**ДЕПАРТАМЕНТ ОСВІТИ І НАУКИ**

**ВИКОНАВЧОГО ОРГАНУ КИЇВСЬКОЇ МІСЬКОЇ РАДИ**

**КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОРИСА ГРІНЧЕНКА**

**ІНСТИТУТ ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ПЕДАГОГІЧНОЇ ОСВІТИ**

**Завдання та відповіді ІІІ етапу 56-ї Всеукраїнської учнівської олімпіади**

**з хімії**

**(09.02.2019 р.)**

**Теоретичний тур. 11 клас**

**Задача 1. Термодинамічні розрахунки**

Використовуючи наведені у таблиці середні енергії зв’язків, а також ентальпію випаровування води (= 44,0 кДж/моль) та стандартну ентальпію згорання газоподібного бензену (= –3300,0 кДж/моль), оцініть:

1) ентальпію утворення газоподібної води ;

2) ентальпію утворення рідкої води ;

3) стандартну ентальпію згорання газоподібного циклогексану ;

4) ентальпію гідрування бензену до циклогексану у припущенні трьох ізольованих подвійних зв’язків у молекулі бензену;

5) енергію стабілізації ароматичного кільця бензену;

6) ентальпію гідрування 1,4–дигідронафталіну.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Зв’язок | Н–Н | О=О | С–С | С=С | О–Н | С–Н | С=О(у СО2) |
| *Е*, кДж/моль | 436 | 497 | 348 | 612 | 463 | 412 | 803 |

**Розв’язок.**

Згідно з наслідком із закону Гесса, тепловий ефект реакції можна виразити як:. Виходячи з цього для відповідних реакцій маємо:

1. H2 (г)+1/2O2(г)=H2O(г); –241,5 кДж/моль;
2. H2 (г)+1/2O2(г)=H2O(рід); =  – = –285,5 кДж/моль;
3. С6Н12(г) + 9О2(г) = 6СО2(г) + 6Н2О(рід); –3951кДж/моль;
4. С6Н6(г) +3Н2(г) = С6Н12(г);

якщо виходити з трьох ізольованих подвійних зв’язків, то

–372 кДж/моль;

1. С6Н6(г) +3Н2(г) = С6Н12(г); щоб знайти енергію стабілізації ароматичного кільця, знайдемо ентальпію цієї реакції використовуючи експериментальну теплоту згорання бензину.

= –205,5 кДж/моль;

тобто теплоти виділяється значно менше, ніж у припущенні трьох ізольованих С=С зв’язків.

Різниця  в пп.4 та 5 дає енергію стабілізації ароматичного кільця *Е*стаб.= –166,5 кДж/моль.

1. С10Н10 + 4 Н2 (г) = С10Н18; у вихідній сполуці  є ароматичне кільце та один ізольований зв’язок, тож ентальпія гідрування становитиме приблизно:

 –329,5 кДж/моль

**Задача 2. Неорганічні перетворення**

Бінарна сполука **A** містить 53,45 % сульфуру. При спалюванні **A** утворюється тверда речовина **B** та газ **C** (DH2 = 32). Якщо тверду речовину **B** розчинити в хлоридній кислоті, утворяться сполуки **D** та **E**, а також речовина **F** (нетоксична рідина без смаку, кольору та запаху). Якщо суміш сполук **D** та **E** на тривалий час залишити на повітрі, а потім додати визначену кількість КОН, утвориться сполука **G**, а також розчин солі **H** у речовині **F**. При взаємодії газу **C** з воднем при високій температурі утворюються **F** та газ **K**. При змішуванні газів **C** та **K** утворюються **F** та проста речовина **M**. При поглинанні газу **К** розчином КОН утворюється сполуку **L**. При додаванні сполуки **L** до водного розчину солі **E** утворюється осад **G**, газ **K** та сіль **H.**

1. Проведіть розрахунки та визначте сполуки **А** – **L.**
2. Напишіть рівняння всіх згаданих хімічних реакцій.

**Розв’язок.**

**A** - FeS2, **B** – Fe3O4, **C** – SO2, **D** – FeCl2, **E** – FeCl3, **F** - H2O, **G** – Fe(OH)3, **H** - KCl, **K** – H2S, **L** – K2S, **M** – S.

**Задача 3. Циклоалкани**

Розшифруйте схему синтезу циклоалканів **G** та **H**, якщо відомо, що молярна маса **H** в 1,5 рази більша за молярну масу **G**, а сполука **A** містить 52,14% карбону, 13,13% гідрогену та ще один елемент.



Назвіть усі сполуки за номенклатурою ІЮПАК.

**Розв’язок.**



**A** – етанол

**B** – етен

**С** – бута-1,3-дієн

**D** – циклогексен

**E** – 1,4-дибромобут-2-ен

**F** – 1,4-дибромобутан

**G** – циклобутан

**H** – циклогексан

**Задача 4. Про розчинність**

Прочитавши в книзі про деякі досліди з сіркою, юній хімік Дмитро захотів і сам спробувати провести деякі з них. Але спочатку потрібно було дістати сірку. Він вирішив виділити її з сірчаної шашки, яку дідусь використовував для боротьби зі шкідниками у теплиці. На етикетці було вказано що шашка складається на 75% з сірки і на 25% з гіпсу (CaSO4\*2H2O). Дмитро знав що сульфат кальцію малорозчинний у воді а сірка нерозчинна, тому вирішив відмити гіпс і відфільтрувати сірку. Але який об’єм води необхідно взяти?

1. Розрахуйте розчинність сульфату кальцію у воді (у г/л) якщо його добуток розчинності 9.1\*10-6.

2. Який об’єм води потрібен для розчинення всього гіпсу з сірчаної шашки вагою 300 грам?

Після проведення розрахунків Дмитро зрозумів що необхідно якось удосконалити методику отримання сірки. З Інтернету хлопець дізнався що розчинність сульфату кальцію значно збільшується при додаванні звичайної солі, хлориду натрію. Тому вимивати гіпс він вирішив концентрованим розчином солі.

3. Чому додавання хлориду натрію значно збільшує розчинність сульфату кальцію у воді? Які з перелічених нижче солей теж збільшать розчинність сульфату кальцію, а які ні? Na2CO3; CuSO4; KNO3; MgCl2. Поясніть чому.

Отриману після фільтрування сірку Дмитро добре посушив від води та вирішив одразу провести перший експеримент. Для цього він помістив у пробірку деяку кількість сірки та почав поступово нагрівати її над газовою горілкою. Речовина у пробірці почала плавитися і згодом утворився блідо-жовтий розчин, який при подальшому нагріванні став коричневим та дуже в’язким. При збільшенні температури розплав сірки знов став легкорухливою рідиною. Юний хімік вилив вміст пробірки у холодну воду і отримав речовину, яка легко деформувалася і була схожа на пластилін. Але через кілька годин така сірка знов стала твердою і крихкою.

4. Поясніть описані вище спостереження. Намалюйте структурні формули сірки до нагрівання та відразу після охолодження у воді.

Один з методів отримання сірки у промисловості – процес Клауса. Він складається з двох стадій, на першій газ **X**, який отримують з природного газу, каталітично окисляють при 1100 ºС з утворенням газів **Y** та **Z**. На другій стадії **Y** реагує з **X** при 230 ºС з утворенням елементарної сірки та **Z**.

5. Визначте речовини **X**, **Y** та **Z** і напишіть рівняння реакцій. Якщо речовина **Z** є бінарною сполукою з ω(O) = 88,9%.

**Розв’язок.**

1. s = $\sqrt{K\_{s}}$ = $\sqrt{9,1\*10^{-6}}$ = 3,02\*10-3 моль/л

 s = 3,02\*10-3\*136 = 0,41 г/л

2. Спочатку знайдемо масу сульфату кальцію у сірчаній шашці:

m(CaSO4) = 300\*0,25\*0,7907(масова частка CaSO4 в гіпсі) = 59,3 г.

Тепер знайдемо скільки води необхідно для розчинення такої маси сульфату кальцію:

V(H2O) = 59,3/0,41 = 144,6 л.

3. При додаванні хлориду натрію збільшується іонна сила розчину. Розчинність сульфату кальцію будуть збільшувати ті солі, яка не мають з ним однакових йонів.

З переліку солей підходять KNO3 і MgCl2. CuSO4 має спільний з CaSO4 аніон, а з Na2CO3 буде утворюватись менш розчинний CaCO3.

4. При кімнатній температурі сірка існує у виді ромбічної сірки з кільцевими молекулами S8. При нагріванні вона плавиться і утворює легкорухливу рідину з молекулами S8. При температурі 160 С кільця починають рватися і утворюється полімерна сірка, кількість атомів у молекулі може бути більшою за 200 тисяч. Через це розчин стає коричневим та дуже в’язким. При подальшому нагріванні ступінь полімеризації зменшується, при 400 С молекули складаються десь з 1000 атомів. Через це розчин знову стає легкорухливим. При різкому охолодженні сірка не встигає утворити кільцеві молекули S8 і залишається у вигляді лінійних полімерних молекул. Така сірка називається пластичною, вона легко тягнеться і деформується. Але згодом утворюється ромбічна сірка, яка є твердою і крихкою.



5. **X** - H2S, **Y** - SO2, **Z** - H2O

 2H2S + 3O2 = 2SO2 + 2H2O

 2H2S + SO2 = 3S + 2H2O

**Задача 5. Кінетичні дослідження**

Для дослідження кінетики деякої реакції A + B = C + D обрали наступні умови: співвідношення початкових концентрацій A : B = 1:20, температура 35 оС.

1. Чим, на Вашу думку, може бути обумовлений вибір саме такого співвідношення початкових концентрацій реагентів?
2. Який порядок реакції за реагентом А очікується як найбільш імовірний?

По мірі перебігу реакції із досліджуваної суміші відбирали проби та визначали в них концентрацію реагенту А. Отримали такі дані:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Час від моментузмішування реагентів, хв | 1 | 5 | 8 | 15 | 23 |
| [A], моль/л | 0,190 | 0,156 | 0,134 | 0,0945 | 0,0633 |

1. Встановіть порядок реакції, обрахуйте ефективну константу швидкості та початкові концентрації реагентів А та В.
2. Чи достатньо в задачі даних, щоб встановити істинну константу швидкості цієї реакції? Якщо ні – яких саме даних недостатньо? Якщо так – просто дайте відповідь «так».
3. Енергія активації цієї реакції складає 20 кДж/моль. Якого значення набуде ефективна константа швидкості, якщо експеримент провести при 25 оС?

**Розв’язок.**

1. Концентрація реагенту В майже не змінюватиметься під час реакції, що дозволить виділити виключно порядок за реагентом А (так званий метод псевдопорядку).
2. Оскільки реакція, згідно з рівнянням, мономолекулярна за реагентом А – очікується перший (псевдоперший) порядок.
3. Порядок, дійсно, перший, тому що маємо пряму у координатах ln[A] – час:

[A] = [A]0·exp(–*kt*)

ln[A] = ln[A]0–*kt*



keff=0,05 хв-1; ln[A]0=–1,609; [A]0=0,200 моль/л; [B]0=4 моль/л

1. keff = k·[B]m, де k – істинна константа швидкості, а m – порядок за реагентом В. Його знання й не вистачає.
2. Константа при зменшенні температури зменшиться.

keff \_T1/keff\_T2 = exp(–(E/R)\*(1/T1–1/T2))

0.05/keff\_298 = exp(–(20000/8,314)\*(1/308–1/298))

K\_eff\_298=0,0385 хв-1

**Задача 6. Жарознижуюче**

1. Уявіть собі, що вашому товаришу дали завдання написати реферат з найуживаніших лікарських засобів України. На жаль, він погано знає хімію і тому вислав вам чернетку реферату з проханням допомогти заповнити прогалини в ньому. Допоможіть йому вписавши правильні твердження в означені місця:

*Ібупрофен (****1****) – один з найпоширеніших в Україні та світі жарознижуючих лікарських засобів. Його молекула являє собою (А) та має брутто формулу (Б). Розчинність* ***1*** *в воді та органічних розчинниках разюче відрізняється. Так, він (В) у воді та (Г) у більшості органічних розчинників, наприклад етанолі, ацетоні, тощо. Молекула* ***1*** *є оптично (Ґ) сполукою, а тому його молекула має (Д).*

|  |
| --- |
| **А -** клас органічних сполук до яких належить **1**:**Б –** брутто-формула **1**:**В –** чи розчинний **1** у воді (так/ні):**Г –** чи розчинний **1** в органічних розчинниках (так/ні):**Ґ –** чи оптично активний/не активний **1**:**Д –** Скільки оптичних ізомерів має **1**: |

2. Далі мова в рефераті йде про синтез, але, на жаль, ваш товариш не встиг перемалювати всі формули з енциклопедії в бібліотеці. Та це не проблема, оскільки ви без проблем домалюєте відсутні формули виходячи наявних даних:

*Перший синтез* ***1*** *був розроблений британською компанією Boots Pure Drug Company Limited та запатентований в 1962 році. Схема синтезу (наведена нижче) включає в себе реакцію ацилювання за Фріделем-Крафтсом* ***2*** *з утворенням* ***Х****. Надалі* ***Х*** *у дві стадії перетворюється в сполуку* ***3****, що, в свою чергу, при реакції з гідроксиламіном утворює* ***Y****. Дегідратація останнього дає* ***Z****. Завершує синтез кислий гідроліз* ***Z****.*



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Формула **X** | Формула **Y** | Формула **Z** |

3. *Синтез* ***1*** *є цікавим з погляду використання в ньому сполук принципово різних класів. Крім* ***1,*** *в ньому є також:*

|  |
| --- |
| До яких класів органічних сполук належать:Сполука **2 –**Сполука **X –**Сполука **3 –**Сполука **Y –**Сполука **Z –** |



4. Основною проблемою для авторів першого синтезу (на фото) було те, що вихід на кожній стадії складав близько 85%, а сам синтез складався аж з шести стадій. Таким чином, загальний вихід складав (**Е**). Саме тому на виробництво першого кілограму діючої речовини **1** в них пішло цілих (**Є**) грамів сполуки **2**.

|  |
| --- |
| **Е –** загальний вихід реакції складає:**Є –** маса сполуки **2** необхідна для отримання 1 кг ібупрофену: |

**Розв’язок**

|  |
| --- |
| **А -** кислоти**Б –** C13H18O2**В –** ні**Г –** так**Ґ –** так**Д –** 2 |



|  |
| --- |
| До яких класів органічних сполук належать:Сполука **2 – вуглеводень/арени**Сполука **X – кетон**Сполука **3 – альдегід**Сполука **Y – оксим**Сполука **Z – нітрил** |

|  |
| --- |
| **Е –** загальний вихід реакції складає:0,85\*0,85\*0,85\*0,85\*0,85\*0,85 = 37,8 %**Є –** маса сполуки **2** необхідна для отримання 1 кг ібупрофену:m = (1000 / 206,3) \* 134,2 / 0,378 = 1718 г |

**Задача 7. Тест**

1. При взаємодії водного розчину сульфур(IV) оксиду з хлором окислюється елемент

А. Гідроген **Б. Сульфур** В. Оксиген Г. Хлор

2. Визначте формулу газу, при пропусканні якого крізь розчин солі Плюмбуму(ІІ) випадає чорний осад

А. SO2 Б.NO2 В. NH3 **Г.** **H2S**

3. Визначте продукти термічного розкладу аргентум(І) нітрату

А. AgNO2, O2 Б. Ag2O, NO2 В. Ag2O, NO2, O2 **Г. Ag, NO2, O2**

4. За допомогою якого реагенту можна відрізнити розчини гліцерину та глюкози

А. купрум(ІІ) гідроксид (без нагрівння)

**Б. купрум(ІІ) гідроксид (за нагрівння)**

В. розчин йоду

Г. кальцій гідроксид (суспензія)

5. Встановіть відповідність між формулою речовини, яка реагує з водою та продуктами реакції

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Сl2 (холод)
 | А. HCl + HClO |
| 1. Cl2 (гарячий)
 | Б. HClO |
| 1. Cl2O
 | В. HClO3 |
| 1. Cl2O5
 | Г. HCl + HClO3 |
|  | Д. HClO + HClO3 |

**1А, 2Г, 3Б, 4В**

6. Установіть послідовність речовин, що утворюються у ланцюжку перетворень

$СН\_{4}→ 1 → 2 → 3 → 4$

А. метанова кислота Б. хлорометан В. метаналь Г. метанол

**1Б, 2Г, 3В, 4А**

7. Напишіть рівняння реакції червоного фосфору з концентрованою нітратною кислотою. Вкажіть суму коефіцієнтів у правій частині рівняння.

P + 5HNO3(конц.) = H3PO4 + 5NO2 + H2O

**Відповідь 7**

Методична комісія зі складання завдань: Усенко О.Ю., Вест С.О., Плутенко М.О., Пунін С.В., Гавриленко К.С., Волочнюк Д.М., Філоненко І.О.