**Розв’язання завдань ІІІ етапу 57-ї Всеукраїнської учнівської олімпіади з хімії**

**11 клас**

**Теоретичний тур**

**Задача 1. Нуклеофіли та електрофіли**

В органічній хімії широко використовуються поняття «нуклеофіл» та «електрофіл». Під *нуклеофілом* мають на увазі молекулу чи іон, що в процесі реакції виступає донором електронної пари, а під *електрофілом* – акцептором. Атоми, що при цьому безпосередньо беруть участь в утворенні зв’язку, називають відповідно *нуклеофільними* та *електрофільними* *центрами*. Молекула чи іон може мати декілька нуклеофільних та/або електрофільних центрів, а отже, бути бінуклеофілом чи біелектрофілом, а у випадку багатостадійних процесів – змінювати свою роль. Слід зазначити, що для деяких реакцій (зокрема, тих, що відбуваються за радикальним чи синхронним механізмом) поняття «нуклеофіл» та «електрофіл» використовувати не можна.

1. Для наведених нижче перетворень встановіть нуклеофіли та електрофіли, а також позначте нуклеофільний(-ні) та електрофільний(-ні) центри. Зверніть увагу, що деякі з наведених перетворень можуть бути багатостадійними (наведіть всі стадії).
2. Наведіть будову органічних сполук – продуктів згаданих перетворень.

*е.ц. – електрофільний центр, н.ц. – нуклеофільний центр*

|  |  |
| --- | --- |
| 1) |  |
| 2) | *Процес відбувається за радикальним механізмом, терміни «нуклеофіл» та «електрофіл» використовувати некоректно* |
| 3) |  |
| 4) |  |
| 5) |  |
| 6) |  |

**Задача 2.**

Одним з основних методів отримання водню на даний час є парова конверсія метану (реакція метану з водяною парою) з отриманням синтез-газу (реакція 1). Якщо кінцевою метою є отримання саме водню, то синтез-газ подають на подальшу парову конверсію з метою видалення карбон(II) оксиду (реакція карбон(II) оксиду з водяною парою це реакція 2).

1. Запишіть хімічні рівняння реакцій (1) і (2) та розрахуйте їх теплові ефекти та використовуючи наведені довідникові дані.

|  |  |
| --- | --- |
| Метан:\* = –890,0 кДж·моль–1; | Вода: = –285,8 кДж·моль–1;  = 44,0 кДж·моль–1; |
| Карбон(II) оксид: = –110,5 кДж·моль–1 | Карбон(IV) оксид: = –393,5 кДж·моль–1 |

\*Індекси c, f та v відносяться до процесів згорання, утворення та випаровування, відповідно.

|  |
| --- |
| Реакція 1: СН4 + Н2Опар = СО + 3Н2  ==  = –890,0 – 44,0 – (–393,5 +110,5) –3·(–285,8) = 206,4 кДж·моль–1.  Реакція 2: СО + Н2Опар = СО2 + Н2  = =  = –393,5 – (–110,5) – (–285,8) – 44,0 = –41,2 кДж·моль–1 |

2. Поясніть, чому каталітичну реакцію 1 проводять за високих температур (приблизно 1000°С), а процес парової конверсії синтез-газу зазвичай проводять з використанням низькотемпературних каталізаторів за температури приблизно 300°С.

|  |
| --- |
| Процес 1 ендотермічний, тому, щоб збільшити рівноважний вихід продуктів реакції, її проводять при максимально високих температурах. Навпаки, процес 2 є екзотермічним, тому, щоб підвищити рівноважний вихід продуктів, його намагаються проводити за мінімальних можливих температур, а щоб швидкість була достатньою використовують спеціально розроблені каталізатори. |

3. Константа рівноваги реакції 2 при 300°С дорівнює 51. Розрахуйте вміст СО у рівноважній суміші, яка була отримана із суміші карбон(II) оксиду та водяної пари, взятих у співвідношенні 1:5. Збільшиться чи зменшиться вміст СО у рівноважній суміші, якщо співвідношення карбон(II) оксиду до пари взяти 1:1?

|  |
| --- |
| ; *x* = 0,995  *=* 8,3·10–4;  Вміст СО збільшиться (пояснити можна за принципом Ле-Шательє). |

**Задача 3.**

Три сполуки (А, Б та В) мають брутто-формулу C3H8O. Температури кипіння цих сполук **А**: 10,8°C; **Б**: 82,4°C; **В**: 97,4°C.

1. Наведіть структурні формули сполук **А**, **Б** та **В**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **А** | **Б** | **В** |

2. Відсутність яких міжмолекулярних взаємодій зумовлює низьку температуру кипіння **А** у порівнянні з **Б** та **В**?

|  |
| --- |
| Наявність водневих зв’язків |

3. Які міжмолекулярні взаємодії зумовлюють різницю у температурі кипіння **Б** та **В**.

|  |
| --- |
| Гідрофобні (Ван-дер-Ваальсові) взаємодії |

4. Які з вищезгаданих сполук розчинні у воді? Чому?

|  |
| --- |
| Пропан-1-ол та пропан-2-ол, що утворюють водневі зв’язки з молекулами води |

Дві з вищезгаданих сполук при нагріванні у присутності концентрованої сірчаної кислоти утворюють бінарну газувату сполуку **Г**.

5. Наведіть структуру сполуки **Г** та вкажіть дві вихідних сполуки. Запропонуйте методи синтезу **А**-**В** з сполуки **Г** та неорганічних речовин.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Г** | вихідна сполука 1 **Б** | вихідна сполука 2 **В** |
|  | | |

Три сполуки (**Д**, **Е** та **Є**) мають брутто-формулу С2Н4O2 (така сама молекулярна маса, як і у C3H8O). Температури кипіння цих сполук **Д**: 31,8°C; **Е**: 117,9°C;

**Є**: 131,3°C.

6. Наведіть структурні формули сполук **Д**, **Е** та **Є**. Вкажіть яка(які) з них не розчинні у воді.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Д** | **Е** | **Є** |

Сполука **Є** є твердою з температурою топлення 97 °C, в той час як **Д** та **Е** є рідинами.

7. Поясніть наведений факт.

|  |
| --- |
| За рахунок полімеризації (димерізації) речовини **Є.** |

При розчиненні **Є** у воді утворюються сполуки **Ж** (С2H6O3), **З** (С4H8O4) та **И** (С4H8O4).

8. Наведіть структури сполук **Ж**, **З** та **И**, якщо відомо, що сполука И має дзеркально-поворотну вісь другого порядку.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ж** | **З** | **И** |

**Задача 4. Паливо для космічних ракет**

Ефективність рідинних ракетних двигунів на 90% залежить від складу ракетного палива. Ідеальне паливо повинне складатися з легких елементів, що дають максимальну енергію при окисненні. При цьому густина палива повинна бути великою, щоб на борт можна було взяти більшу його масу. Також воно повинно бути сумісним з конструкційними матеріалами, стабільним при зберіганні і, по можливості, недорогим.

З другої половини XX століття суміш речовин **X** і **Y** активно використовується в якості рідкого ракетного палива. Наприклад, у NASA її використовували для двигунів космічних кораблів [«Аполлон»](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%BD_(%D0%BA%D0%BE%D1%81%D0%BC%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%BA%D0%BE%D1%80%D0%B0%D0%B1%D0%B5%D0%BB%D1%8C)), під час польоту на Місяць, у ракетах [«Сатурн»](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%BD_(%D1%81%D1%96%D0%BC%D0%B5%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE_%D1%80%D0%B0%D0%BA%D0%B5%D1%82-%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%96%D1%97%D0%B2)) та [«Титан»](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D0%B0%D0%BD_(%D1%81%D1%96%D0%BC%D0%B5%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%BE_%D1%80%D0%B0%D0%BA%D0%B5%D1%82-%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%96%D1%97%D0%B2)). **X** та **Y** містять у своєму складі нітроген (для **X** ω(N)=87,5%, для **Y** ω(N)=46,7%, ω(С)=40,0%) та є дуже токсичними речовинами. У промисловості вони можуть бути отримані з амоніаку за приведеною нижче схемою:



**1.** Визначте речовини **X**, **Y**, **A**, **B** та напишіть рівняння реакцій.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 2NH3 + H2O2 = N2H4 + 2H2O  NH3 + 2CH3OH = (CH3)2NH + 2H2O  (CH3)2NH + HNO2 = (CH3)2N-NO + H2O  (CH3)2N-NO + H2 = (CH3)2N-NH2 + H2O | | | |
| **X - N2H4** | **Y - (CH3)2N-NH2** | **A - (CH3)2NH** | **B - (CH3)2N-NO** |

Крім палива ракета везе з собою і окисник. Для суміші **X** та **Y** як правило в якості окисника використовується сполука **Z**, яка за стандартних умов є рідиною, а у своєму складі також містить нiтроген. При взаємодії **Z** з водою утворюється суміш двох кислот **C** (ω(N)=29,8%) та **D**, а при кімнатній температурі **Z** перетворюється на бурий газ **E**.

**2.** Визначте сполуки **Z**, **C**, **D**, **E**.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **C** (ω(N)=29,8%)  HNOx  14/(15 + 16x) = 0,298  x = 2 | | | |
| **Z - N2O4** | **C - HNO2** | **D - HNO3** | **E - NO2** |

При взаємодії стехіометричної кількості окисника **Z** із 100 грамами ракетного палива з суміші **X** і **Y** утворюється вода та 145,8 л. (н. у.) сумішідвох газів.

**3.** Напишіть рівняння реакцій компонентів ракетного палива з окисником. Розрахуйте масові та мольні частки **X** і **Y** у ракетному паливі.

|  |
| --- |
| 2N2H4 + N2O4 = 3N2 + 4H2O  (CH3)2N-NH2 + 2N2O4 = 3N2 + 4H2O + 2CO2  Візьмемо ν(N2H4) за 2x та ν((CH3)2N-NH2) за y. Складемо систему рівнянь:      ν(N2H4) = 1,562 моль, ν((CH3)2N-NH2) = 0,833 моль  ***χ(N2H4) = 65,22%; χ((CH3)2N-NH2) = 34,78%***  ***ω(N2H4) = 50%; ω((CH3)2N-NH2) = 50%*** |

**4.** Розрахуйте ентальпії реакцій **X** і **Y** з окисником, якщо відомі ентальпії згоряння **X** і **Y** та ентальпія утворення **Z**. Скільки тепла виділиться при взаємодії 1 кг ракетного палива з пункту **3** з окисником?

ΔH0згор.(**X**) = -622,2 кДж/моль

ΔH0згор.(**Y**) = -1979,3 кДж/моль

ΔH0f(**Z**) = 9.6 кДж/моль

|  |
| --- |
| 1) 2N2H4 + N2O4 = 3N2 + 4H2O  ΔH01 = 2\*ΔH0згор.(**X**) - ΔH0f(**Z**) = -2\*622,2 - 9,6 = ***-1254 кДж/моль***  2) (CH3)2N-NH2 + 2N2O4 = 3N2 + 4H2O + 2CO2  ΔH02 = ΔH0згор.(**Y**) - 2\*ΔH0f(**Z**) = -1979,3 - 2\*9,6 = ***-1998.5 кДж/моль***  Q = \* + \*1998.5 = ***26.45 МДж*** |

**5.** Які ще речовини можна використовувати в якості рідкого ракетного палива та окисника для нього?

|  |
| --- |
| В якості палива використовують рідкі вуглеводні, рідкий водень, етанол, борани  В якості окисника використовують рідкі O2, F2, O3, ClF3; HNO3, HClO4, H2O2 |

**Задача 5. Реакції розкладу**

Реакції розкладу – реакції, у яких з одної речовини за деяких умов утворюється дві та більше інших сполуки. Нижче наведені агрегатні стани продуктів реакцій розкладу бінарних (1-4) та тринарних (5-10) твердих за н.у. сполук. Наведіть по одному прикладу відповідних речовин, що утворюють такі продукти в наслідок реакції розкладу. Враховуйте те, що агрегатний стан речовини фіксується за умов реакції розкладу, тому за необхідності вкажіть умови перебігу реакцій.

Можливий варіант розв’язку:

|  |
| --- |
| З бінарної – тверда речовина і газ  2MgO = 2Mg + O2 |
| З бінарної – дві твердих речовини  2CuCl = CuCl2 + Cu |
| З бінарної – суміш двох газів  2SO3 = 2SO2 + O2 |
| З бінарної – суміш трьох газів  2NH4N3 = 2NH3 + 3N2 + 2H2 |
| З тринарної – тверда речовина і газ  2NaNO3 = 2NaNO2 + O2 |
| З тринарної – тверда речовина і суміш газів  2Mg(NO3)2 = 2MgO + 2NO2 + O2 |
| З тринарної – суміш твердих речовин і газ  2KMnO4 = K2MnO4 + MnO2 + O2 |
| З тринарної – суміш твердих речовин  Na2S2O3 = Na2SO3 + S |
| З тринарної – суміш двох газів  NH4NO2 = N2 + 2H2O |
| З тринарної – суміш трьох газів  2NH4BH4 = 2NH3 + 2H2 + B2H6 |

**Задача 6. Тест**

1. Укажіть реакцію, для якої зменшення тиску призведе до зміщення рівноваги праворуч

А 2SO2(г) + O2(г) ⇆ 2SO3(г)

Б H2(г) + Cl2(г) ⇆ 2HCl(г)

В N2(г) + 3H2(г) ⇆ 2NH3(г)

**Г** CH4(г) + H2O(г) ⇆ CO(г) + 3H2(г)

1. Позначте газ, який можна збирати способом витіснення води:

А карбон(IV) оксид

**Б** карбон (ІІ) оксид

В амоніак

Г хлор

1. Укажіть групу речовин, рН розчинів яких є більше 7:

А. HCl, NaOH, Ca(OH)2, NaCl

**Б**. KOH, Sr(OH)2, Na2CO3, K2S

В. AlCl3, Na2SO3, HNO3, HI

Г. Ca(OH)2, KOH, AlCl3, K2S

1. Продуктом електролізу водного розчину калій йодиду є:

А. металічний калій і йод;

Б. калій гідроксид, кисень, йод

**В.** калій гідроксид, водень, йод

Г. калій гідроксид, водень, гідрогеніодид

1. Яка сіль утвориться внаслідок взаємодії 1,25 моль ортофосфатної кислоти та 2,5 моль калій гідроксиду

А 1,25 моль калій ортофосфату

Б 2,5 моль калій дигідрогенфосфату

В 2,5 моль калій гідрогенфосфату

**Г** 1,25 моль калій гідрогенфосфату

1. Оберіть правильні твердження щодо взаємодії водного розчину сульфур(IV) оксиду з хлором

**А** Сульфур окислюється

Б Оксиген відновлюється

В Хлор окислюється

Г Сульфур відновлюється

**Д** Хлор відновлюється

1. Установіть відповідність між солями та продуктами їх термічного розкладання

|  |  |
| --- | --- |
| **2 А** NH4NO3 | 1. NH3 + CO2 + H2O |
| **3 Б** NH4NO2 | 2. N2O + H2O |
| **4 В** (NH4)2Cr2O7 | 3. N2 + H2O |
| **1 Г** (NH4)2CO3 | 4. N2 + Cr2O3 + H2O |
|  | 5. NH3 + Cr2O3 + H2O |

1. Установіть послідовність утворення сполук під час синтезу етилацетату

**3 А** етаналь

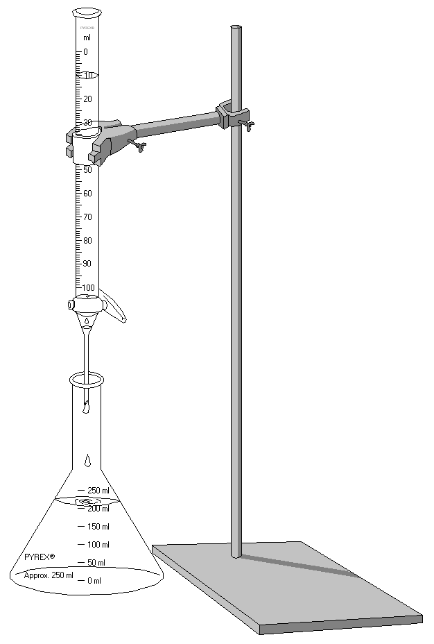
**1 Б** метан

**4 В** етанова кислота

**2 Г** етин

1. Обчисліть і вкажіть об’єм амоніаку (н.у.), який виділиться під час взаємодії 2 моль амоній сульфату з надлишком калій гідроксиду, якщо практичний вихід складає 75%.

**67,2 л**

**11 клас**

**Уявний експеримент**

**Завдання 1. «Титрування»**

Одним з основних методів аналітичної хімії є титрування – встановлення концентрації розчину певної речовини шляхом вимірювання об’єму розчину іншої речовини (точно відомої концентрації), що пішов на взаємодію із ним.

Для визначення концентрації придбаного в аптеці розчину перекису водню (густина 1,010 г/см3) провели його титрування 0,01М розчином перманганату калію. Для цього відібрали аліквоту досліджуваного розчину об’ємом 5,00 мл, помістили у мірну колбу об’ємом 100 мл, довели до мітки та перемішали.

З одержаного розчину відібрали аліквоту 10,00 мл, додали до неї 10 мл сульфатної кислоти (1 моль/л) та повільно, крапля за краплею, додавали розчин перманганату до того моменту, коли досліджуваний розчин набув стійкого ледь-помітного рожевого забарвлення. Для більшої точності описані операції повторили три рази, кожного разу фіксуючи об’єм розчину KMnO4, що пішов на титрування. В результаті у трьох дослідах отримали такі значення V(KMnO4): 17,8  мл, 18,0 мл, 17,8 мл.

1. **Запишіть** рівняння реакції, що відбувалася при титруванні.

|  |
| --- |
| 2KMnO4 + 5H2O2 + 3H2SO4 = K2SO4 + 2MnSO4 + 5O2↑ + 8H2­O |

1. **Обчисліть** концентрацію аптечного розчину Н2О2 (у % за масою). У відповіді надайте три значущі цифри.

|  |
| --- |
| Середній об’єм: (17,8+18+17,8) = 17,867 мл  Молярна концентрація перекису водню в мірній колбі:  0,01 моль/л‧5‧17,867 мл/(2‧10 мл) = 0.04466 моль/л  У аптечному розчині: 0.04466 моль/л‧100 мл/5,00 мл = 0,8933 моль/л  Масова концентрація: 0,8933моль/л‧34г/моль‧100%/(1000 см3/л‧1,01 г/см3) = **3,01%** |

1. Проводячи вищеописане титрування, провізор Дормідонт забув додати кислоту. Отриманий ним результат аналізу виявився сильно заниженим. **Поясніть** цей результат та підтвердіть його **рівняннями реакцій**, що відбуваються.

|  |
| --- |
| При додаванні перших порцій KMnO4 проходить звичайна окисно-відновна реакція «у нейтральному середовищі»  2KMnO4 + 3H2O2 = 2KOH + 2MnO2 + 3O2↑ + 2H2­O;  Однак, якби взаємодія повністю йшла за цією реакцією, результат аналізу виявився би завищеним.  Дрібно-дисперсний MnO2, що утворився в цій реакції, - активний каталізатор розкладу H2O2:  2H2O2 = 2H2O + O2↑; |

1. **Поясніть,** чому розчин перманганату калію точної концентрації не можна отримати за точною наважкою KMnO4?

|  |
| --- |
| При зберіганні KMnO4 частково розкладається. Тому концентрація отриманого розчину буде дещо менше очікуваної. |

**Завдання 2.**

Вам видано 10 зразків рідких органічних речовин: бензен, толуєн, 1-бутанол, 2-бутанол, гексанова кислота, 2-метил-2-пропанол, анілін, хлороформ, стирен, фенілацетилен.

Визначте ці речовини використовуючи лише такий набір реагентів: H2O, KMnO4, Br2, CuSO4·5H2O, AgNO3, SnCl2·2H2O, ZnCl2, NaCl, HCl, HNO3, H2SO4, H3PO4, Na2S, NaOH, Na2CO3, NaHCO3, NH3, N2H4, Zn, мідний дріт та потрібне лабораторне обладнання.

Опишіть хід аналізу у вигляді алгоритму:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **№** | **Реагент** | **Спостереження та рівняння реакцій** | **Речовина, яку визначили** |
| 1 | Проба Бельштейна | Позитивний тест (зелене полум’я) покаже лиже єдина галогенпохідна - хлороформ | CHCl3 |
| 2.1 | Бромна вода | Лише анілін, стирен та фенілацетилен будуть знебарвлювати брому воду. Але тільки при бромуванні аніліну утворюється білий об’ємний осад: | Анілін |
| 2.2 | Амоніачний розчин оксиду Аргентуму  [Ag(NH3)2]OH | Ще дві сполуки, що знебарвлюють бромну воду (або розведений розчин KMnO4) – стирен та фенілацетилен. Лише останній взаємодіє з амоніачним розчином оксиду Аргентуму: | Феніл-ацетилен    Стирен |
| 3 | NaOH, Na2CO3 або NaHCO3 | Єдина з нерозчинних у воді речовин розчиняється у розчинах основ (з виділенням газу у випадку карбонатів) | Гексанова кислота |
| 4.1 | HNO3 + H2SO4 | Дія нітруючої суміші на ароматичні сполуки призведе до утворення нітропохідних, які мають вищу густину та відділяються у вигляді жовтого шару внизу пробірки: |  |
| 4.2 | KMnO4/Н+ | Лише толуєн відносно легко окиснюється з утворенням бензойної кислоти та знебарвленням окисника: | Бензен, толуєн |
| 5 | ZnCl2/HCl | Проба Лукаса. Третинний спирт миттєво утворює емульсію, вторинний мутнішає протягом кількох хвилин. Первинний за цей час не змінюється. |  |

Можлива і інша послідовність, що приведе до вірних висновків.