинання розчину (A , безрозмірна величина) пропорційне молярній концентрації речовини, що поглинає світло, $A = k \cdot c$.

Для розчинів солі деякого катіона X^{n+} (аніон солі світла не поглинає) спостерігається така залежність світлопоглинання від концентрації X^{n+} (табл. 1) (за винятком концентрацій солі всі інші умови проведення дослідів однакові):

Таблиця 1

Концентрації			Світлопоглинання
молярна X^{n+}	масова X^{n+} (г/л)	масова солі (г/л)	
0,025		4,50	0,100
	2,80		0,200
0,075			0,300
	5,60		0,400

- Заповніть пропуски у таблиці 1 та визначте X^{n+} .
- Визначте значення коефіцієнта k та вкажіть його розмірність.
- Визначте формулу солі.

При окисненні киснем повітря в кислому середовищі катіон X^{n+} переходить у продукт $X^{(n+1)+}$, що теж поглинає світло. Концентрацію X^{n+} можна визначити за допомогою спектрофотометрії. Залежність світлопоглинання розчину від виходу окисленої форми $X^{(n+1)+}$ наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вихід $X^{(n+1)+}$, %	0,005	12	45	69	99,99
Світлопоглинання	0,05	0,0584			0,12

4. Заповніть пропуски в таблиці 2 та розрахуйте значення коефіцієнта k для катіона $X^{(n+1)+}$ (майте на увазі, що внесок в A роблять обидва катіони X^{n+} і $X^{(n+1)+}$).

5. Запишіть іонно-молекулярне рівняння реакції окиснення катіона X^{n+} в кислому середовищі.

Розв'язок

1.

Таблиця 1

Концентрації			Світлопоглинання
молярна X^{n+}	масова X^{n+} (г/л)	масова солі (г/л)	
0,025	1,40	4,50	0,100
0,050	2,80	9,00	0,200
0,075	4,20	13,5	0,300
0,100	5,60	18,0	0,400

Отже, $X - Fe$, $X^{n+} - Fe^{2+}$.

2. $k(Fe^{2+}) = 4$ л/моль.

3. $M(\text{солі}) = 4,5 / 0,025 = 180$ (г/моль),

$n \cdot M_{\text{ан-}} = 180 - 56 = 124$ (г/моль), при $n = 2$ аніон – NO_3^- .

4.

Таблиця 2

Вихід $X^{(n+)+}$, %	0,005	12	45	69	99,99
Світлопоглинання	0,05	0,0584	0,0815	0,0983	0,12

$k(Fe^{3+}) = 0,12 / 0,0125 = 9,6$ л/моль.

5. $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$.

📖 Задача 9. Історичні розвідки

Ще у давнині люди намагалися зрозуміти устрій оточуючого їх світу. При цьому, самі того не знаючи, вони проводили перші хімічні реакції і виділяли прості речовини. Невідомі ані історія, ані дати відкриття принаймні десяти елементів, які були відомі людям ще тисячі років тому. Всі прості речовини, утворені цими елементами, широко використовувалися людьми, а промислове значення для сучасності деяких з них важко перецінити.

1. Наведіть шість прикладів елементів, для яких не можна назвати точних дат відкриття, оскільки вони відомі людям протягом тривалого часу. Як ви вважаєте, чому ці елементи були відкриті першими?

Поштовхом для розвитку хімії як окремої науки були пошуки філософського каменю алхіміками. Свої уявлення про перебіг реакцій вони описували переважно на якісному рівні.

2. Уявіть, що ви потрапили до лабораторії середньовічного алхіміка. Вразьте його своїми знаннями, підібравши для кожного з кольорів веселки по парі речовин, що мають таке ж забарвлення. Напишіть формули цих речовин. До яких класів сполук вони відносяться?

Наступним етапом становлення хімії був перехід від якісних до кількісних дослідів. У таблиці наведено дані про склад деякої неорганічної солі:

Елемент	Масова частка, %
N	7,14
Fe	14,28
H	5,10
O	57,15
S	16,33

3. Встановіть формулу невідомої солі. Яка її тривіальна назва?

Розв'язок

- Наприклад, Au, Ag, Hg, Sb, Cu, Fe, S, C, Sn.
- CrO₃, HgS (червоні), K₂Cr₂O₇, Sb₂S₃ (оранжеві), K₂CrO₄, FeS₂ (жовті), FeSO₄·7H₂O, Cr₂O₃ (зелені), CuSO₄·5H₂O, Cu(OH)₂ (блакитні), KFe[Fe(CN)₆], CrCl₂·4H₂O (сині), KCr(SO₄)₂·12H₂O, CoCl₂ (фіолетові).
- Невідома сіль – (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, сіль Мора.

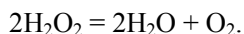
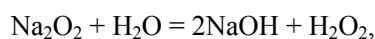
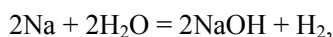
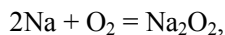
Задача 10. Техніка безпеки

У більшості хімічних лабораторій при виникненні пожежі для її гасіння заборонено користуватися водою та пінними вогнегасниками.

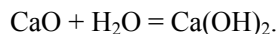
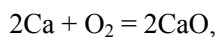
Поясніть, чому цього не можна робити, наведіть приклади **чотирьох** хімічних реакцій, що можуть розпочатися при гасінні пожежі водою, та поясніть, як треба гасити пожежу в цих випадках.

Розв'язок

При гасінні пожежі в лабораторії вода може потрапити на лужні або лужноземельні метали, на їхні оксиди, пероксиди, гідриди та інші сполуки. Також вода не повинна потрапляти на електричну проводку лабораторії, яка при пожежі може бути пошкоджена; потрапляння води може призвести до короткого замикання. Тому гасити пожежу слід порошковими вогнегасниками.



Аналогічно



9 КЛАС

📖 **Задача 1. Дивні рідини**

При реакції 4,8 г сполуки **A** з рідиною **B** отримали 0,4 г газу **C** та розчин сполуки **X** у **B**. Якщо ж таку саму наважку речовини **A**, що і в першому досліді, додати до рідини **D**, то виділяється газ **E** масою 0,6 г та утворюється розчин сполуки **Y** у **D**. Одержані розчини сполук **X** та **Y** кожен окремо піддали електролізу струмом силою 25 А протягом 25 хв. 44 с в електролізері з інертними електродами. У випадку сполуки **X** на катоді виділився газ **C** того ж об'єму і маси, що і в першому досліді. У випадку сполуки **Y** на катоді виділився газ **F** такого ж об'єму, як і **C**, проте масою 0,8 г.

1. Визначте сполуки **A-F**, **X**, **Y**. Напишіть рівняння реакцій. Які сполуки виділяються при електролізі розчинів сполук **X** та **Y** на аноді?

До складу сполуки **A** входить метал **M**, який також легко реагує з рідинами **B** та **D**.

2. Які продукти утворюються в цьому випадку? Напишіть рівняння реакцій.

3. Поясніть, чому в реакції **A** з **D** виділяється саме газ **E**, а не суміш газів **C** та **F**?

Розв'язок

Кількість речовини утвореного при електролізі газу **F**

$$n(\mathbf{F}) = I \cdot t / (m \cdot F),$$

де I – сила струму, t – час електролізу, m – кількість електронів, F – число Фарадея.

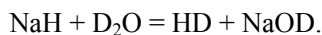
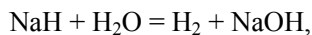
$$n(\mathbf{F}) = 25 \cdot 1544 / (n \cdot 96500) = 0,4 / n \text{ (моль)}.$$

При $n = 2$ кількості речовини $n(\mathbf{F}) = n(\mathbf{C}) = n(\mathbf{E}) = 0,2$ моль, молярна маса $M(\mathbf{F}) = 4$ г/моль, тобто **F** – це D_2 , молярна маса $M(\mathbf{E}) = 3$ г/моль, **E** – це DH , молярна маса $M(\mathbf{C}) = 2$ г/моль, **C** – це H_2 . Тоді, очевидно, рідини **B** та **D** – H_2O та D_2O , відповідно. Сполука **A** – це гідрид металу. Розрахунок молярної маси дає:

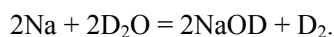
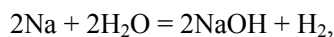
$$M(\mathbf{A}) = m(\mathbf{A}) / n(\mathbf{B}) = 4,8 / 0,2 = 24 \text{ (г/моль)},$$

сполука **A** – NaH . Тоді **X** та **Y** – це $NaOH$ та $NaOD$. На аноді в обох випадках виділяється кисень.

Рівняння реакцій:



2. Метал **M** – Na. Реакції з H_2O та D_2O :



3. Утворення молекули DH в цьому випадку можна уявити собі як взаємодію H^- (джерелом якого виступає NaH) та D^+ (джерелом якого виступає D_2O). Оскільки в системі немає сполук, що можуть бути джерелами D^- та H^+ , то й утворення сполук H_2 (з H^- та H^+) та D_2 (з D^- та D^+) неможливе.

📖 Задача 2. Просторова будова

Відомо, що молекули, схожі за складом, можуть сильно відрізнятися за геометрією. Так, серед молекул складу XY_2 CO_2 має лінійну будову, тоді як H_2O та SO_2 – кутову.

1. Поясніть відмінності у будові молекул CO_2 , H_2O та SO_2 .

2. Яку будову можуть мати молекули складу XY_3 ?

3. Опишіть просторову будову молекул таких сполук: BF_3 , ClF_3 , NF_3 , SO_3 , XeO_3 , PH_3 , HN_3 .

4. Запропонуйте по два приклади частинок XY_3^- , XY_3^{2-} , що відрізняються просторовою будовою.

Розв'язок

1. CO_2 – координаційне число (КЧ) = 2, лінійна будова. SO_2 – КЧ = 3, H_2O – КЧ = 4, кутова будова.

2. КЧ = 3 – плоский трикутник, КЧ = 4 – піраміда, КЧ = 5 – Т-подібна форма.

3. BF_3 , SO_3 – КЧ = 3 – плоский трикутник;

NF_3 , XeO_3 , PH_3 – КЧ = 4 – піраміда;

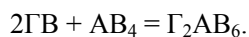
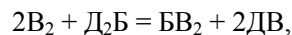
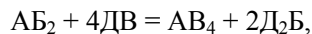
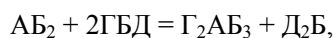
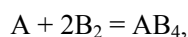
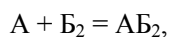
ClF_3 – Т-подібна форма;

HN_3 – кутова форма (лінійний фрагмент N_3).

4. NO_3^- , CO_3^{2-} – КЧ = 3 – плоский трикутник; ClO_3^- , SO_3^{2-} – КЧ = 4 – піраміда.

📖 Задача 3. Зашифрована схема

Нижче наведено схему перетворень, в якій кожна літера позначає певний елемент. Всі рівняння наведено з коефіцієнтами, а формули – з усіма індексами:



Відомо також, що густина газу АВ₄ за газом Б₂ становить 3,25, а речовина ГВ забарвлює полум'я у жовтий колір.

1. Запропонуйте варіант елементів А – Д.
2. Як можна одержати АД₄?

Розв'язок

1. Один з можливих варіантів розв'язку: А – Si, Б – O, В – F, Г – Na, Д – H.
2. Наприклад, $\text{SiCl}_4 + \text{LiAlH}_4 = \text{SiH}_4 + \text{AlCl}_3 + \text{LiCl}$.

📖 Задача 4. Термохімія

Нижче наведено стандартні ентальпії (в кДж/моль) утворення та розчинення деяких речовин при 298 К.

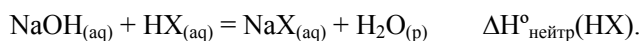
Речовина	NaOH _(тв)	HCl _(р)	HNO _{3(р)}	CH ₃ COOH _(р)	NaCl _(тв)
ΔH°_f	-425,9	-92,3	-174,1	-484,1	-411,4
$\Delta H^\circ_{\text{розч}}$	-44,5	-74,8	-33,3	-1,1	3,9

Речовина	NaNO _{3(тв)}	CH ₃ COONa _(тв)	H ₂ O _(р)
ΔH°_f	-468,2	-708,7	-241,8
$\Delta H^\circ_{\text{розч}}$	20,4	-17,3	-

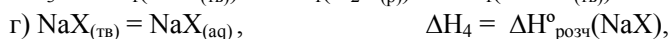
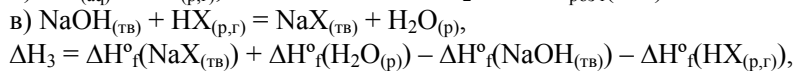
1. Встановіть мольні теплоти нейтралізації розчину гідроксиду натрію: а) хлоридною кислотою; б) нітратною кислотою; в) ацетатною кислотою.
2. Поясніть деякі розбіжності в одержаних вами теплотах нейтралізації.

Розв'язок

1. Реакція нейтралізації:



Реакцію нейтралізації можна представити як суму реакцій а) – г):



Виходячи з цього,

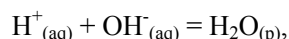
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{нейтр}}(\text{HX}) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \\ &= \sum_{\text{продукти}}(\Delta H^\circ_f + \Delta H^\circ_{\text{розч}}) - \sum_{\text{реагенти}}(\Delta H^\circ_f + \Delta H^\circ_{\text{розч}}) = \\ &= -241,8 + (\Delta H^\circ_f + \Delta H^\circ_{\text{розч}})_{(\text{NaX})} - (-425,9 + (-44,5)) - (\Delta H^\circ_f + \Delta H^\circ_{\text{розч}})_{(\text{HX})} = \\ &= 228,6 + (\Delta H^\circ_f + \Delta H^\circ_{\text{розч}})_{(\text{NaX})} - (\Delta H^\circ_f + \Delta H^\circ_{\text{розч}})_{(\text{HX})}. \end{aligned}$$

У випадку HCl: $\Delta H^{\circ}_{\text{нейтр}} = -11,8$ (кДж/моль), $Q_{\text{нейтр}} = 11,8$ кДж/моль.

У випадку HNO₃: $\Delta H^{\circ}_{\text{нейтр}} = -11,8$ (кДж/моль), $Q_{\text{нейтр}} = 11,8$ кДж/моль.

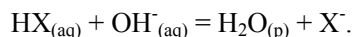
У випадку CH₃COOH: $\Delta H^{\circ}_{\text{нейтр}} = -12,2$ (кДж/моль), $Q_{\text{нейтр}} = 12,2$ кДж/моль.

При нейтралізації сильних кислот, фактично, має місце взаємодія



ентальпія нейтралізації не залежить від природи кислоти.

У випадку слабких кислот мова йде, переважно, про взаємодію типу



Тому має місце відхилення ентальпії нейтралізації від значення, характерного для сильних кислот.

📖 Задача 5. Розчиниться? Не розчиниться?

Відомо, що як якісне, так і кількісне визначення галогенід-іонів ґрунтується на їх осадженні у вигляді солей аргентуму(I). У подальшому їх аналізі можна використати розчинення одержаних осадів галогенідів аргентуму за рахунок реакцій комплексоутворення. В якості реагентів для їх розчинення використовують, зокрема, розчини карбонату амонію, аміаку та тіосульфату натрію.

Добутки розчинності: $K_{\text{S0}}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $K_{\text{S0}}(\text{AgBr}) = 6,0 \cdot 10^{-13}$;

$K_{\text{S0}}(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16}$.

Константи стійкості комплексів: $\beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,1 \cdot 10^7$;

$\beta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 9,1 \cdot 10^{12}$.

Ступінь гідролізу за катіоном у розчині карбонату амонію складає 47%.

1. Обчисліть розчинність згаданих вище галогенідів аргентуму у воді.

2. Використовуючи наведені вище значення констант рівноваги, встановіть, які зі згаданих вище солей аргентуму розчинні в: а) 0,5 моль/л розчині карбонату амонію; б) 1 моль/л розчині аміаку; в) 1 моль/л розчині тіосульфату натрію.

Вважайте сіль розчинною, якщо концентрація її насиченого розчину перевищує 10^{-3} моль/л.

Розв'язок

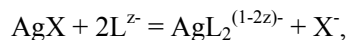
1. Розчинність у воді:

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{X}^-], [\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-] = K_{\text{S0}}(\text{AgX}),$$

$$S^2 = K_{\text{S0}}(\text{AgX}), S = (K_{\text{S0}}(\text{AgX}))^{1/2}.$$

$$S(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, S(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, S(\text{AgI}) = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

2. Розчинення галогенідів при надлишку лігандів L:



$$K_{\text{LX}} = [\text{AgL}_2^{(1-2z)-}] \cdot [\text{X}^-] / [\text{L}^{z-}]^2 = [\text{AgL}_2^{(1-2z)-}] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-] / [\text{Ag}^+][\text{L}^{z-}]^2 = \\ = \beta(\text{AgL}_2^{(1-2z)-}) \cdot K_{\text{S0}}(\text{AgX}).$$

Значення констант рівноваги K_{LX} наведені в таблиці:

Ліганд	AgCl	AgBr	AgI
NH_3	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,5 \cdot 10^3$	5,5	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Розчинність:

$$S = [X^-] = [\text{AgL}_2^{(1-2z)-}] + [\text{Ag}^+] \approx [\text{AgL}_2^{(1-2z)-}],$$

$$S^2/[L^{z-}]^2 = K_{LX}, \quad S = [L^{z-}] \cdot K_{LX}^{1/2}.$$

Розчинності (моль/л) наведено у таблиці (значення мають сенс, коли $S \ll [L^{z-}]$, інакше реальна $[L^{z-}]$ буде меншою за 1 М):

Розчин	AgCl	AgBr	AgI
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
NH_3	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	(39)	(2,3)	$3,1 \cdot 10^{-2}$

Отже, AgCl розчиняється в усіх перелічених розчинах, AgBr добре розчинний у розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, важко розчинний у розчині аміаку і ще гірше в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (вважають, що Br⁻ можна виявити у присутності Cl⁻ саме за допомогою розчинення солі останнього за допомогою $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). AgI розчинний лише в розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

📖 Задача 6. Аналіз сплаву

Зразок сплаву двох металів масою 4,2 г повністю розчинили в кислоті. Об'єм газоподібного водню, який при цьому виділився, склав 4,85 л (н.у.). Одержаний розчин обробили надлишком лугу і відокремили осад, маса якого після висушування та прожарювання при 500 °C склала 2,0 г. Для повного розчинення цього осаду знадобилось 16,6 мл розчину хлоридної кислоти з густиною 1,1 г/мл, масова частка HCl в якій складає 20%.

1. Визначте, які метали входили до складу сплаву.
2. Яке практичне застосування знаходять подібні сплави?

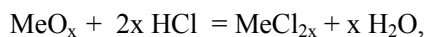
Розв'язок

1. Сплав розчинено в кислоті (сульфатній, хлоридній). Утворилися солі. Після дії лугу випав осад. Його маса менша, ніж маса сплаву, значить, один з металів амфотерний і залишився у розчині. Гідроксид металу при прожарюванні утворює оксид. Оцінимо його молярну масу.

$$m(\text{оксид}) = 2,015 \text{ г},$$

$$m(\text{HCl}) = 16,6 \cdot 1,1 \cdot 0,2 = 3,65 \text{ (г)}, \quad \text{кількість речовини } n(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль.}$$

Рівняння реакції:



де x може приймати значення 0,5; 1; 1,5; 2. Молярна маса $M(\text{MeO}_x) = 40,3 \cdot x$. При $x = 1$ метал $M(\text{MeO}) = 40$ г/моль, метал Me – Mg.

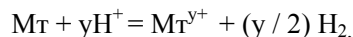
Маса Mg у сплаві становить 1,215 г, кількість речовини $n(\text{Mg}) = 0,05$ моль. Маса іншого металу (позначимо його Mt) дорівнює $4,20 - 1,215 = 2,985$ (г).

Загальна кількість речовини водню

$$n(\text{H}_2) = 4,85 / 22,4 = 0,216 \text{ (моль)}.$$

Невідомий метал витісняє $0,216 - 0,05 = 0,166$ (моль) H_2 .

Рівняння реакції:



де $y = 1; 2; 3; 4; 5$.

Молярна маса атомів Mt

$$M(\text{Mt}) = 8,96 \cdot y \text{ (г/моль)}.$$

При $y = 3$ знаходимо: Mt – Al.

2. Сплави магнію та алюмінію, як правило, використовуються для створення легких та міцних матеріалів, наприклад, в авіаційній промисловості та ракетній техніці.

📖 Задача 7. Без розрахунків букву не вгадаєш...

Наважку металу **A** масою 1,000 г повністю розчинили в розведеному розчині HNO_3 . До одержаного розчину додали надлишок розчину NaOH . Через утворену суспензію пропустили газ **B** до повного розчинення осаду. До одержаного прозорого розчину додали надлишок розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Випало 4,926 г фіолетово-червоного кристалогідрату **B**. Осад відфільтрували, а фільтрат підкислили надлишком розчину HNO_3 та додали надлишок розчину AgNO_3 . Випало 7,700 г білого сирнистого осаду **Г**, що також відфільтрували. Аналіз одержаного фільтрату показав, що він не містить ніяких аніонів, окрім іона NO_3^- .

1. Встановіть речовини **A** – **Г**. Відповідь підтвердьте розрахунками.

2. Напишіть рівняння згаданих перетворень.

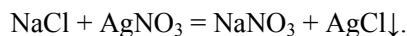
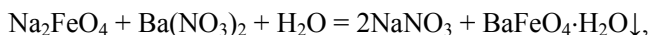
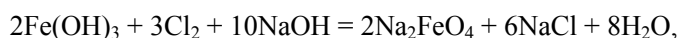
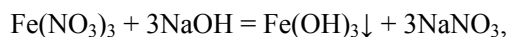
3. Яка реакція відбудеться, якщо у згаданих перетвореннях замість розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ взяти розчин NH_3 ?

При розрахунках користуйтеся значеннями атомних мас елементів, наведеними в таблиці Періодичної системи елементів.

Розв'язок

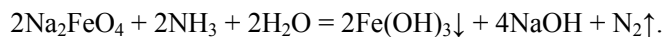
1. **A** – Fe, **B** – Cl_2 , **B** – $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **Г** – AgCl .

2. Рівняння реакцій:



3. Na_2FeO_4 – сильний окисник, а аміак здатний проявляти відновні властивості.

Рівняння реакції:



📖 Задача 8. Прості речовини – це не так уже і просто

Прості речовини А–Д за звичайних умов є твердими порошками, що розчиняються в лугах з утворенням прозорих безбарвних розчинів.

Речовина А розчиняється в розчині гідроксиду натрію без виділення газу. При підкисленні розчин набуває інтенсивного забарвлення.

Речовина Б розчиняється в розчині гідроксиду натрію з виділенням безбарвного отруйного газу Х з неприємним запахом. При підкисленні утвореного розчину не відбувається ніяких зовнішніх змін; тим не менше, реакція, що відбувається, призводить до утворення одноосновної кислоти У.

Речовина В розчиняється в розчині гідроксиду натрію з виділенням безбарвного газу Z, що не має запаху. При підкисленні утвореного розчину випадає білий осад, нерозчинний у надлишку кислоти.

Речовина Г розчиняється в розчині гідроксиду натрію з виділенням газу Z. При підкисленні утвореного розчину випадає білий осад, що розчиняється у надлишку кислоти з утворенням прозорого безбарвного розчину.

Речовина Д бурхливо реагує з розчином гідроксиду натрію з виділенням газу Z. При підкисленні утвореного розчину не відбувається ніяких зовнішніх змін; розчин, що утворюється, містить лише одну розчинену речовину.

1. Запропонуйте варіант речовин А – Д та Х – Z, якщо густина газу Х за газом Z становить 17.

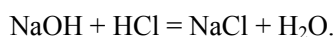
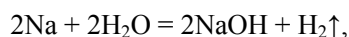
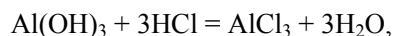
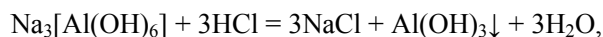
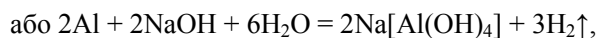
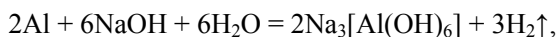
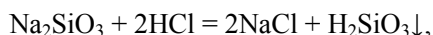
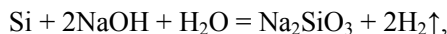
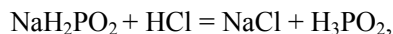
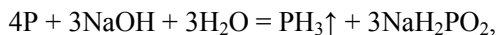
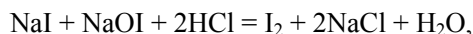
2. Напишіть рівняння згаданих перетворень.

3. Зобразьте структурну формулу молекули У та поясніть одноосновність цієї кислоти.

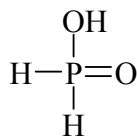
Розв'язок

1. Можливий варіант розв'язку: А – I₂; Б – P, В – Si (ймовірні інші варіанти), Г – Al (або інші метали, що утворюють білі амфотерні гідроксида – Be, Zn тощо), Д – Na. Х – PH₃, У – H₃PO₂, Z – H₂.

2. Рівняння реакцій:



3. Кислота H_3PO_2 є одноосновною, оскільки лише один з атомів Н в її молекулі зв'язаний з атомом О (інші два зв'язані з атомом Р і не відщеплюються при дії лугів):



📖 Задача 9. Швидкість реакції

Реакція окиснення тіосульфат-іона пероксидом гідрогену в слабкокислому середовищі



має перший порядок як за тіосульфатом, так і за пероксидом, кінетичне рівняння реакції має вигляд:

$$v = -\frac{\Delta c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}),$$

де v – швидкість реакції, k – константа швидкості реакції, c – молярні концентрації реагентів.

1. Яким є загальний порядок реакції? Яку розмірність має константа k ?

Змішали 10 мл 0,1 М розчину H_2O_2 та 10 мл 0,1 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Через 30 с концентрація пероксиду зменшилася на 5%.

2. Розрахуйте початкову швидкість реакції в цьому експерименті.

3. Розрахуйте константу швидкості реакції.

Суміш 10 мл 0,1 М розчину H_2O_2 та 10 мл 0,1 М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розвели водою у 10 разів.

4. Через який час концентрація H_2O_2 в одержаному розчині зменшиться на 5%?

Відповіді

1. Порядок реакції – другий, розмірність константи k – $\text{моль}^{-1}\cdot\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$.

2. $v_0 \approx 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

3. $k = 0,033 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

4. 300 с.

📖 Задача 10. Псевдогалогеніди

Елементи 17 групи називають галогенами, а сполуки, в яких галогени присутні в ступені окислення -1 , – галогенідами. Існує ряд угруповань атомів, які проявляють властивості, подібні до галогенідів. Такі угруповання називають псевдогалогенідами. Прикладом псевдогалогеніду є ціанід-іон CN^- . Цікаво, що за одними властивостями псевдогалогеніди нагадують фториди (так, вони є аніонами слабких кислот), тоді як за іншими – йодиди (наприклад, вони легко окиснюються).

Нижче наведено деякі факти з хімії елементів 7-ї групи. Спробуйте сформулювати аналогічні висловлювання стосовно ціанідів, якщо це можливо. Відповідь проілюструйте рівняннями реакцій.

1. Хлороводень можна одержати взаємодією хлориду натрію з концентрованою сірчаною кислотою.

2. Фториди лужних металів реагують з солями феруму (III) з утворенням комплексних солей, наприклад, $K_3[FeF_6]$.

3. Хлор реагує з розчинами лугів при охолодженні з утворенням розчину двох солей – хлориду та гіпохлориту.

4. При додаванні до розчину йодиду калію бромної води забарвлення стає значно інтенсивнішим і змінює відтінок.

5. Хлориди є необхідними для нормальної життєдіяльності багатьох живих організмів.

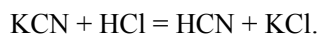
6. Хлор бурхливо реагує з натрієм з утворенням хлориду натрію.

7. Йод здатний реагувати з бромом з утворенням так званих інтергалідів, наприклад, I_2Br_2 . Останні проявляють властивості, подібні до вільних галогенів, наприклад, реагують з водними розчинами лугів при охолодженні.

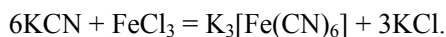
8. Наведіть ще два приклади (окрім ціаніду) псевдогалогенідів. Наведіть структурні формули кислот, що їм відповідають.

Розв'язок

1. Ціанід здатний окислюватися концентрованою сірчаною кислотою, тому ціановодень (як і йодоводень) не можна одержати таким чином. Тим не менш, якщо взяти соляну кислоту, то реакція відбувається досить легко:



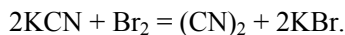
2. Ціаніди також реагують з солями феруму (III), наприклад,



3. Диціан при реакції з розчином лугу дає ціаніди та ціанати:



4. Аналогічна реакція має місце і у випадку ціанідів:

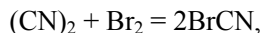


5. На відміну від хлоридів, ціаніди є дуже отруйними для більшості живих організмів.

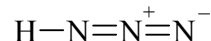
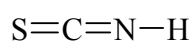
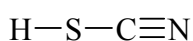
6. Аналогічно реагує диціан:



7. Подібну сполуку (хоча лише одну), бромціан, можна одержати у випадку диціану:



8. Окрім ціанідів, відомі роданіди (SCN), азиди (N_3) та інші псевдогалогеніди:



Як і у випадку ціаніду, можливі дві кислоти, що відповідають роданіду. Вони відрізняються атомом, до якого приєднується протон, тобто є тавтомерами.

📖 Задача 11. Політ кульки

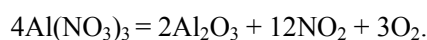
Повітряну кульку (діаметр $d = 14,75$ см) заповнили при $50\text{ }^\circ\text{C}$ і атмосферному тиску газовою сумішшю, яка утворилася при термічному розкладі $2,556$ г нітрату алюмінію, залишок об'єму кульки заповнили гелієм.

Вважайте, що димеризацією NO_2 можна знехтувати.

1. Яка маса гелію знадобиться для наповнення кульки?
2. Чи злетить така кулька у повітрі?
3. Знайдіть масу твердого залишку після реакції розкладу.

Відповіді

$$1. \quad V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 = 1680 \text{ см}^3.$$



Кількості речовини: $n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,012$ моль, $n(\text{NO}_2) = 0,036$ моль; $n(\text{O}_2) = 0,009$ моль.

Об'єм $V_{\text{NO}_2+\text{O}_2} = 1,01$ л (н.у.), при 323 К об'єм збільшиться до $1,19$ л. Тоді об'єм гелію $V_{\text{He}} = 1,68 - 1,19 = 0,49$ (л).

За рівнянням стану ідеального газу знаходимо: $m(\text{He}) = 0,074$ г.

2. Середня молярна маса газів у кульці перевищує середню молярну масу повітря (29 г/моль), кулька не злетить.

3. $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,61$ г.

10 КЛАС

📖 Задача 1. Флуориди

Для елемента **X** відомі три ковалентні флуориди – сполуки **A**, **B** та **B**, масові частки флуору в цих сполуках співвідносяться як $1 : 1,633 : 2,069$ відповідно.

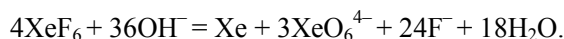
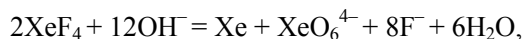
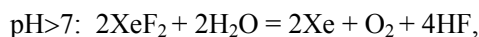
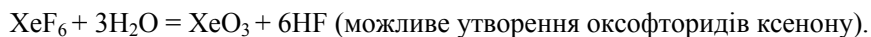
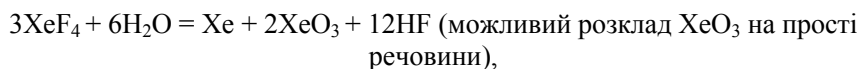
1. Визначте сполуки **A**, **B**, **B**.
2. Опишіть просторову будову молекул цих трьох сполук. Вкажіть тип гібридизації орбіталей центрального атома.
3. Які продукти гідролізу сполук **A–B** можуть утворюватися залежно від рН розчину? Наведіть рівняння відповідних реакцій.
4. Хлорид елемента **X** було зафіксовано як продукт певного одностадійного перетворення аніона $[\text{ICl}_4]^-$. Запишіть рівняння цього процесу.

Розв'язок

1. Нехай формули сполук XF_a , XF_b , XF_c . Числа a , b , c , ймовірно, однакової парності. Перевіряючи для (a, b, c) три випадки $(1; 3; 5)$, $(3; 5; 7)$, $(2; 4; 6)$, знаходимо для останнього випадку: **X** – Хе.

2. Молекула XeF_2 лінійна, тип гібридизації sp^3d ; Молекула XeF_4 – плоский квадрат, тип гібридизації sp^3d^2 ; Молекула XeF_6 – викривлений октаедр, тип гібридизації sp^3d^5 .

3. $pH \leq 7$: XeF_2 – стійкий в розчині,



4. Утворення $[\text{XeCl}_4]^-$ з $[\text{ICl}_4]^-$ є можливим лише при β -розпаді нестійкого нукліду йоду: $^{132}\text{I} = ^{132}\text{Xe} + e^-$.

📖 Задача 2. Нерівноцінні положення

Бромовання 2-метилбутану веде до утворення чотирьох монобромпохідних. При бромованні в газовій фазі при 200°C швидкості заміщення атома гідрогену при первинному, вторинному та третинному атомах карбону відносяться як 1 : 30 : 600.

1. Запишіть механізм цієї реакції, яка веде до утворення основного продукту.
2. Обчисліть орієнтовний кількісний склад суміші продуктів в мольних частках.

Розв'язок

1. Основним продуктом є 2-бром-2-метилбутан. Механізм радикальний з відривом атома гідрогену від С-2 вихідного алкану.

2. С-1: 6 еквівалентних первинних атомів Н, $6 \times 1 = 6$;

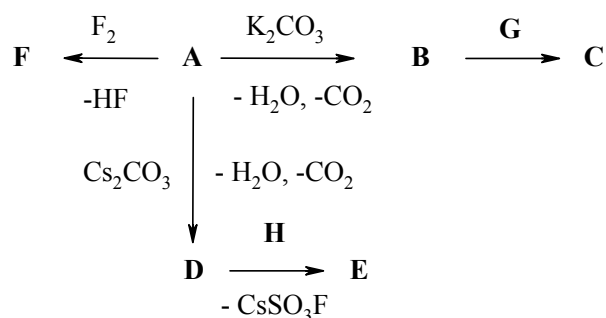
С-2: 1 атом Н, $1 \times 600 = 600$;

С-3: 2 атоми Н, $2 \times 30 = 60$;

С-4: 3 атоми Н, $3 \times 1 = 3$.

Отже, суміш міститиме 0,9% 1-бромпохідної, 89,7% 2-бромпохідної, 9,0% 3-бромпохідної і 0,4% 4-бромпохідної.

📖 Задача 3. Сильні кислоти



Кислота **A** є однією з найсильніших неорганічних кислот. Кислота **G** ще сильніша від **A**, і, хоча є гідролітично нестійкою, існування в рідкому стані в широкому інтервалі температур ($-89^{\circ}\text{C} \dots 163^{\circ}\text{C}$) зумовлює її практичне використання в лабораторії.

Відомо також, що:

- кислота **A** є сильним окисником в індивідуальному стані, а її концентрування небезпечно, хоча у водному розчині (аж до 40-50%) кислота стабільна;
- якісний склад сполук **C** та **F** однаковий, **E** – бінарна сполука, **H** – не містить металу, але генетично зв'язана з кислотою **G**;
- сполуки **E**, **F**, **H** є стійкими лише нижче -40°C ;
- центральний атом у молекулах всіх зашифрованих речовин знаходиться в тетраедричному оточенні.

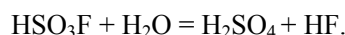
1. Визначте речовини **A–H**, наведіть їх структурні формули.
2. Запишіть рівняння всіх реакцій.
3. Поясніть, чому сполуки **E**, **F**, **H** характеризуються такою низькою стійкістю.

Розв'язок

1. Тетраедричне оточення центрального атома означає формулу аніона XO_4^{n-} , а дуже велика сила кислоти вказує на те, що $n = 1$. За описом на роль **A** підходить перхлоратна кислота HClO_4 . Тоді **B** – це KClO_4 , **D** – CsClO_4 , **F** – FClO_4 .

Сполука **G** є похідною сульфатної кислоти, але кислотою, сильнішою від перхлоратної. Це фторсульфонова кислота HSO_3F . Тоді **C** – FClO_3 , а **H** є подібною до **F** похідною фторсульфонової кислоти – хлорофлуоросульфوناتом ClSO_3F ; **E** – хлороперхлоратом ClClO_4 .

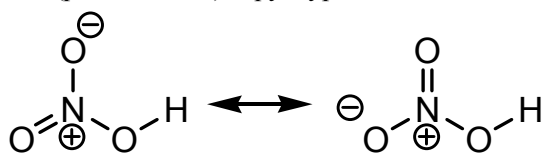
2. До реакцій зі схеми слід додати рівняння гідролізу:



3. Всі сполуки містять зв'язок галоген–окисен, який є дуже нестійким.

📖 Задача 4. Делокалізація

В багатьох ковалентних сполуках хімічний зв'язок можна описати за допомогою двох моделей: σ - та π -зв'язку. В деяких молекулах можлива делокалізація електронів, що забезпечують π -зв'язок, між кількома атомами. Одним із прикладів таких сполук є нітратна кислота, структурна формула в термінах граничних (резонансних) структур має вигляд



Справжня електронна будова є середньою між наведеними граничними структурами.

1. На прикладі молекул BF_3 та CO_2 поясніть схему утворення σ - та π -зв'язків і принципову розбіжність між ними.
2. Обчисліть заряди атомів і кратності зв'язків у нітрат-іоні.

В яких молекулах та аніонах H_3PO_3 , HCO_3^- , SO_4^{2-} , BF_3 , BF_4^- , NO_2F , бутадієн-1,3, бензен відбувається делокалізація π -електронів?

Розв'язок

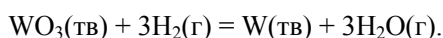
1. У випадку σ -зв'язку електронна густина накопичується на лінії поміж ядрами атомів, у випадку π -зв'язку на цій лінії накопичення густини немає.

2. Три еквівалентні резонансні структури дають для атома нітрогену заряд +1, для кожного з атомів кисню – заряд $-2/3$; кратності зв'язків $4/3$.

3. Делокалізація π -електронів наявна в HCO_3^- , NO_2F , бутадієні та бензені. Молекула BF_3 є цікавим випадком: тут в делокалізації беруть участь електрони неподілених пар атомів флуору.

📖 Задача 5. Неплавкий оксид: два погляди на властивості

WO_3 – тверда важкоплавка речовина лимонно-жовтого кольору. В промисловості використовується реакція його відновлення воднем:



Термодинамічні характеристики її учасників наведені нижче, їх залежністю від температури при розв'язуванні задачі знехтуйте.

Речовина	$\text{WO}_3(\text{тв})$	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{W}(\text{тв})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
$\Delta H_{\text{f},298}^0$, кДж/моль	-840,88	0	0	-241,81
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	83,32	130,6	33,5	188,74

1. Обчисліть зміну вільної енергії Гіббса для реакції при 500°C та 1000°C .

2. Обчисліть значення константи рівноваги за цих температур.

3. Обчисліть ступінь перетворення реагентів при 500°C та 1000°C та обговоріть оптимальні умови проведення промислового процесу.

WO_3 має кубічну кристалічну решітку (дещо викривлену). Виберемо елементарну комірку так, щоб атоми W знаходилися у вершинах куба.

4. Де мають знаходитися атоми кисню, якщо координаційне число для атомів вольфраму дорівнює шести?

Розв'язок

1, 2. Для реакції відновлення $\Delta_r H^0 = 115,45$ кДж, $\Delta_r S^0 = 124,6$ Дж. Приймаючи, що $\Delta_r H^0$ не залежить від температури, знаходимо: $\Delta_r G_{500^\circ\text{C}}^0 = 19,1$ кДж, $K_{500^\circ\text{C}} = 0,051$,

$$\Delta_r G_{1000^\circ\text{C}}^0 = -43,2 \text{ кДж}, K_{1000^\circ\text{C}} = 59,2.$$

$$3. K = [\text{p}(\text{H}_2\text{O}) / \text{p}(\text{H}_2)]^3, \text{p}(\text{H}_2\text{O}) / \text{p}(\text{H}_2) = \sqrt[3]{K},$$

$$\text{ступінь перетворення } \alpha = \text{p}(\text{H}_2\text{O}) / [\text{p}(\text{H}_2\text{O}) + \text{p}(\text{H}_2)] = \frac{\sqrt[3]{K}}{\sqrt[3]{K} + 1}; \alpha_{500^\circ\text{C}} = 0,27,$$

$$\alpha_{1000^\circ\text{C}} = 0,80.$$

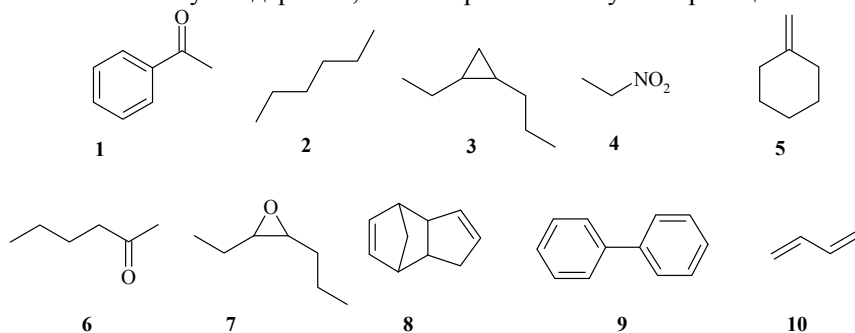
У промисловості використовують меншу температуру, але постійно видаляють водяну пару із зони реакції.

4. На таку елементарну комірку припадає один атом вольфраму. Атоми кисню можуть бути розташовані в центрі кожної грані або на середині кожного ребра (в кожному випадку стехіометрія збережена). Вершина кубічної елементарної належить 8 граням і 6 ребрам.

📖 Задача 6. Іменні процеси

Як кожен фізик мріє відкрити якийсь закон або вивести рівняння, що буде назване його ім'ям, так само і кожен хімік мріє відкрити реакцію, що буде названа на його честь. Органічна хімія багата на іменні реакції, які увічнили імена багатьох видатних хіміків.

Наведені сполуки **1-10** можна одержати за відомими іменними реакціями, список яких наведено нижче. Поставте у відповідність кожній зі сполук реакцію, за якою вона може бути одержана, вкажіть реагенти та умови реакції.



- Реакція Коновалова;
- олефінування за Віттігом;
- циклоприєднання за Дільсом–Альдером;
- реакція Лебедева;
- реакція Фріделя–Крафтса;
- реакція Кучерова;
- реакція Вюрца;
- циклопропанування за Саймонсом–Смітом;
- реакція Прилежаєва;
- реакція Ульмана.

Відповіді

- 1-д: бензен + CH_3COCl (кат. AlCl_3);
 2-ж: 1-хлорпропан + натрій;
 3-з: гептен-3 + CH_2I_2 + Zn/Cu ;
 4-а: етан + HNO_3 ;
 5-б: циклогексанон + $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$;
 6-е: гексин-1 + вода (кат. Hg^{2+});
 7-і: гептен-1 + H_2O_2 у HCOOH ;
 8-в: димеризація пентадієну-1,3;
 9-к: $\text{PhI} + \text{Cu}$;
 10-г: $\text{EtOH}, \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3, t^\circ$.

📖 Задача 7. Давні знайомі

При взаємодії речовини **A** з газом **B** утворюється єдиний продукт – сіль **C**. Це тверда біла речовина, що забарвлює полум'я в карміново-червоний колір, погано розчинна у воді, хоча більшість солей з катіоном солі **C** добре розчинні. Їй також невластиве утворення кристалогідратів. Масова частка флуору в солі **C** становить 73%.

Після тривалого кип'ятіння 7,332 г цієї солі в надлишку концентрованого розчину лугу утворюється 2,438 г білого осаду. Нейтралізація і подальше підкислення розчину, що залишився, веде до випадення осаду **D**, після прожарювання якого залишається 2,824 г білої нерозчинної в кислотах речовини **E**.

1. Визначте речовини **A–E**, запишіть рівняння згаданих реакцій.
2. Запишіть рівняння електролітичної дисоціації солі **C** у воді.
3. Для металу, що входить до складу солі **C**, та його аналогів у Періодичній системі елементів порівняйте електронегативності і зіставте їх зміну з положенням цих металів в ряді стандартних електродних потенціалів.
4. Схарактеризуйте катіон та аніон солі **C** за теорією жорстких та м'яких кислот і основ Пірсона і зробіть висновок стосовно стійкості солі.

Відповіді

1. **A** – LiF, **B** – SiF₄, **C** – Li₂[SiF₆], **D** – SiO₂·nH₂O, **E** – SiO₂.
2. $\text{Li}_2[\text{SiF}_6] = 2\text{Li}^+ + \text{SiF}_6^{2-}$.
3. Електронегативність монотонно зменшується в ряді Li–Na–K–Rb–Cs. Літій випадає із монотонної послідовності в ряді стандартних електродних потенціалів внаслідок малого радіуса і великої енергії гідратації.
4. Li⁺ – жорстка кислота, SiF₆²⁻ – м'яка основа, сіль має бути відносно нестійкою.

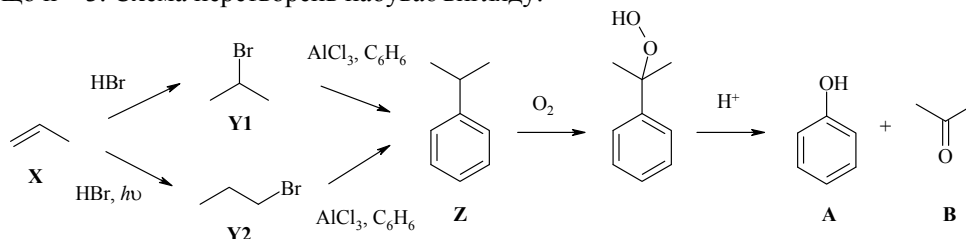
📖 Задача 8. Непросте гідробромовання

При дії на деякий алкен **X** бромоводно переважно утворюється продукт **Y**₁ (відношення молярних мас $M(\text{Y}_1) / M(\text{X}) = 2,93$). Якщо ця реакція відбувається в присутності молекулярного кисню на світлі, переважає продукт **Y**₂. Обидва продукти легко реагують з бенzenом у присутності алюміній хлориду, утворюючи єдиний вуглеводень **Z**, температура кипіння якого 158°C. Він є важливим промисловим продуктом. Нагрітий до кипіння **Z** входить у каталітичну реакцію з киснем, а при обробці утвореного продукту (масова частка кисню 21,0%) розведеною кислотою добувають суміш двох важливих речовин **A** та **B**, які легко розділити. Рідину **B** також можна отримати з **Y**₁ дією водного розчину лугу з подальшою обробкою розчином CrO₃ в піридині.

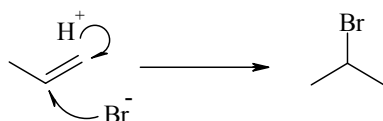
1. Визначте речовини **X**, **Y**₁, **Y**₂, **Z**, **A**, **B**.
2. Запишіть схеми всіх реакцій.
3. Поясніть залежність результату реакції алкену з бромоводнем від умов її проведення. Чи відрізняються при цьому механізми?
4. Чому при реакції як **Y**₁, так і **Y**₂ з бенzenом утворюється єдиний продукт?
5. Чому речовини **A** і **B** легко розділяються?

Розв'язок

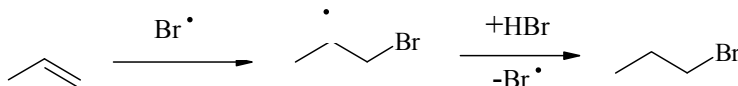
1. При реакції C_nH_{2n} з бромоводнем отримаємо лише $C_nH_{2n+1}Br$. Обчислюємо, що $n = 3$. Схема перетворень набуває вигляду:



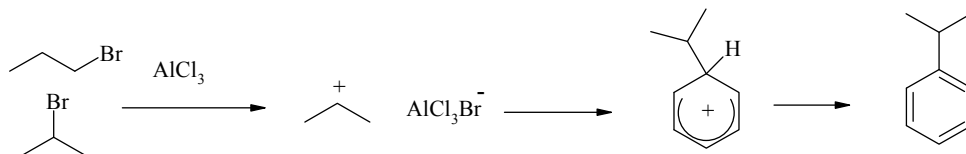
3. Звичайне приєднання бромоводню дає лише 2-бромпропан за механізмом електрофільного приєднання, який схематично можна зобразити наступною схемою:



В присутності кисню механізм змінюється на радикальний (перекисний ефект Хараша):



4. В реакції Фріделя–Крафтса утворюються лише ізопропілбензол, що впливає з її механізму (ізопропіл-катион набагато стійкіший за пропіл-катион):



5. Ацетон, на відміну від фенолу, не здатний утворювати водневі зв'язки та легко відганяється з реакційної суміші.

📖 Задача 9. Комплекс

Елемент **X** у вільному вигляді є металом, який погано розчиняється у розведеній хлоридній кислоті. Але пропускання над розчином газоподібного хлору веде до повного розчинення певної наважки металу. З розчину, який містить надлишкову кількість кислоти, легко виділяється продукт складу $H[XCl_n] \cdot 3H_2O$ (координаційне число для **X** дорівнює 6) масою 8,02 г. Якщо ж надлишковою була кількість металу, то можливе утворення хлориду XCl_a масою 4,79 г або ж XCl_{2a} масою 5,50 г. Останній при нагріванні утворює 2,07 г сполуки XCl_3 та сполуку **Z**, аніон якої містить елемент **X**. Пропускання гідрогенсульфіду як над XCl_3 , так і над **Z** веде до утворення чорної нерозчинної у воді сполуки елемента **X**.

Нагрівання металу **X** на повітрі при 300°C веде до утворення оксиду XO_a , який при підвищенні температури розкладається, втрачаючи 3,64% ваги.

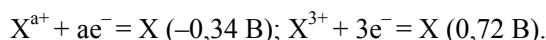
1. Визначте елемент **X** та всі невідомі речовини, прийнявши виходи всіх реакцій 100%.

2. Запишіть рівняння згаданих реакцій.

3. Скільки і яких ізомерів можливі для сполуки $\text{H}[\text{XCl}_n] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, якщо в ній всі атоми хлору входять до координаційної сфери?

4. Яка справжня координаційна структура сполук XCl_{2a} та **Z**? Поясніть причини цього.

Стандартні електродні потенціали для відповідних процесів наведено в дужках:



5. Обчисліть стандартний електродний потенціал процесу $\text{X}^{3+} + (3-a)\text{e}^- = \text{X}^{a+}$.

Розв'язок

1-4. З того факту, що 4,79 г XCl_a і 5,50 г XCl_{2a} містять однакову кількість металу, обчислюємо молярну масу еквівалентів $M_{\text{екв}}(\text{X}) = 204 \text{ г/моль}$, при $a = 1$ це **Tl**. Сполука TlCl_2 насправді є комплексною ($\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$), оскільки ступінь окиснення +2 талію невластивий. Кристалогідрат має склад $\text{H}[\text{TlCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, координаційна будова $\text{H}[\text{TlCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ передбачає існування комплексного аніона у вигляді двох просторових ізомерів за *цис-транс*-типом. Сполука **Z** має найпростішу формулу Tl_2Cl_3 , яка з урахуванням координаційного числа талію відповідає складу $\text{Tl}_3[\text{TlCl}_6]$. Нерозчинний у воді сульфід Tl_2S , при його утворенні відбувається окиснення гідрогенсульфіду. Оксид **TlO** ($\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{Tl}_2\text{O}_3$) при прожарюванні виділяє кисень, перетворюючись на Tl_2O .

5. Значення стандартних потенціалів нормовані на 1 електрон, тому для процесу $\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Tl}^+$ стандартний електродний потенціал становить $(0,72 \cdot 3 - (-0,34)) / 2 = 1,25 \text{ (В)}$.

📖 Задача 10. Розчинність осадів

Для солей SrCO_3 та SrC_2O_4 добутки розчинності становлять $1,1 \cdot 10^{-10}$ та $1,6 \cdot 10^{-7}$ відповідно. Константи дисоціації відповідних кислот: для H_2CO_3 $K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$; для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$.

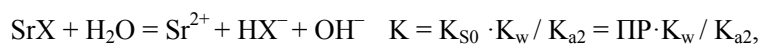
1. Обчисліть розчинність солей у воді без урахування гідролізу та з урахуванням першого ступеня гідролізу.

2. Обчисліть рН розчинів цих солей.

3. Для якої з цих солей ігнорування в розрахунках другого ступеня гідролізу приводить до більшої похибки в оцінці розчинності?

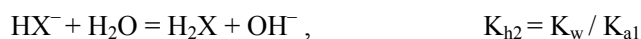
Розв'язок

1, 2. Для іонів карбонату й оксалату без урахування гідролізу розчинність становить $1,05 \cdot 10^{-5}$ і $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, відповідно. Перший ступінь гідролізу врахуємо, розглядаючи вплив реакції



що дає розчинність $2,84 \cdot 10^{-5}$ та $3,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л при рН 9,5 та 8,5, відповідно.

3. Відповідь на питання можна знайти, розглядаючи реакції



при вихідних концентраціях $c(\text{OH}^-) = c(\text{HX}^-) = 2,84 \cdot 10^{-5}$ та $3,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, відповідно. Похибка для карбонату виявляється більшою.

📖 Задача 11. Загадкова рідина

Нерозчинна у воді жовтувата рідина **A** при нагріванні на повітрі утворює тверду речовину **B**, що використовується як пігмент фарб та магнітний матеріал, і газ **B**, розчинний у розчинах лугів. При розкладі **A** за відсутності повітря утворюються тверда речовина **Г** і газ **Д**, інертний до кислот та лугів. Гази **B** і **Д** мають однаковий якісний склад.

Неводні розчини речовини **A** взаємодіють із кислотами та лугами. Під дією лугів утворюється нестійка речовина **E** з неприємним запахом, водні розчини якої проявляють властивості слабкої кислоти, здатної утворювати кислі (**Ж**) та середні (**З**) солі. При дії на речовину **A** сульфатної кислоти утворюється суміш газів **Д** та **I**, відносна густина якої за воднем становить 11,83, та солі **K**.

1. Визначте речовини **A–K**.
2. Наведіть структурну формулу речовини **A**.
4. Грунтуючись на знаннях про донорно-акцепторний механізм утворення зв'язків, поясніть склад молекули **A** і передбачте склад аналогічних сполук ніколу та хрому.

Відповіді

1. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Fe_2O_3 , CO_2 , Fe , CO , $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, H_2 ; суміш H_2 з CO складу 1 : 5.
2. Молекула CO приєднується до атома металу атомом карбону.
3. До завершення зовнішньої електронної оболонки атому Fe не вистачає 5 електронних пар, отже, координуватимуться п'ять молекул CO . Аналоги: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

11 КЛАС

📖 Задача 1. Радіоактивний розпад

Ряд радіоактивного розпаду – це послідовність нуклідів, що утворюються при розпаді певного початкового нукліда. Послідовність закінчується певним, характерним для ряду, стабільним елементом **X**. Вважають, що існує три основні природні ряди, вихідними нуклідами яких є ^{238}U , ^{235}U та ^{232}Th . Внаслідок низки α - та β -розпадів утворюються нукліди елемента **X**. Ряд ^{238}U містить загалом 14 розпадів.

Окрім згаданих трьох рядів, у природі зустрічається ще один радіоактивний ряд елемента **Y**, який містить таку саму кількість α -розпадів, що й ряд ^{238}U , а кількість β -розпадів така, як у ряді ^{235}U . Кінцевим продуктом розпаду цього ряду є нуклід елемента **Z**, сусіднього з **X** у Періодичній системі елементів. При бомбардуванні урану протонами утворюються ядра елемента **Y** та нейтрони. При опроміненні **Z** протонами високої енергії утворюється лише кінцевий продукт ряду ^{238}U .

Для довідки: для ^{238}U період напіврозпаду $\tau_{0,5} = 4,5 \cdot 10^9$ років; вік Землі $\approx 5,5$ млрд років; рівняння вікової рівноваги:

$$N_1 \cdot \lambda_1 = N_2 \cdot \lambda_2 = \dots = N_i \cdot \lambda_i,$$

де N – кількість атомів, λ – константа швидкості процесу розпаду, $\lambda = \ln 2 / \tau_{0,5}$, $\tau_{0,5}$ – період напіврозпаду.

Радіоактивність зразка $a = N \cdot \lambda$; масова частка **Y** в чистому ^{238}U складає $2 \cdot 10^{-6} \%$.

1. Визначте елемент **X**, підтвердивши відповідь розрахунками.
2. Визначте кількість розпаду кожного з типів (α - та β -) у трьох природних рядах, запишіть кінцевий продукт кожного з рядів.
3. Нехай за часів утворення Землі радіоактивність зразка ^{238}U становила a_0 розпадів/рік. Виразіть радіоактивність цього зразка в наш час, врахувавши, що встановилась вікова рівновага. Чи став цей зразок безпечнішим?
4. Визначте елементи **Y** та **Z**.
5. Розрахуйте період напіврозпаду **Y**, припустивши, що між ним та ^{238}U існує вікова рівновага.
6. Як ви вважаєте, чому в літературі часто не розглядають четвертий природний ряд радіоактивного розпаду?

Розв'язок

1. Кожна α -частинка має масу приблизно 4 а.о.м і заряд ядра +2 (є атомарним катіоном $^4\text{He}^{2+}$), а β -частинка (електрон) має нульову масу та заряд -1. Нехай при розпаді ^{238}U утворилось x α -частинок, а також y β -частинок. Тому $x + y = 14$, масове число утвореного нукліда **X** буде дорівнювати $(238 - 4 \cdot x)$. Отже, порядковий номер

$$92 - 2 \cdot x + y = (106 - 3 \cdot x).$$

Розглянемо можливі варіанти:

Значення x	Масове число, а.о.м.	Порядковий номер	Елемент
1	234	103	Lr
2	230	100	Fm
3	226	97	Bk
4	222	94	Pu
5	218	91	Pa
6	214	88	Ra
7	210	85	At
8	206	82	Pb!
9	202	79	Au

З наведених даних єдиним правильним висновком буде такий: $x = 8$, елемент **X** – плумбум.

2. В ряді ^{238}U – 8 α - та 6 β -розпадів. Кінцевий продукт ^{206}Pb .

Продукти: ^{238}U (8 α , 6 β) \rightarrow ^{206}Pb , ^{235}U (7 α , 4 β) \rightarrow ^{207}Pb , ^{232}Th (6 α , 4 β) \rightarrow ^{208}Pb .

3. $a_t = a_0 \cdot 2^{-t/\tau_{0,5}}$. В результаті радіоактивного розпаду утворилася низка радіоактивних ізотопів, а їх активність однакова (витікає з рівняння вікової рівноваги). Тому дійсна радіоактивність буде в 14 разів вища, якщо врахувати, що всі ізотопи залишаються у зразку, тобто буде становити $14a_t$ (можливо, трохи менше за рахунок виділення газу радону – одного з членів ряду). Загальна радіоактивність зразка: $6a_0$.

4. Сусідами плумбуму в Періодичній системі елементів є талій та вісмут. Розглянемо ці два варіанти. Якщо **Z** – талій, то елемент **Y** – нептуній. Якщо ж **Z** – вісмут, то **Y** – америцій. Виходячи зі способу отримання **Y**, другий варіант відкидаємо. Отже, четвертий радіоактивний ряд – це ^{237}Np (8 α , 4 β) \rightarrow ^{205}Tl .

5. Нехай маса зразка чистого урану m_0 , тоді маса нептунію у ньому буде $2 \cdot 10^{-8} \cdot m_0$. Кількість атомів урану $N_U = m_0 / 238$, а кількість атомів нептунію у зразку

$$N_{\text{Np}} = 2 \cdot 10^8 \cdot m_0 / 237.$$

Рівняння вікової рівноваги:

$$N_1 \cdot \lambda_1 = N_2 \cdot \lambda_2,$$

причому $\lambda = \ln 2 / \tau_{0,5}$. Після розрахунків отримуємо значення $\tau_{0,5} = 90,4$ роки.

6. В літературі часто не вказують про існування ряду нептунію, оскільки вміст нептунію у природних сполуках дуже низький і він не відіграє важливої ролі у природному синтезі елементів. Крім того, цей ряд вперше був вивчений у лабораторних умовах та тривалий час вважався штучним.

📖 Задача 2. Електронна та просторова будова

Молекула бінарної сполуки	BeH_2	H_2O	ClF_3	SO_3	SiH_4	X	Y
Просторова будова (показати і неподілені електронні пари)							
Тип гібридизації центрального атома							
Геометрія молекули						октаедр	тригональна піраміда
Загальна кількість електронів у молекулі							

Геометрія: лінійна, кутова, плоска трикутна, T-подібна, тетраедр.

Тип гібридизації: sp, sp^2 , sp^3 , sp^3 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 .

Кількість електронів: 6, 10, 18, 34, 40, 44, 70.

1. Впишіть у відповідні клітини таблиці наведені нижче неї дані.
2. Визначте молекули **X** (неполярна) та **Y** (полярна). Наведіть свої міркування.
3. Зобразьте просторову будову молекул **X** та **Y**, позначивши неподілені електронні пари центрального атома.

Кобальту(II) та кобальту(III) в координаційних сполуках притаманне координаційне число 6.

4. Зобразьте можливі ізомери комплексних іонів а) $[\text{Co}(\text{en})\text{Br}_2\text{Cl}_2]^-$ (en – етилендіамін), б) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$, в) $[\text{CoCl}_3(\text{CN})_3]^{3-}$ (координація ціанід-іонів відбувається через атом карбону). Вкажіть оптичні та геометричні ізомери.

5. Визначте стан гібридизації центрального іона в комплексах. Вкажіть внутрішньоорбітальні та зовнішньоорбітальні комплекси.

6. Як d-рівні розщеплюються в кристалічних полях а) октаедричної, б) тетраедричної, в) квадратної симетрії?

7. Оцініть магнітні моменти комплексних іонів а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Для довідки: магнітний момент $\mu = \{n \times (n + 2)\}^{1/2}$ магнетонів Бора (м.б.), n – кількість неспарених електронів.

Розв'язок

1-3.

Молекула	BeH_2	H_2O	ClF_3	SO_3	SiH_4
Просторова будова	$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$				
Гібридизація центрального атома	sp	sp^3	sp^3d	sp^3	sp^3
Геометрія молекули	лінійна	кутова	T-подібна	плоский трикутник	тетраedr
Кількість електронів у молекулі	6	10	44	40	18

Молекула	X	Y
Гібридизація центрального атома	sp^3d^2	sp^3
Геометрія молекули	октаedr	тригональна піраміда
Кількість електронів у молекулі	34 або 70	70 або 34

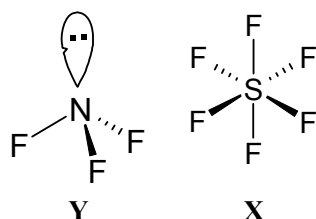
Припустимо, що **X** (AL_6) має 34 електрони, тоді атом L містить електронів менше за $\frac{\text{загальна кількість е}}{\text{кількість атомів L}} = \frac{34}{6} = 5,7$. Можливі елементи – H, Li, Be, B, з яких

більш-менш вірогідним виглядає лише H. Атом A містить: $34 - 6 \cdot 1 = 28$ електронів – це атом Ni. Але молекули NiH_6 не існує! Таким чином, молекула **X**

має 70 електронів, а атом L має містити електронів менше за $\frac{70}{6} = 11,7$. Така умова підходить для H та F. Якщо атом L – це F, то атом A містить $70 - 6 \cdot 9 = 16$ електронів, що відповідає S, X – SF₆. Варіант L = H не підходить.

Молекула Y має 34 електрони, тоді атом L має містити електронів менше за $\frac{34}{3} = 11,3$. Така умова підходить для атомів H та F. Якщо L = F, то атом A містить $34 - 3 \cdot 9 = 7$ електронів, що відповідає N. Отже, Y – NF₃.

Будова молекул:



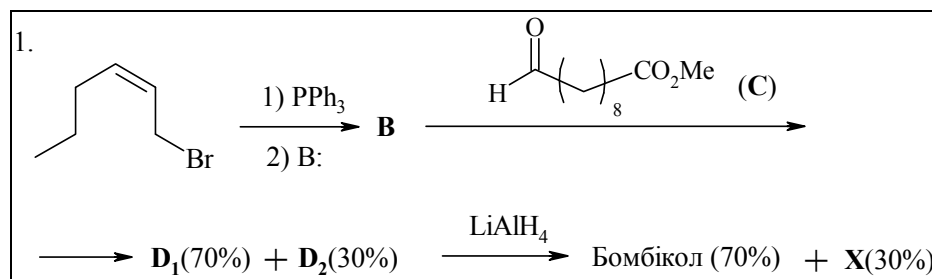
4. а) Три геометричні ізомери, з яких один складається з двох оптичних антиподів; б) два геометричні ізомери; в) два геометричні ізомери.

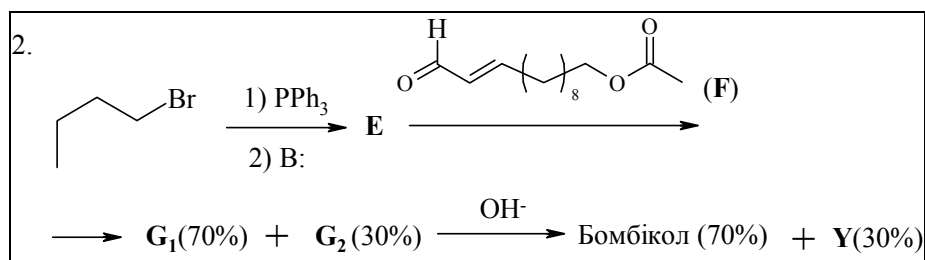
5. а) d^2sp^3 , внутрішньоорбітальний; б) sp^3d^2 , зовнішньоорбітальний; а) d^2sp^3 , внутрішньоорбітальний.

7. а) Чотири неспарені електрони, $\mu = 4,90$ м.б.; б) один неспарений електрон, $\mu = 1,73$ м.б.

📖 Задача 3. Бомбікол класичний

Німецький хімік Адольф Фрідріх Бутенандт став відомим завдяки своїм досягненням з виділення та синтезу природних сполук. У 1939 році під тиском гітлерівського уряду він був змушений відмовитися від присудженої Нобелівської премії та зміг отримати її лише в 1949 році. Одним з найбільш показових прикладів складних задач, які ставив та розв'язував цей видатний хімік, є виділення та встановлення структури бомбіколу, сполуки, яку виробляють самки метеликів тутового шовкопряду для приваблення самців. Для того щоб виділити 3 мг цієї сполуки, Бутенандту та співробітникам довелось обробити 31000 заліз метеликів! Структура цієї сполуки виявилась, однак, досить простою, і вже протягом найближчого часу після її виділення було запропоновано одразу декілька методів синтезу бомбіколу. Нижче наведені схеми двох з них.

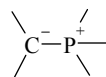




Сполуки **X** та **Y** є стереоізомерами бомбіколу (брутто-формула $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$). При цьому їхній біологічний ефект на порядок слабший, ніж у бомбіколу.

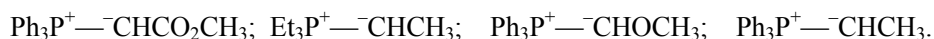
1. Вкажіть структури всіх сполук, позначених літерами, а також бомбіколу. Назвіть сполуки **X**, **Y**, а також бомбікол у відповідності з номенклатурою ІЮПАК.

Сполуки **B** та **E** відносяться до так званих ілідів фосфору, тобто до сполук,

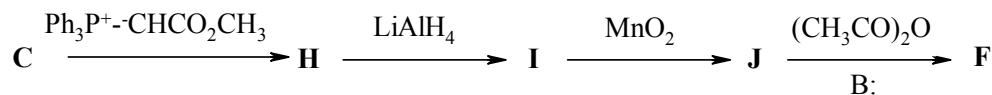


у структурі яких присутній фрагмент . Такий розподіл зарядів у молекулах ілідів призводить до їх високої реакційної здатності як C-нуклеофілів, що робить їх достатньо корисними реагентами в органічному синтезі.

2. Нижче наведено ряд деяких ілідів фосфору. Розташуйте їх в ряду зменшення стабільності. Свою відповідь обґрунтуйте.



Сполуку **F** можна отримати з **C** за наступною схемою:

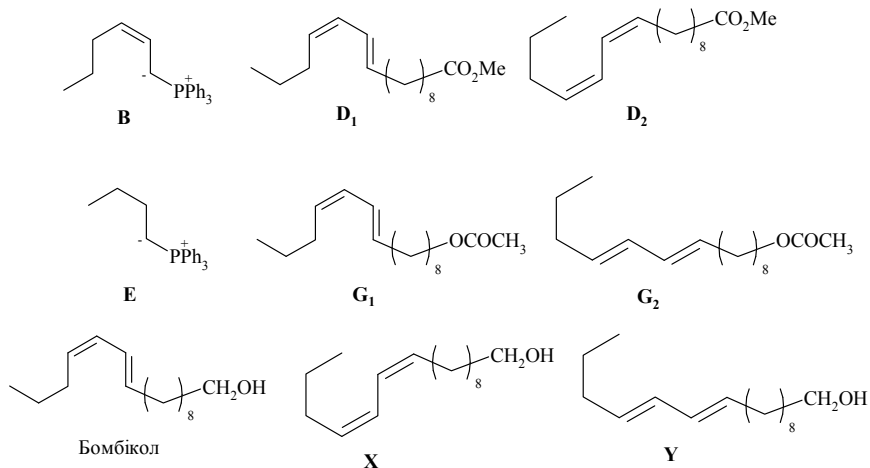


4. Визначте всі невідомі речовини в цій схемі.

5. Чому на стадії одержання **J** з **I** не можна використовувати KMnO_4 ?

Розв'язок

1.



2. Встановіть будову сполук **A** – **Г**, якщо всі атоми гідрогену у молекулі **A** є еквівалентними.

3. Поясніть причину незвичної реакційної здатності **B**.

4. Скільки сигналів спостерігається в спектрах ^1H та ^{13}C ЯМР сполук **A** – **Г**?

Розв'язок

Визначимо емпіричну формулу **X** ($\text{ZC}_x\text{H}_y\text{O}_z$, Z – невідомий елемент).

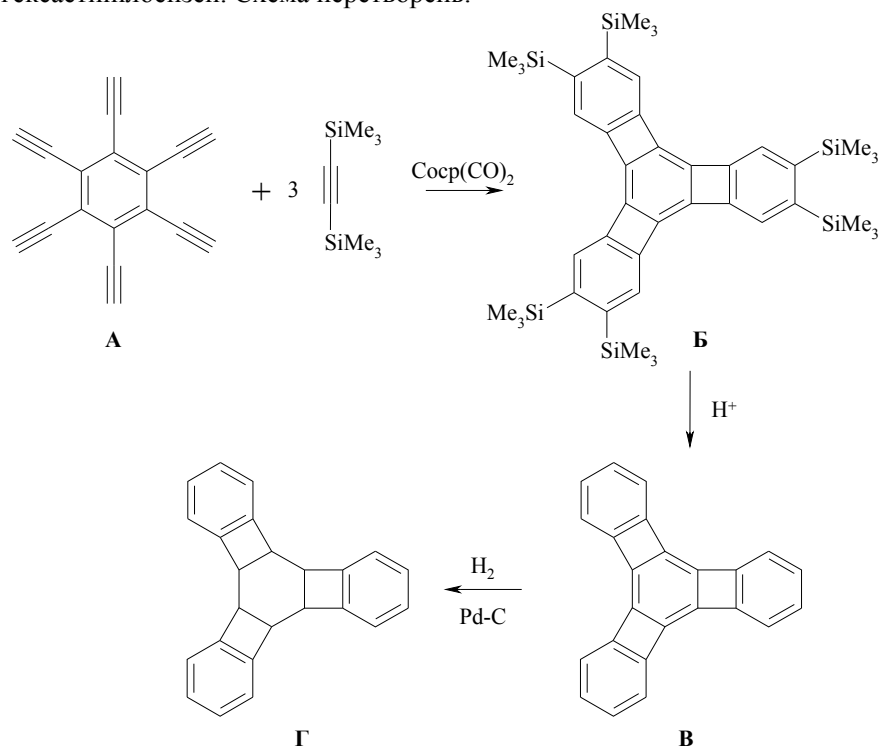
$$M(\text{Z}) : (12 \cdot x) : y : (16 \cdot z) = (100 - 46,7 - 2,8 - 17,8) : 46,7 : 2,8 : 17,8,$$

$$M(\text{Z}) : x : y : z = 32,7 : 3,89 : 2,8 : 1,11 = 29,4 : 3,5 : 2,5 : 1 = 58,9 : 7 : 5 : 2.$$

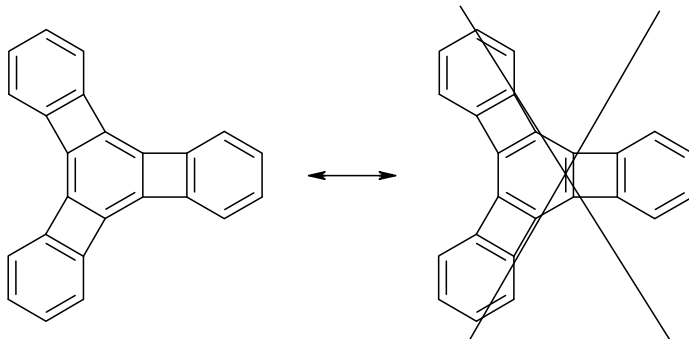
При $x = 7$, $y = 5$, $z = 2$ маємо: $M(\text{Z}) = 58,9$, Z – Co або Ni , **X** – $\text{ZC}_7\text{H}_5\text{O}_2$, або ж $\text{Z}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$.

Для більш точного встановлення металу скористаємося правилом Сіджвіка: у комплексних сполуках стійкими є такі електронні конфігурації центрального атома, які подібні до конфігурації найближчого інертного газу, що стоїть після цього металу у Періодичній системі елементів. Так, конфігурація атома кобальту $[\text{Ar}]3d^74s^2$, а ніколу – $[\text{Ar}]3d^84s^2$. До конфігурації найближчого інертного газу, криптону ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$) атому кобальту бракує 9 електронів, а атому ніколу – 8. Циклопентадієніл є донором 5 електронів, оксид карбону (II) – 2. Таким чином, сумарно ліганди дають 9 електронів, що і є необхідними для кобальту. Отже, **X** – $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$.

Виходячи з того, що молекула **A** має містити потрібні зв'язки, з високої симетрії цієї молекули, а також з брутто-формули **B** приходимо до висновку, що **A** – гексаєтинілбензен. Схема перетворень:



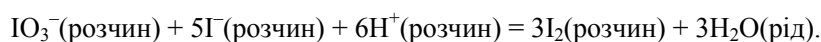
Внаслідок наявності в молекулі **В** трьох циклобутанових фрагментів лише одна резонансна структура, що зображена вище, реалізується (в альтернативній структурі кратний зв'язок знаходиться всередині циклобутанового кільця, що викликає значне напруження). Таким чином, кратні зв'язки центрального бензенового кільця не є спряженими і поведуться як звичайні олефінові, зокрема легко приєднують водень:



4. ^1H ЯМР: А – 1; Б – 2; В – 2; Г – 3. ^{13}C ЯМР: А – 3; Б – 5; В – 4; Г – 4.

📖 Задача 5. Кінетичний експеримент

Ця реакція використовується в аналізі для визначення йодид-іона:



Результати кінетичного експерименту при 25°C наведено в таблиці.

Молярні концентрації			Швидкість реакції, моль/(л·с)
Г	IO_3^-	H^+	
0,010	0,10	0,010	0,60
0,040	0,10	0,010	2,40
0,010	0,30	0,010	5,40
0,010	0,10	0,020	2,40

1. Визначте порядок реакції за кожним з реагентів, відповідь обґрунтуйте.
2. Обчисліть константу швидкості цієї реакції.
3. Обговоріть можливість перебігу цієї реакції як елементарної.
4. Дослідження кінетики часто виконують за створюваних умов для псевдопершого порядку. Поясніть цей термін і покажіть, як слід змінити умови проведення реакції, щоб вона мала псевдоперший порядок за Г.
5. Енергія активації цієї реакції становить 84 кДж/моль . У скільки разів пришвидшиться реакція при 25°C , якщо знизити енергію активації на 10 кДж/моль ?

Відповіді

1. Г – 1, IO_3^- – 2, H^+ – 2.
2. $k = 6 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^{-4} \text{ л}^4 \text{ с}^{-1}$.
3. Зіткнення 5 частинок вкрай малоймовірне.
4. За великого надлишку IO_3^- та H^+ .
5. 56 разів.

📖 Задача 6. Добування електролізом

Одним з методів добування розчинів речовини **X** є електроліз розчинів солі **A**. Через 100,0 г насиченого розчину **A** пропускали електричний струм до повного знебарвлення розчину. При цьому на аноді виділилося 1,253 л газу **B** (густина $d = 1,309$ г/л, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм), а на катоді – 6,56 г твердої речовини **C**. До проби одержаного розчину додали надлишок цинку, в результаті чого виділилося 733,5 мл газу **D** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм), при спалюванні якого на повітрі утворилося 0,543 мл ($d = 1,105$ г/мл) безбарвної рідини **E**. Цинк, що не прореагував, відокремили і до отриманого розчину додали надлишок розчину BaCl_2 . Випав білий осад масою 6,99 г.

1. Визначте речовини **A** – **X**.
2. Напишіть рівняння реакцій.
3. Обчисліть концентрації розчинів **A** і **X**.
4. Як можна добувати більш концентровані розчини **X**?

Розв'язок

Молярна маса газу **B**: $M = \frac{d \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,309 \cdot 8,314 \cdot 298}{101,325} = 32$ (г/моль). Це

кисень. Отже, електролізу піддали сіль оксигеновмісної кислоти. Речовина **C**, що виділяється на катоді, – метал. Знайдемо молярну масу його еквівалентів.

$$n(\text{O}_2) = \frac{1,253 \cdot 1,309}{32} = 0,05125 \text{ (моль)}, M_e(\text{C}) = \frac{6,56}{0,05125 \cdot 4} = 32 \text{ (г/моль)}.$$

Цьому значенню відповідають декілька металів, але молібден та іридій не утворюють стійких солей в ступенях окиснення +3 і +6, відповідно. Отже, **C** – мідь, **A** – відповідна сіль оксигеновмісної кислоти. В отриманому після електролізу розчині повинна залишатися тільки кислота **X**, взаємодія якої з цинком призводить до виділення газу **D**. Знайдемо його кількість речовини:

Ступінь окиснення	$M(\text{C}), \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	Можливий метал
1	32	–
2	64	Cu
3	96	Mo?
4	128	–
5	160	–
6	192	Ir?

$$n(\text{D}) = \frac{0,7335 \cdot 101,325}{8,314 \cdot 298} = 0,03 \text{ (моль)}.$$

Припустимо, що з однієї молекули **D** утворюється одна молекула **E**, і знайдемо молярну масу **E**:

$$M(\text{E}) = \frac{0,543 \text{ мл} \cdot 1,105 \text{ г/мл}}{0,03 \text{ моль}} = 20 \text{ г/моль}.$$

Рідина з такою молярною масою – це HF, але HF не може утворюватися при горінні на повітрі як єдиний продукт. Отже, до складу **E** повинен входити принаймні один атом кисню. Таким чином, молярна маса **D** $M(\text{D}) = (20 - 16) =$

= 4 (г/моль). З усіх можливих варіантів це може відповідати лише дейтерію D_2 . Розрахунок при інших співвідношеннях D до E не приводить до адекватних значень молярних мас. Таким чином, E – важка вода D_2O . Після реакції з цинком у розчині залишається розчинна сіль, що утворює осад Ba_xAn_y . Знаючи масу солі і кількість дейтерію, що виділився, можна знайти молярну масу кислотного залишку. При $x = y = 1$, $M(An) = 96$ (г/моль), що відповідає сульфату-аніону. Отже, X – дейтеросульфатна кислота D_2SO_4 , а електролізу піддавали розчин $CuSO_4$ у важкій воді. Обчислимо концентрації речовин у розчинах.

$$m(CuSO_4) = \frac{6,56 \text{ г}}{64 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot 160 \text{ г/моль} = 16,4 \text{ г},$$

масова частка $w(CuSO_4) = 16,4\%$.

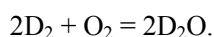
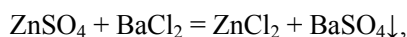
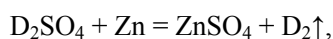
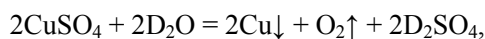
$$\text{Маса } m(D_2SO_4) = \frac{6,56 \text{ г}}{64 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot 100 \text{ г/моль} = 10,25 \text{ г}.$$

Маса розчину після електролізу складає

$$[100 \text{ г} - m(Cu) - m(O_2)] = [100 \text{ г} - 6,56 \text{ г} - (0,05125 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1})] = 91,8 \text{ г}.$$

$$\text{масова частка } w(D_2SO_4) = \frac{10,25}{91,8} = 0,1116 \text{ (11,16\%)}.$$

Рівняння реакцій:



Більш концентровані розчини дейтеросульфатної кислоти можна добувати, наприклад, додаючи в отриманий розчин SO_3 . Випарювання важкої води є економічно недоцільним.

📖 Задача 7. Періодичний закон

Властивості елементів часто можна охарактеризувати, виходячи з їхнього положення в таблиці Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. В експериментах, проведених у лютому-червні 2005 року, російські та американські вчені добули три атоми 118-го елемента. Ядра 118-го елемента з масовим числом 294 утворилися внаслідок бомбардування мішені з каліфорнію-249 атомами кальцію-48. Дослідники зафіксували α -розпад 118-го елемента з утворенням елемента X , який, у свою чергу, при α -розпаді утворює елемент Y .

Дайте обґрунтовані відповіді на такі питання.

1. Які елементи розташовані в таблиці Періодичної системи безпосередньо над елементами Y , X і 118?

2. Передбачте зміну енергій іонізації атомів в ряді елементів від Y до 118. Порівняйте енергії іонізації атомів елементів Y , X і 118 з енергіями іонізації атомів елементів, розташованих у таблиці Періодичної системи безпосередньо над ними.

3. Передбачте найбільш вірогідні ступені окислення елемента **X** та вкажіть, який з них є найбільш стабільним.

Можна очікувати, що в недалекому майбутньому будуть відкриті елементи, в яких йде заповнення підрівня 5g.

4. Яким є заряд ядра атома першого g-елемента? Запишіть його електронну конфігурацію. В якому періоді він знаходиться?

5. Скільки g-елементів може знаходитися в одному періоді?

6. Чому повинна дорівнювати максимально можлива кількість неспарених g-електронів (прийміть, що орбіталі g-рівня мають однакову енергію)?

7. Енергія електрона атома водню на 1s-підрівні становить -13,6 еВ. Розрахуйте енергію, необхідну для видалення електрона з 5g-підрівня.

Відповіді

1. Pb (114), Po (116), Rn (118).

2. Енергія іонізації зростає від елемента 114 до елемента 118 внаслідок збільшення зарядів ядер. Енергії іонізації атомів елементів 114, 116, 118 нижче, ніж енергії іонізації верхніх аналогів внаслідок того, що електрони зовнішнього рівня займають орбіталі з вищою енергією (більшими значеннями головного квантового числа).

3. Грунтуючись на тенденції зміни типових ступенів окислення елементів 16 групи, можна передбачати характерні ступені окислення +4 та +2, з яких останній є більш стабільним.

4. $Z = 121$, 8-й період.

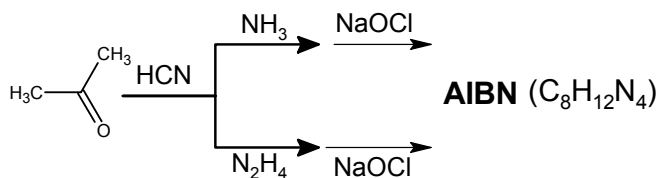
5. 18 g-елементів.

6. Максимально 9 неспарених g-електронів.

7. 0,544 еВ.

📖 Задача 8. Полімеризація

Нижче наведено схему синтезу одного з найпопулярніших ініціаторів радикальної полімеризації – азосполуки **AIBN**:



1. Наведіть по стадіях синтез **AIBN**.

2. Наведіть механізм полімеризації стиролу (фенілетену) в присутності **AIBN**.

3. Які властивості **AIBN** обумовлюють його використання в якості порутворювача в синтезі пінопластів?

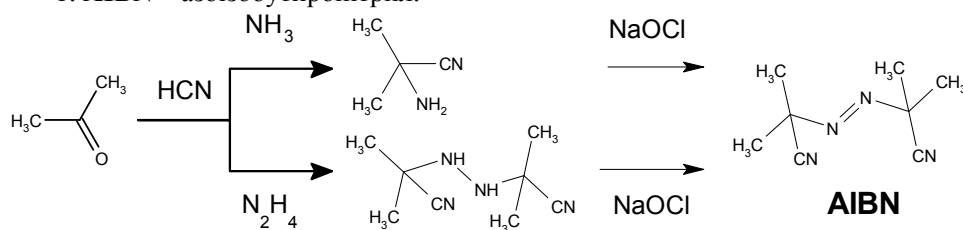
4. За допомогою методу стаціонарних концентрацій доведіть, що

$$V_p = k \cdot V_i^{0,5} \cdot [M],$$

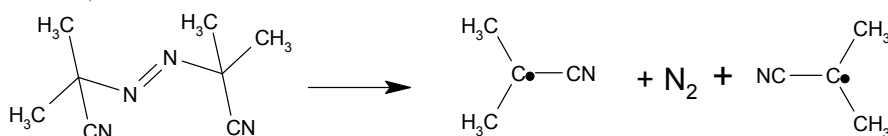
де V_p та V_i – швидкості полімеризації та ініціювання відповідно, а $[M]$ – концентрація мономера.

Розв'язок

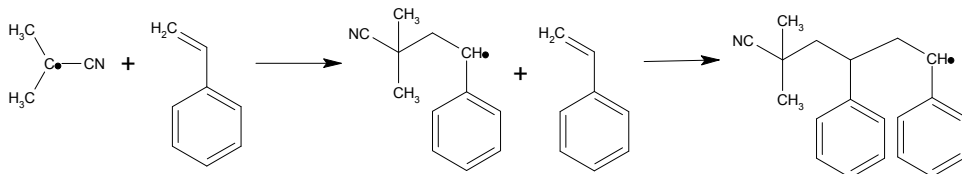
1. AIBN – азоізобутиронітрил.



2. Ініціювання:



Ріст ланцюга:



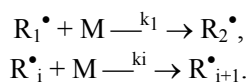
і т.д.

Обрив ланцюга:

А) Рекомбінація: $2 \text{R}\cdot \rightarrow \text{P}$.Б) Диспропорціювання: $2 \text{R}\cdot \rightarrow 2 \text{P}$.

3. При розкладі AIBN утворюється азот.

4.

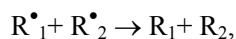


Реакційна здатність радикалів практично не змінюється із зростанням вуглецевого «хвоста», отже, можна вважати, що

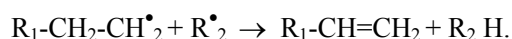
$$k_1 = k_2 = k_3 = \dots = k_i = \dots = k_p,$$

де k_p – константа зростання полімерного ланцюга.

Обрив відбувається або шляхом рекомбінації двох радикалів:



або шляхом диспропорціювання:



Застосовуючи метод стаціонарних станів, для стаціонарної концентрації радикалів маємо:

$$0 = \frac{dc_{\text{R}\cdot}}{dt} = V_i - k_0 \cdot c_{\text{R}\cdot}^2,$$

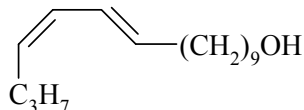
де V_i – швидкість ініціювання; k_0 – константа швидкості реакції обриву.

$$c_{R^*}^{\text{стац}} = (V_i/k_0)^{1/2},$$

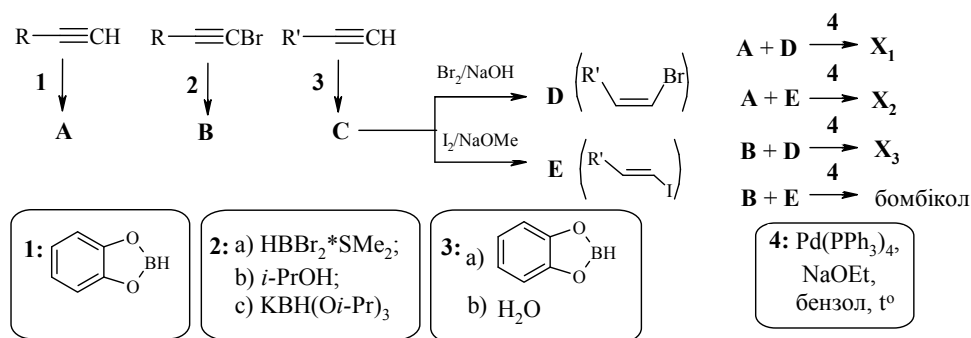
$$V_p = k_p \cdot c_{R^*}^{\text{стац}} \cdot c_M = k_p \cdot c_M \times \frac{V_i^{0.5}}{k_0^{0.5}} = k \cdot c_M \cdot V_i^{0.5}.$$

📖 Задача 9. Бомбікол сучасний

Більше ніж через 25 років після першого синтезу бомбіколу

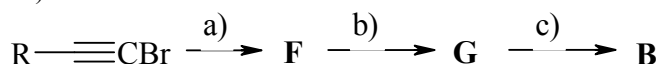


японські вчені Сугіноме і Судзукі запропонували наведену нижче схему синтезу бомбіколу та його стереоізомерів X_1 , X_2 , X_3 , в якій використали арсенал новітніх синтетичних методів.



1. Розшифруйте всі невідомі речовини, а також встановіть будову замісників R та R' , якщо відомо, що до складу сполук **A**, **B**, **C** входять лише водень, кисень, карбон та бор, масова частка якого в сполуках **A**, **B**, **C** складає 5,75; 5,46 і 5,05%, відповідно, а реакції **4** йдуть із збереженням конфігурації подвійного зв'язку.

Нижче наведено схему постадійного синтезу сполуки **B** (умови реакцій див. на першій схемі):



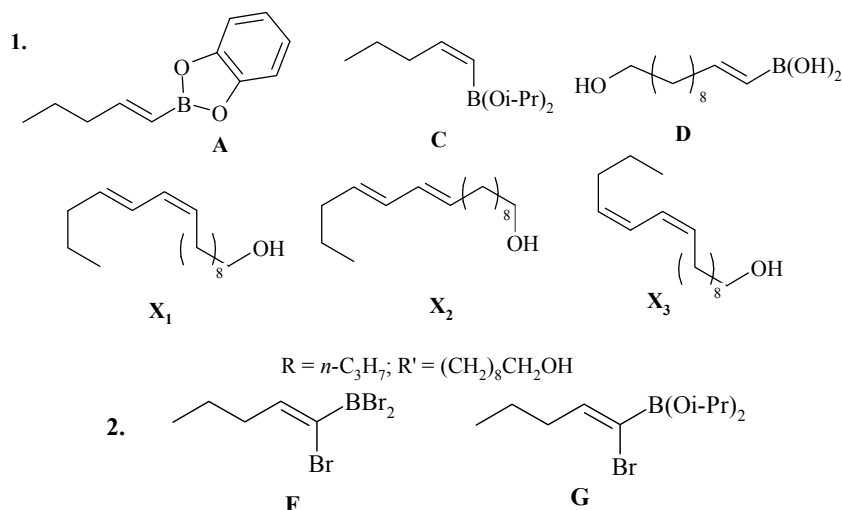
2. Розшифруйте сполуки **F** та **G**, якщо відомо, що сполуки **F** та **G** містять бром та бор, масова частка яких складає: Br: 75,3, B: 3,39% для **F** та Br: 28,9, B: 3,90% для **G**, а реакція в умовах (с) йде з оберненням конфігурації подвійного зв'язку.

Реакція **4** відноситься до групи реакцій так званого металокомплексного каталізу і має назву реакції Судзукі.

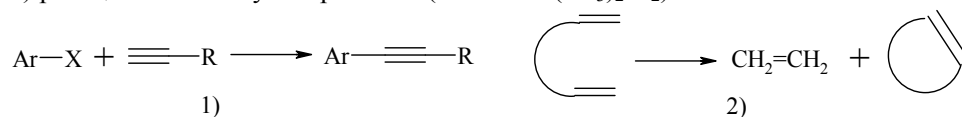
3. Які ще реакції із застосуванням металокомплексного каталізу вам відомі? Наведіть реагенти та умови проведення.

Атомну масу бору вважайте рівною 10,8 а.о.м., водню – 1 а.о.м., карбону – 12 а.о.м., бром – 80 а.о.м., кисню – 16 а.о.м.

Розв'язок

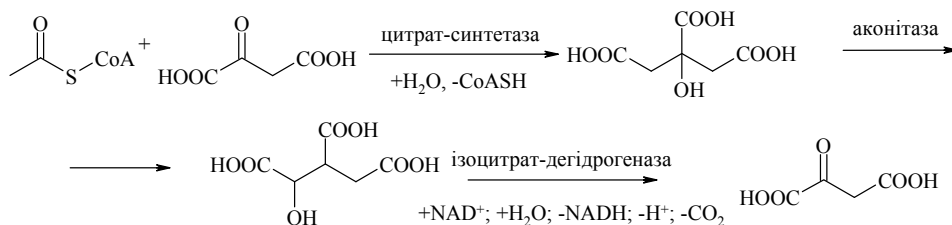


Прикладами реакцій із застосуванням металокомплексного каталізу можуть бути 1) реакція сполучення за Соногаширою ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N , ТГФ); 2) реакція метатезису за Граббсом ($\text{ArCH}=\text{Ru}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$) та інші:



📖 Задача 10. Примхлива отрута

Серед процесів метаболізму особливе місце посідає цикл Кребса, оскільки завдяки йому в організмі резервується чи не найбільша кількість енергії. Нижче наведено перші стадії циклу Кребса:



Наприкінці XIX століття отримали сполуку **X** (масові частки 23,0% Na, 24,0% C, 2,0% H), що є дуже отруйною. Як виявилось, її токсичність пов'язана з порушенням перебігу однієї з наведених вище стадій циклу Кребса внаслідок блокування дії відповідного ферменту. Проте вивчення дії сполуки **X** на кожен з виділених чистих ферментів показало, що **X** не є інгібітором жодного з них. При введенні сполуки **X** в організм через 2-3 години спостерігається майже повне її зникнення. Іншою ознакою дії **X** є накопичення в тканинах організму аномально високих кількостей лимонної кислоти.

1. Встановіть **X**, якщо відомо, що це – натрієва сіль одноосновної кислоти.
2. Що означають символи CoASH , NAD^+ та NADH ?
3. Поясніть токсичну дію сполуки **X**. Який з ферментів, задіяних у циклі Кребса, блокується? Яка речовина виступає інгібітором? Чому спостерігається накопичення лимонної кислоти?
4. Чому сполука **Y** (масові частки елементів: Na – 16,9%, C – 17,7%), що містить ті ж елементи, що й **X** (крім гідрогену), не є отруйною?
5. Як будуть виглядати ^1H та ^{13}C (з повною розв'язкою від протонів) ЯМР спектри **X** та **Y** (укажіть кількість сигналів та мультиплетність)?

Розв'язок

Знаючи, що **X** – це натрієва сіль монокарбонової кислоти, легко знаходимо її молярну масу

$$M(\text{X}) = A(\text{Na}) / w(\text{Na}) = 23 / 0,23 = 100 \text{ (г/моль)}.$$

Співвідношення кількостей речовини елементів в солі

$$n(\text{Na}) : n(\text{H}) : n(\text{C}) = (w(\text{Na}) / M(\text{Na})) : (w(\text{H}) / M(\text{H})) : (w(\text{C}) / M(\text{C})) = 1 : 2 : 2.$$

Крім того, до емпіричної формули **X** входять два атоми кисню карбоксильного фрагмента. Аналізуючи ці дані, приходимо до висновку, що формулу сполуки **X** можна записати як RH_2CCOONa , де залишок R має молекулярну масу

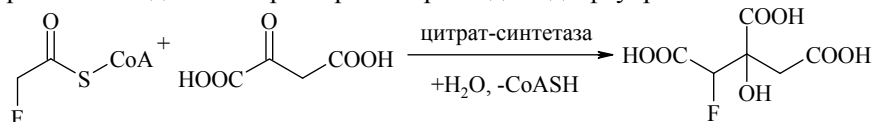
$$M(\text{R}) = M(\text{X}) - M(\text{Na}) - 2 \cdot M(\text{C}) - 2 \cdot M(\text{H}) - 2 \cdot M(\text{O}) = 19 \text{ (г/моль)}.$$

Єдиним можливим замісником виявляється $\text{R} = \text{F}$. Таким чином, **X** – монофлуороацетат натрію FCH_2COONa .

2. CoASH – скорочений запис так званого коферменту А, який є універсальним природним переносником ацильного фрагмента. Будова коферменту А є достатньо складною. Однією з головних його складових є залишок β -меркаптоетиламіну з вільним SH-залишком. Саме до цього залишку приєднується ацильна група, що переноситься (звідси і символи «SH»).

NAD^+ , NADH – скорочений запис відповідно окисненої та відновленої форм нікотинамідаденіннуклеотиду, що належать до найпоширеніших природних переносників гідрид-іонів. Вони виконують основну роль у більшості реакцій окиснення гідроксильної групи до карбонільної (NAD^+), а також зворотної реакції (NADH) у живих організмах.

3. Оскільки сам флуороацетат не діє як інгібітор на чисті ферменти, то інгібітором слугує продукт його метаболізму. Про те, що флуороацетат вступає в метаболічний процес, свідчить і майже повне його зникнення через деякий час після введення. Те, що його мішенню є стадії циклу Кребса, наводить на думки, що саме таким шляхом перебігає метаболізм монофлуороацетату. Дійсно, як відомо, джерелом ацетильного залишку для синтезу ацетил-коферменту А є ацетат. Беручи до уваги невелику різницю у структурах монофлуороацетату та ацетату, можна прогнозувати, що перший буде подібним чином утворювати монофлуороацетил-кофермент А. Подальше перетворення призводить до флуоролимонної кислоти:



Саме ця речовина і блокує наступний фермент – аконітазу. Цей факт пояснює, чому спостерігається накопичення лимонної кислоти: кількість молекул ферменту аконітази порівняно незначна; якщо всі вони будуть заблоковані, цикл обірветься, метаболізм буде зупинитися після утворення лимонної кислоти.

4. Сполука **Y**, крім натрію та карбону, містить флуор та кисень. Логічно припустити, що ця сполука теж є сіллю карбонової кислоти. Співвідношення кількостей речовини елементів

$$n(\text{Na}) : n(\text{C}) = (w(\text{Na}) : M(\text{Na})) : (w(\text{C}) / M(\text{C})) = 1 : 2.$$

У випадку, якщо **Y** – сіль монокарбонової кислоти, молярна маса

$$M(\text{X}) = M(\text{Na}) / w(\text{Na}) = 23 / 0,169 = 136 \text{ (г/моль)}.$$

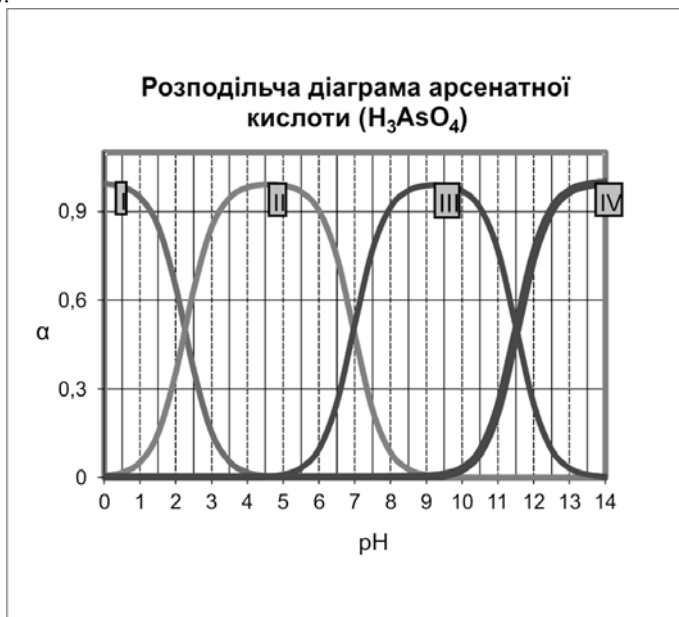
Віднімаючи частину молярної маси, що припадає на кисень, натрій та карбон, приходимо до висновку, що до емпіричної формули **Y** входять ще три атоми флуору, **Y** – це CF_3COONa , трифлуороацетат натрію.

Трифлуороацетат-аніон вже значно відрізняється від ацетат-аніона як за просторовою будовою, так і за хімічними властивостями (порівняно з монофлуороацетатом). Ферментативна система «відрізняє» його від ацетат-іону (на відміну від монофлуороацетат-іона), тому трифлуороацетат не бере участі в метаболічних перетвореннях циклу Кребса, й останній продовжує виконувати свої функції.

5. ^1H ЯМР: **X** – 1 дублет; **Y** – сигналів немає. ^{13}C ЯМР: **X** – 2 дублети; **Y** – 2 квартети.

Задача 11. Рівноваги в розчинах

На рисунку представлено розподільчу діаграму арсенатної кислоти (графік залежності мольних часток арсеновмісних частинок, що присутні в розчині, від рН розчину).



1. Визначте, яким частинкам відповідають графіки I, II, III, IV.
2. Вкажіть, концентрації яких арсеновмісних частинок є найбільшими при рН 2,9; 6,1; 10,7 та 12,5.
3. При якому рН концентрація дигідроарсенат-іона є максимальною?
4. Визначте ступінчасті константи дисоціації арсенатної кислоти.

Використовуючи відповідь на питання 4, дайте відповідь на наступні питання. Якщо вам не вдалося відповісти на питання 4, використовуйте такі значення: $pK_{a1} = 2,55$; $pK_{a2} = 6,8$; $pK_{a3} = 11,9$.

5. При якому значенні рН концентрація іонів гідроарсенату перевищує концентрацію іонів дигідроарсенату в 2007 разів?
6. Визначте константу гідролізу іона дигідроарсенату.
7. Розрахуйте рН водних розчинів натрій гідроарсенату з концентраціями 0,2 моль/л та 10^{-6} моль/л.
8. Чому рН водних розчинів, що одночасно містять калій дигідроарсенат та калій гідроарсенат, мало змінюються з розведенням?

Відповіді

1. I – H_3AsO_4 , II – $H_2AsO_4^-$, III – $HAsO_4^{2-}$, IV – AsO_4^{3-} .

2.

рН	Домінуюча частинка
2,9	$H_2AsO_4^-$
6,1	$H_2AsO_4^-$
10,7	$HAsO_4^{2-}$
12,5	AsO_4^{3-}

3. рН = 9,25.

4. $pK_{a1} = 2,25$; $pK_{a2} = 7$; $pK_{a3} = 11,5$.

$$5. K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]}, \text{ звідки } [H^+] = \frac{K_2 \cdot [H_2AsO_4^-]}{[HAsO_4^{2-}]} = \frac{10^{-7}}{2007} = 4,98 \cdot 10^{-11},$$

$$pH = 10,3.$$

6. $H_2AsO_4^- + H_2O = H_3AsO_4 + OH^-$,

$$K_{гидр} = \frac{[H_3AsO_4] \cdot [OH^-]}{[H_2AsO_4^-]} = \frac{[H_3AsO_4] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[H_2AsO_4^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{10^{-14}}{10^{-2,25}} = 1,78 \cdot 10^{-12}.$$

7. 0,2 моль/л: рН = 9,25; 10^{-6} моль/л: рН = 7,52.

8. рН буферного розчину мало залежить від розведення.

📖 Задача 12. Витікання газу

До замкненої посудини об'ємом 15,0 л ввели 64,4 г NO_2 . В посудині підтримували постійну температуру 300 К. Клапан в посудині є негерметичним, внаслідок чого газ з посудини витікає. Тиск у посудині знижується за 1 с на 0,1%.

1. Розрахуйте константу K_p реакції димеризації NO_2 при 300 К.
2. Розрахуйте парціальні тиски NO_2 і N_2O_4 (у кПа) відразу після введення до посудини NO_2 (рівновага встановлюється миттєво).

3. Як змінюється з часом парціальний тиск NO_2 ? Наведіть розрахунки і пояснення та побудуйте графік зміни тиску протягом 1 години спостережень.

4. Як змінюється з часом мольна частка NO_2 в посудині?

Для довідки: термодинамічні дані наведено для стандартних умов (тиск $1,00 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К):

Речовина	ΔH_f^0 , кДж·моль ⁻¹	S^0 , Дж·К ⁻¹
NO_2	33,20	240,1
N_2O_4	9,16	304,3

Прийміть, що гази є ідеальними, ΔH_f^0 і ΔS_f^0 однакові при 298 К та 300 К. При розрахунках в п. 2 та 3 використовуйте не менше трьох значущих цифр.

Розв'язок

1. Для реакції $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$

$$\Delta_r H^0 = 9160 - 2 \cdot 33200 = -57240 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)},$$

$$\Delta_r S^0 = 304,3 - 2 \cdot 240,1 = -175,9 \text{ (Дж·К}^{-1}\text{)},$$

$$\Delta_r G^0 = -57240 - 300 \cdot (-175,9) = -4470 \text{ (Дж·моль}^{-1}\text{)},$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a; \ln K_a = 4470 / (8,314 \cdot 300),$$

$$\ln K_a = 1,792, K_a = 6,00.$$

За визначенням, стандартна константа рівноваги

$$K_a = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p_{\text{станд}}}{\{p(\text{NO}_2)/p_{\text{станд}}\}^2} = K_p \cdot p_{\text{станд}},$$

$$K_p = K_a / p_{\text{станд}}.$$

Стандартний тиск $p_{\text{станд}} = 1 \cdot 10^5$ Па, $K_p = 6,00 \cdot 10^{-5}$ Па.

2. Початкова кількість речовини $n(\text{NO}_2) = 64,4 / 46 = 1,40$ (моль).

	2NO_2	=	N_2O_4
Кількість речовини до реакції, моль	1,40		0
Зміна при реакції, моль	$-2 \cdot x$		$+x$
При рівновазі, моль	$1,40 - 2 \cdot x$		x
Загальна кількість речовини при рівновазі, моль	$1,40 - x$		
Мольні частки за умов рівноваги	$\frac{1,40 - 2 \cdot x}{1,40 - x}$		$\frac{x}{1,40 - x}$

$$\text{Загальний тиск } p_{\Sigma} = n_{\Sigma} \cdot R \cdot T / V = \frac{(1,40 - x) \cdot 8,314 \cdot 300}{0,015} \text{ (Па)},$$

парціальні тиски:

$$p(\text{NO}_2) = \frac{1,40 - 2 \cdot x}{1,40 - x} \times \frac{(1,40 - x) \cdot 8,314 \cdot 300}{0,015} = \frac{(1,40 - 2 \cdot x) \cdot 8,314 \cdot 300}{0,015} \text{ (Па)},$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{x}{1,40 - x} \times \frac{(1,40 - x) \cdot 8,314 \cdot 300}{0,015} = \frac{x \cdot 8,314 \cdot 300}{0,015} \text{ (Па)}.$$

$$6,00 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot 0,015^{-1}}{\left((1,40 - 2x) \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot 0,015^{-1}\right)^2} = \frac{x \cdot 0,015}{(1,40 - 2x)^2 \cdot 8,314 \cdot 300},$$

звідки маємо квадратне рівняння

$$0,5986 x^2 - 0,85305 \cdot x + 0,29332 = 0,$$

яке має два корені: 0,579 та 0,846, але останній не підходить, оскільки $(1,4 - 2 \cdot 0,846) < 0$. Тоді

$$p(\text{NO}_2) = \frac{(1,40 - 2 \cdot 0,579) \cdot 8,314 \cdot 300}{0,015} = 40240 \text{ Па} = 40,2 \text{ кПа},$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{0,579 \cdot 8,314 \cdot 300}{0,015} = 96276 \text{ Па} = 96,3 \text{ кПа}.$$

3. Загальний тиск відразу після введення NO_2 $p_{\Sigma,0} = 136516$ Па. Залежність загального тиску від часу

$$p_{\Sigma}(t) = p_{\Sigma,0} \cdot e^{-k \cdot t},$$

де $k = 0,001 \text{ с}^{-1}$, $p_{\Sigma}(t) = 136516 \cdot \exp(-0,001 \cdot t)$.

Парціальний тиск

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 136516 \cdot \exp(-0,001 \cdot t) - p(\text{NO}_2).$$

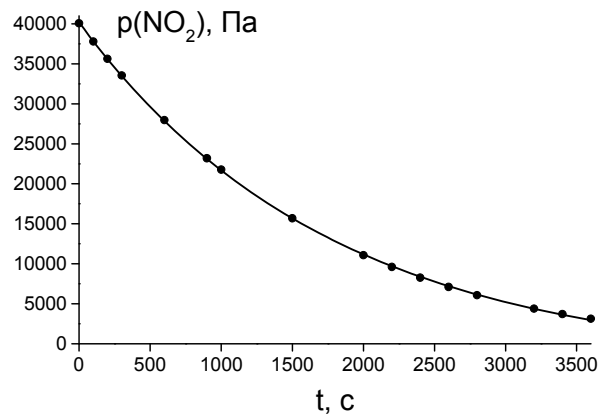
$$K_p = 6,00 \cdot 10^{-5} = \frac{136516 \cdot e^{-0,001t} - p(\text{NO}_2)}{(p(\text{NO}_2))^2}.$$

Маємо квадратне рівняння

$$6,00 \cdot 10^{-5} \cdot p(\text{NO}_2)^2 + p(\text{NO}_2) - 136516 \cdot e^{-0,001t} = 0, \text{ звідки}$$

$$p(\text{NO}_2) = -8,333 \cdot 10^3 + \frac{\sqrt{1 + 32,764 \cdot e^{-0,001t}}}{12 \cdot 10^{-5}}.$$

Підставляючи значення t від 0 до 3600 с, одержуємо дані для побудови графіка:



4. За принципом Ле Шательє, зі зниженням тиску рівновага зсувається в бік утворення NO_2 .

📖 Задача 13. Іони

В методі валентних схем утворення зв'язків у молекулах та іонах описують набором резонансних структур, кожна з яких робить певний внесок у зв'язування. Сума всіх внесків дорівнює 1.

1. В межах методу валентних схем розгляньте електронну будову іонів NO_3^- , PO_4^{3-} , MnO_4^- . Передбачте геометричну форму іонів. Укажіть тип гібридизації орбіталей центрального атома.

2. Приймаючи, що внески резонансних структур однакові, розрахуйте заряд на атомах кисню та порядки зв'язків «центральный атом – атом кисню».

Відповіді

NO_3^- – плоский трикутник, sp^2 , заряд на атомі O $-2/3$, порядок зв'язку N–O $4/3$;

PO_4^{3-} – тетраедр, sp^3 , заряд на атомі O $-3/4$, порядок зв'язку P–O $5/4$;

MnO_4^- – тетраедр, sp^3 , заряд на атомі O $-1/4$, порядок зв'язку Mn–O $7/4$.

Навчальне видання

Холін Юрій Валентинович
Усенко Олександр Юрійович
Волочнюк Дмитро Михайлович
Гавриленко Костянтин Сергійович
Жикол Олег Анатолійович
Колосов Максим Олександрович
Комаров Ігор Володимирович
Мальченко Галина Іванівна
Неділько Сергій Андрійович

ВСЕУКРАЇНСЬКІ ОЛІМПІАДИ З ХІМІЇ. ЗАВДАННЯ ТА РОЗВ'ЯЗКИ

В 2 частинах

Частина 1

Коректор *О. В. Гавриленко*
Комп'ютерна верстка *О. С. Чистякова*
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 70x100/16. Умов. друк. арк. 22,0. Тираж 300 прим. Зам. № 58/11

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, Харків, пл. Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна
Тел. 705-24-3