

**II етап Всеукраїнської олімпіади з хімії
серед студентів педагогічних університетів**

II тур

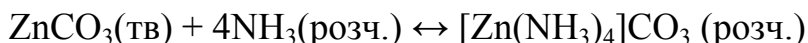
Львів, 2016 рік

Задача 1

Визначте розчинність (г/л) цинк карбонату в 0,5 М розчині амоніаку. (Константа стійкості відповідної комплексної сполуки складає $2,85 \cdot 10^9$, а добуток розчинності цинк карбонату – $1,45 \cdot 10^{-11}$).

Розв'язок

В розчині амоніаку відбувається наступна реакція:



В залежності від співвідношення кількостей речовин, осад цинк карбонату може як розчинятися, так і навпаки, випадати з відповідного розчину. Оцінимо константу рівноваги такого процесу, врахувавши що комплексна сіль – сильний електроліт.

$$K = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{NH}_3]^4} \cdot \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{ДР(\text{ZnCO}_3)}{K_{\text{несм.}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+})} = ДР(\text{ZnCO}_3) \cdot K_{\text{см.}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+})$$

Отже, величина константи рівноваги такої реакції становить: $K = 1,45 \cdot 10^{-11} \cdot 2,85 \cdot 10^9 = 1,71 \cdot 10^{-3}$.

Припустимо що розчинятиметься x моль/л цинк карбонату, при цьому утворюється така ж кількість тетраамінцинк(II) та карбонат-іонів. Тоді:

$$K = \frac{x^2}{[\text{NH}_3]^4}$$

Звідси $x = \sqrt{K \cdot [\text{NH}_3]^4} = \sqrt{1,71 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5^4} = 0,0103$ моль/л.

Врахувавши мольну масу ZnCO_3 маємо:

$$S = x \cdot M = 0,0103 \text{ моль/л} \cdot 125,4 \text{ г/моль} = 1,30 \text{ г/л}$$

Задача 2

Під час електролізу розплаву білої бінарної речовини **A** на аноді виділяється водень, а на катоді – проста речовина **B**. Остання за кімнатної температури на повітрі вкривається плівкою, яка містить білі речовини **E**, **D** та червону **G**. Нагрівання **D** за температури понад 800°C веде до утворення **E** та газу – оксиду неметалу. Додавання до **A** надлишку води призводить до виділення водню та утворення розчину речовини **B**. Останній у відкритій посудині перетворюється на розчин речовини **D**. При додаванні до **G** надлишку води виділяється бінарний газ **Ж** та утворюється розчин речовини **B**. Розшифруйте речовини **A** – **Ж** та напишіть рівняння хімічних перетворень описаних в задачі, якщо відомо, що **D** є каталізатором горіння цукру.

Розв'язок

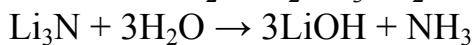
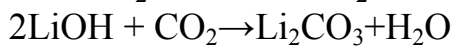
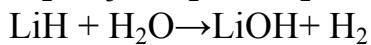
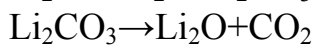
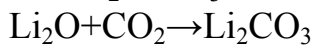
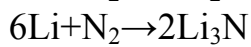
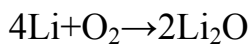
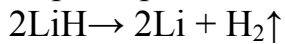
Виділення на аноді водню під час електролізу підказує, що **A** належить до гідридів:
анод (–) (H^-): $\text{H}^- - \bar{e} = \text{H}^0$, $2\text{H}^0 = \text{H}_2$;

Утворення на поверхні металу при контакті з повітрям без нагрівання плівки з кількох речовин вказує на його доволі велику хімічну активність. Більше того, оскільки речовин три, то у реакцію вступає не тільки кисень, але й інші складники повітря. Цей

факт, разом з каталітичними властивостям Д у реакції горіння цукру, підказує, що у задачі йдеться про сполуки літію.

А – LiH; **Б** – Li; **В** – LiOH; **Г** – Li₃N; **Д** – Li₂CO₃; **Е** – Li₂O; **Ж** – NH₃

Перетворенням, описаним в задачі, відповідають наступні хімічні рівняння:

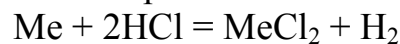


Задача 3

При розчиненні 2,32 г суміші трьох металів в хлоридній кислоті виділилось 1,568 л водню (н.у.). В продуктах цих реакцій метали мають ступінь окиснення +2. Молярне співвідношення металів у суміші 4:2:1, а їх молярні маси відносяться як 3:5:7, відповідно. Які метали були складовими суміші?

Розв'язок

Метали реагують з кислотою за таким рівнянням:



$$n(\text{H}_2) = 1,568/22,4 = 0,07 \text{ моль}$$

З 1 моль металу виділяється 1 моль водню, отже сумарна кількість металів становить 0,07 моль:

$$n(\text{Me}') = 0,07/7*4 = 0,04 \text{ моль}; n(\text{Me}'') = 0,07/7*2 = 0,02 \text{ моль}; n(\text{Me}''') = 0,07/7*1 = 0,01$$

моль

Позначимо молярні маси металів Me', Me'', Me''' як 3x, 5x і 7x, відповідно. Тоді:

$$0,04 \cdot 3x + 0,02 \cdot 5x + 0,01 \cdot 7x = 2,32$$

З цього рівняння знаходимо, що $x = 8$ і

$$M(\text{Me}') = 24 \text{ г/моль (Mg)}; M(\text{Me}'') = 40 \text{ г/моль (Ca)}; M(\text{Me}''') = 56 \text{ г/моль (Fe)}$$

Задача 4

Чи можливе повне електролітичне виділення Ni з водного розчину за pH 2,0, якщо перенапряга виділення водню складає 0,210 В, а стандартний потенціал пари Ni²⁺/Ni = -0,230В. Утворенням гідроксокомплексів нікелю знехтувати; відповідь підтвердити розрахунком.

Розв'язок

Розраховуємо потенціал початку виділення водню:

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,059\text{pH} - \Pi_{\text{H}_2} = 0 - 0,059 \cdot 2 - 0,210 = -0,328 \text{ В.}$$

Умовою кількісного виділення металу є: $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$.

Далі можливі 2 способи:

1-й спосіб:

Знаходимо потенціал, що відповідає $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$:

$$E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + 0,0295 \lg[\text{Ni}^{2+}] = -0,230 - 0,0295 \cdot 6 = -0,407 \text{ В.}$$

$-0,407 \text{ В} < -0,328 \text{ В}$, отже водень почне виділятися раніше, ніж кількісно виділиться нікель.

2-й спосіб:

Знаходимо концентрацію $[\text{Ni}^{2+}]$, яка відповідає початку виділення водню:

$$-0,328 = -0,230 - 0,0295 \lg[\text{Ni}^{2+}], \text{ звідки:}$$

$[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3,32} \text{ M}$; $10^{-3,32} \text{ M} > 10^{-6} \text{ M}$, отже на момент початку виділення водню концентрація іонів нікелю(II) буде більшою за 10^{-6} M .

Відповідь: не можливе повне електролітичне виділення Ni за вказаних умов.

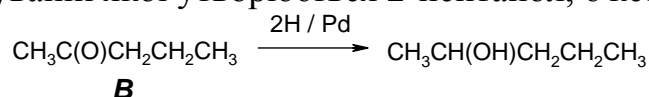
Задача № 5

Речовина **A** складу $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ взаємодіє з розчином ферум(III) хлориду, внаслідок чого реакційна суміш набуває вишнево-червоного забарвлення (реагує одна з рівноважних форм цієї сполуки). При нагріванні речовини **A** з розведеною хлоридною кислотою утворюється етанол, CO_2 і сполука $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (**B**). Сполука **B** при каталітичному гідруванні утворює 2-пентанол. Встановіть будову сполук **A** та **B**, навівши рівняння згаданих реакцій.

Розв'язок

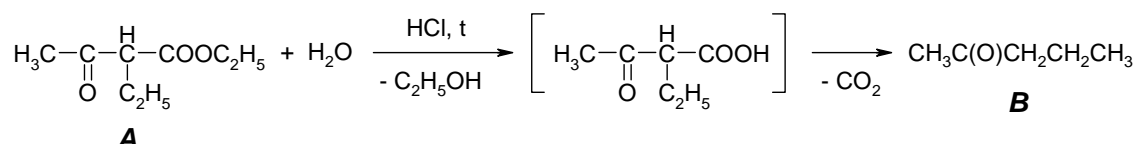
1. Встановлення будови сполуки **B** (4 бали).

Сполука **B**, при гідруванні якої утворюється 2-пентанол, є кетоном (2-пентаноном).



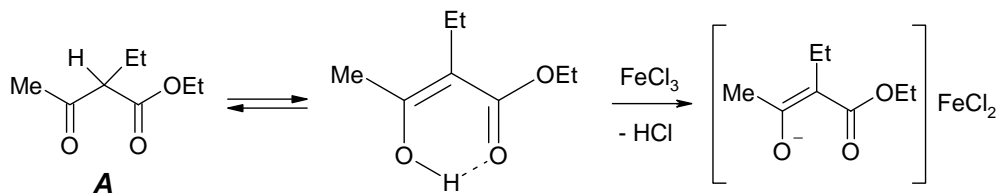
2. Написання схеми утворення сполуки **B** із сполуки **A** (8 балів).

Із сполуки **A** вона утворюється за такою схемою (проміжна 2-етил-3-оксобутанова кислота є нестабільною сполукою і самочинно декарбоксілюється при температурі гідролізу):



3. Пояснення кето-єнольної таутомерії сполуки **A** (4 бали) та написання схеми утворення комплексу (4 бали).

Отже, речовина **A** є етиловим естером 2-етил-3-оксобутанової кислоти. Для неї характерна кето-єнольна таутомерія, оскільки атом гідрогену при С-2 є досить рухливим і, крім того, єнольна форма стабілізується внаслідок внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Єнольна форма сполуки **A** реагує з розчином ферум(III) хлориду, утворюючи залежно від співвідношення реагентів комплекси різного складу, забарвлені у вишнево-червоний колір, наприклад:



Утворений комплекс може далі реагувати з наступною молекулою сполуки **A** аналогічно.

Задача № 6

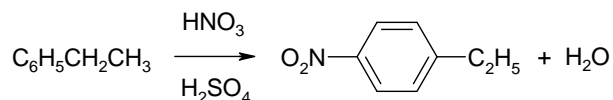
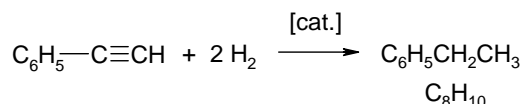
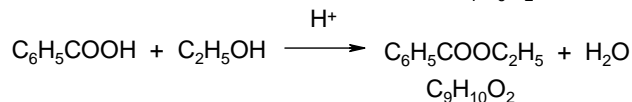
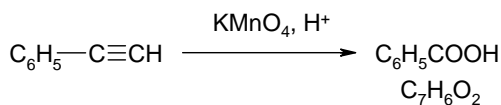
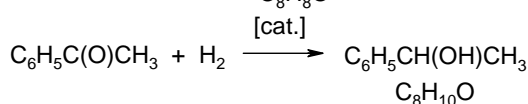
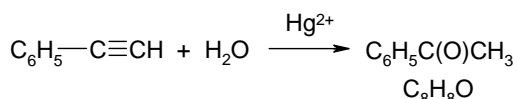
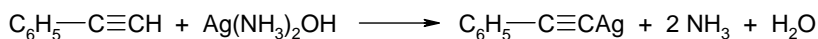
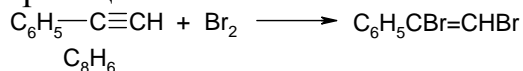
Встановіть будову сполуки, формула якої C_8H_6 , якщо відомо, що вона

- знебарвлює бромну воду,
- реагує з аміачним розчином оксиду аргентуму,
- реагує з водою у присутності каталізатора з утворенням сполуки складу C_8H_8O , яка приєднує водень з утворенням речовини складу $C_8H_{10}O$,
- при кип'ятінні з підкисленим розчином перманганату калію дає сполуку з формулою $C_7H_6O_2$, яка реагує з етиловим спиртом з утворенням речовини складу $C_9H_{10}O_2$
- приєднує водень, утворюючи сполуку з формулою C_8H_{10} , яка при дії суміші нітратної та сульфатної кислот утворює речовину складу $C_8H_9NO_2$.

Наведіть рівняння всіх описаних реакцій. Для останньої сполуки ($C_8H_9NO_2$) наведіть механізм утворення та опис спектру 1H ЯМР (хімічні зсуви можна наводити з точністю до 1 м.ч.)

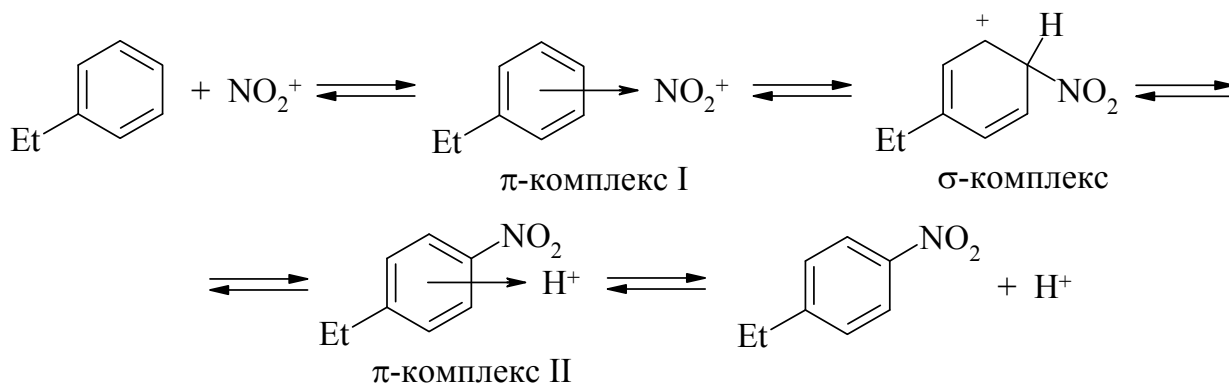
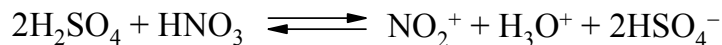
Розв'язок

Вихідною сполукою, яка задовільняє всім фактам, описаним у задачі, є фенілацетилен. Схеми реакцій:



Кожна стадія оцінюється двома балами.

Механізм нітрування етилбензену:



4 бали

Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч.: 1,2 т (3H, CH_3), 2,8 к (2H, CH_2), 7,3 д (2H, C_6H_4), 8,1 д (2H, C_6H_4)

Задача 7

За стандартної температури дворазове збільшення початкової концентрації реагента призводить до зменшення часу половинного перетворення (часу півреакції) теж у два рази.

Розрахуйте скільки часу необхідно для того, щоб прореагувало 90% вихідної речовини, якщо константа швидкості цієї реакції дорівнює 2,38 (час виражено у хвиликах, концентрація – у моль/л), а реакційний розчин одержали, розчинивши 50 моль реагента в 1 м^3 розчинника.

Як треба змінити температуру, щоб реакція досягнула цього ж ступеня перетворення речовини вдвічі швидше? Енергія активації процесу складає 45 кДж/моль.

Розв'язок

1) Для аналізу кінетики реакції необхідно знайти її порядок. Найпростіше це зробити, використавши формулу Оствальда-Нойеса, де коефіцієнт 1 відповідає початковим умовам, а 2 – після збільшення концентрації:

$$n = \frac{\lg \tau_{1/2,1} - \lg \tau_{1/2,2}}{\lg C_{0,2} - \lg C_{0,1}} + 1 = \frac{\lg \tau_{1/2,1} - \lg \frac{1}{2} \tau_{1/2,1}}{\lg 2C_{0,1} - \lg C_{0,1}} + 1 = \frac{\lg 2}{\lg 2} + 1 = 2.$$

2) Тож константа швидкості реакції становить $2,38 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, а початкова концентрація $50 \text{ моль} / 1000 \text{ л} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

3) Вираз для константи швидкості реакції другого порядку має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right). \quad \text{Звідси:}$$

$$\tau_{90} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{90}} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{0,1C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k} \left(\frac{0,9C_0}{0,1C_0^2} \right) = \frac{9}{kC_0} = \frac{9}{2,38 \cdot 0,05} \cong 75,6 \text{ хв.}$$

4) Залежність константи швидкості від температури описується рівнянням:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1};$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{298,15} - \frac{8,314}{45000} \ln 2 \cong 3,226 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}. \quad T_2 \cong 310 \text{ К}; \quad \text{Тож}$$

температуру слід підвищити лише на $\cong 11,84 \text{ К}$.