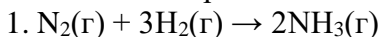


Харківська обласна хімічна олімпіада 2024 р.

10 клас (розв'язки)

1. Азот - газ, який погано розчиняється в воді, тому не є прямим джерелом Азоту, який так потрібен рослинам. Однією з водорозчинних форм азоту є амоніак та солі амонію, які соком легко доставляють Азот до рослин.



Температурі 25 °С відповідає температура 298 К. Зміна ентропії реакції за 298 К:

$$\Delta S = 2S^\circ(\text{NH}_3) - [S^\circ(\text{N}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2)] = 2 \cdot 192.79 - [192.1 + 3 \cdot 130.59] = -198.29 \text{ Дж}/(\text{моль} \times \text{К})$$

Зміна ентальпії за 298 К:

$$\Delta H = 2\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3) - [\Delta H^\circ_f(\text{N}_2) + 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2)] = 2 \cdot (-46.19) - [0 + 3 \cdot 0] = -92.38 \text{ кДж}/\text{моль}$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H - T \cdot \Delta S = -92.38 - (-0.198 \cdot 298) = -33.376 \text{ кДж}$$

або на 1 моль амоніаку $\Delta G_{298} = -16.688 \text{ кДж}/\text{моль}$, що означає, що дана система прагне досягти рівноваги, реакція утворення амоніаку протікає.

Температурі процесу (400 °С) відповідає температура 673 К

$$\Delta G_{673} = \Delta H - T \cdot \Delta S = -92.38 - (-0.198 \cdot 673) = 40.874 \text{ кДж}$$

або на 1 моль амоніаку $\Delta G_{673} = 20.437 \text{ кДж}/\text{моль}$, що свідчить про зсув рівноваги в бік вихідних речовин, утворення амоніаку не відбувається.

Реакція утворення амоніаку з водню й азоту екзотермічна, тому за високих температур, необхідних для досягнення прийнятної швидкості реакції, рівновага зміщується в бік азоту й водню, і вихід аміаку за один прохід суміші газів через каталізатор у промислових умовах не перевищує 25 %. Тому суміш, що виходить з реактора, охолоджують до температури конденсації аміаку, скраплений аміак відокремлюють у сепараторі, а решту суміші водню й азоту направляють на рециркуляцію - знову нагрівають і пропускають через колонку з каталізатором. Таким чином можна досягти виходу 100 %.

Також дану реакцію проводять при підвищеному тиску, що призводить до зсуву рівноваги в бік утворення продукту реакції.

$$2. \Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2.3RT \lg K_p$$

$K_p = k_1/k_2$ – відношення констант швидкості прямої та зворотної реакції.

298К

$$\lg K_p = 33.376 \cdot 1000 / (2.3 \cdot 8.314 \cdot 298) = 5.857$$

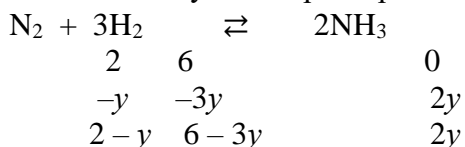
$$K_p = 10^{5.857} = 719559$$

673К

$$\lg K_p = -40.874 \cdot 1000 / (2.3 \cdot 8.314 \cdot 673) = -3.176$$

$$K_p = 10^{-3.176} = 6.67 \cdot 10^{-4}$$

3. Позначимо ступінь перетворення N_2 як y



Рівноважний склад суміші: $(2 - y) + (6 - 3y) + 2y = 8 - 2y$

Тоді мольні долі учасників процесу:

$$x(\text{N}_2) = (2 - y) / (8 - 2y)$$

$$x(\text{H}_2) = (6 - 3y) / (8 - 2y)$$

$$x(\text{NH}_3) = 2y / (8 - 2y) = 0.25 \text{ (за умови)}$$

$$y = 0.8$$

Склад рівноважної суміші:

$$x(\text{N}_2) = (2 - 0.8)/(8 - 2 \cdot 0.8) = 0.1875$$

$$x(\text{H}_2) = (6 - 3 \cdot 0.8)/(8 - 2 \cdot 0.8) = 0.5625$$

$$x(\text{NH}_3) = 2 \cdot 0.8/(8 - 2 \cdot 0.8) = 0.25$$

$$K_x = x^2(\text{NH}_3) / [x(\text{N}_2) \cdot x^3(\text{H}_2)] = 0.25^2 / [0.1875 \cdot 0.5625^3] = 1.873$$

$$K_x = K_p \cdot P_{\text{заг}}^{-\Delta\nu}$$

$\Delta\nu$ - це зміна числа моль газоподібних речовин в ході реакції.

$$\Delta\nu = -2$$

$$P_{\text{заг}} = (K_p/K_x)^{1/\Delta\nu}$$

$$P_{\text{заг}} = (6.67 \cdot 10^{-4} / 1.873)^{1/(-2)} = 52.99 \text{ атм.}$$

Для досягнення виходу 25% мольних амоніаку при температурі 400 °С треба створити тиск в системі 52.99 атм.

2. Обережно, отруйні гази. Якщо відомо, що сполука А важче повітря в 2.44 рази, маса речовини А:

$$29 \text{ г/моль} \cdot 2.44 = 70.76 \text{ г/моль}$$

За молекулярною масою газуватою сполукою є Cl_2 .

А – Cl_2

Б – KClO_3 – бертолетова сіль, використовується в піротехніці,

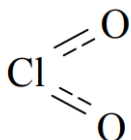
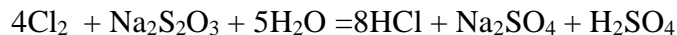
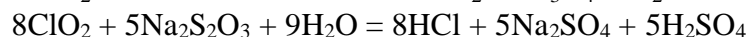
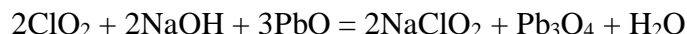
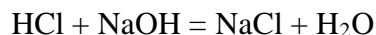
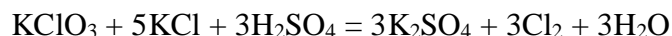
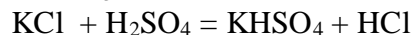
$$\omega(\text{Cl}) = (35.45/122.55) \cdot 100\% = 28.93\%$$

$$\text{В} - \text{KCl}, \omega(\text{Cl}) = (35.45/74.55) \cdot 100\% = 47.55\%$$

Г – ClO_2

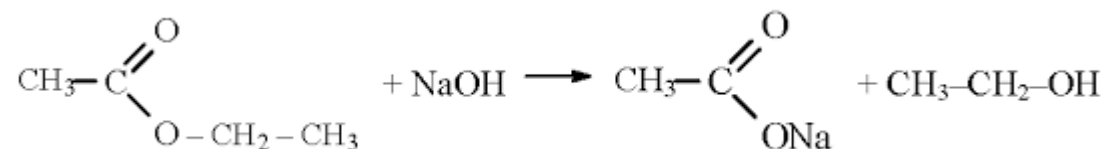
Д – HCl

Е – NaClO_2



3. Кінетика омилення.

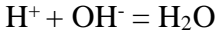
1.



Знайдемо початкові концентрації етилацетату ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ або EtOAc) та гідроксиду (зміною об'єму суміші знехтуємо).

$$c_o(\text{EtOAc}) = \frac{m(\text{EtOAc})}{M(\text{EtOAc}) \cdot V(\text{розчину})} = \frac{0.8987}{88.11 \cdot 0.1} = 0.102 \text{ моль/л}$$

Початкову концентрацію гідроксиду знайдемо з результатів титрування:



$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-); n(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}); n(\text{OH}^-) = c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{аліквоти})$$

$$c_o(\text{OH}^-) = \frac{V(\text{HCl})c(\text{HCl})}{V(\text{аліквоти})} = \frac{20.4 \cdot 0.0050}{1} = 0.102 \text{ моль/л}$$

Для реакцій другого порядку у випадку рівних початкових концентрацій реагентів кінетичне рівняння має наступний вигляд:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Константу реакції k знаходять або графічним шляхом (як тангенс кута нахилу прямої у координатах $(t-1/c)$), або аналітично:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right), \text{ де } c - \text{ поточна концентрація реагентів (EtOAc або OH}^-)$$

Поточну концентрацію гідроксид-іону (моль/л) знаходять з результатів титрування:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{аліквоти})} = \frac{0.050 \cdot V(\text{HCl})}{1}, \text{ де } V(\text{HCl}) \text{ вимірюється у мл.}$$

$T = 0^\circ\text{C}$				$T = 25^\circ\text{C}$			
t , хв	$V(\text{HCl})$, мл	$c(\text{OH}^-)$, моль/л	k , л/(моль·хв)	t , хв	$V(\text{HCl})$, мл	$c(\text{OH}^-)$, моль/л	k , л/(моль·хв)
1	18.2	0.0910	1.185	0.5	15.3	0.0765	6.536
2	16.5	0.0825	1.159	1	12.2	0.0610	6.590
5	12.8	0.0640	1.164	2	8.7	0.0435	6.592
10	9.3	0.0465	1.170	3	6.8	0.0340	6.536
15	7.3	0.0365	1.173	5	4.7	0.0235	6.550
30	4.5	0.0225	1.155	8	3.2	0.0161	6.587

Середнє значення константи реакції складає 1.17 л/(моль·хв) при 0°C та 6.57 л/(моль·хв) при 25°C .

2. Енергія активації реакції омилення оцінюється за допомогою рівняння Ареніуса:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \text{ де } A - \text{ передекспоненційний множник, } E_a - \text{ енергія активації}$$

Логарифмуючи це рівняння, його можна перетворити на лінійне, та знайти параметри A та E_a .

$$\ln(1.17) = \ln A - \frac{1}{8.314 \cdot 273.15} E_a$$

$$\ln(6.57) = \ln A - \frac{1}{8.314 \cdot 298.15} E_a$$

З цієї системи рівнянь отримаємо $A = 1.01 \cdot 10^9$ л/(моль·хв) та $E_a = 46.7$ кДж/моль

3. Знайдемо константу реакції при 40°C

$$k = 1.01 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{4.67 \cdot 10^4}{8.314 \cdot 313.15}\right) = 16.2 \text{ л/(моль·хв)}$$

Час, за який концентрація реагентів знизиться із c_0 до c , дорівнює:

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

При $c_0 = 0.1$ моль/л та $c = (1-0.90) \cdot 0.1 = 0.01$ моль/л

$$t = \frac{1}{16.2} \left(\frac{1}{0.01} - \frac{1}{0.1} \right) = 5.56 \text{ хв}$$

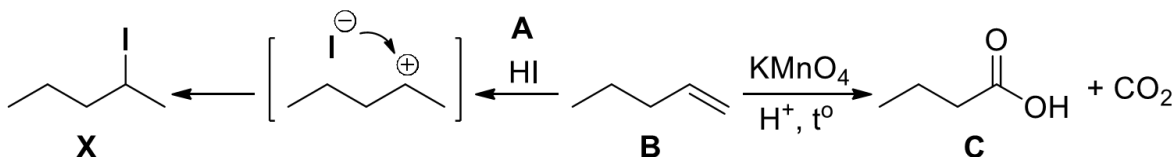
При $c_0 = 0.1$ моль/л та $c = (1-0.99) \cdot 0.1 = 0.001$ моль/л

$$t = \frac{1}{16.2} \left(\frac{1}{0.001} - \frac{1}{0.1} \right) = 61.1 \text{ хв}$$

4. При титруванні у присутності фенолфталеїну кінцева точка (КТТ) титрування спостерігатиметься в області рН 8-10. При таких значеннях рН ацетат-іон, який утворюється при гідролізі етилацетату) практично не титрується. У випадку метилоранжу, при рН у КТТ 3-4.5 ацетат частково титруватиметься, і тому похибка при титруванні буде значною.

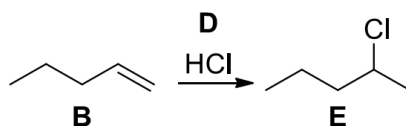
4. Відоме правило

1. Якщо припустити, що сполука **A** містить один атом водню, її молярна маса $M(A) = 1.01/0.00788 = 128.2$ г/моль. Звідси неважко здогадатися, що **A** – HI. Далі визначимо найпростішу формулу вуглеводню **B**. Для **B** $n(C) : n(H) = 85.71/12.01 : 14.29/1.01 = 7.137 : 14.15 = 1 : 1.98 \approx 1 : 2$. З описаних властивостей можна здогадатися, що **B** – це алкен, а не циклоалкан. При окисненні алкену перманганатом калію в жорстких умовах відбувається розрив зв'язку C=C з утворенням кетонів, карбонових кислот або CO₂ залежно від структури алкену (CO₂ виділяється при окисненні алкенів з термінальним подвійним зв'язком). Оскільки **C** виявляє кислотні властивості, це – карбонова кислота, причому одноосновна, оскільки дикарбонова кислота може утворитися лише при окисненні циклоалкена чи дієна, але не з алкену. З результатів титрування: $n(C) = n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) = 0.5 \cdot 0.0125 = 0.00625$ моль, тоді $M(C) = 0.55/0.00625 = 88$ г/моль, що відповідає формулі C₄H₈O₂ або C₃H₇COOH. Оскільки **C** не містить третинних атомів вуглецю, це – *n*-бутанова кислота, а вуглеводень **B** – пентен-1, тоді **X** – 2-йодпентан.



2. Правило Марковнікова: приєднання електрофіла до подвійного зв'язку відбувається з утворенням більш стійкого карбокатиону.

3. $M(D) = 1.01/0.0276 = 36.6$ г/моль, що відповідає HCl; **E** – 2-хлоропентан.



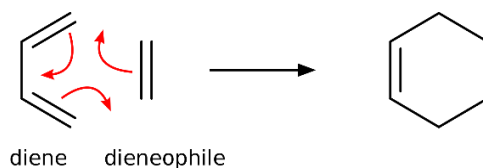
Для розрахунку складу оксиду **G** напишемо його формулу як Y_2O_x , тоді: $\omega(O) = 0.4707 = 16x/(16x + 2y)$, де y – молярна маса елемента Y . Звідси одержимо, що $y = 9x$. Перебираємо можливі значення x :

x	1	2	3	4	5	6	7	8
y , г/моль	9 (Be)	18	27 (Al)	36 (~Cl)	45 (Sc)	54	63 (~Cu)	72 (~Ge)

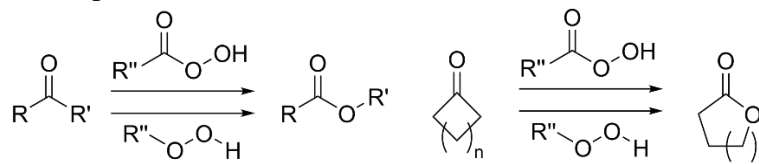
Отже, **G** – Al_2O_3 . **F** – це $SOCl_2$. Перебіг реакції приєднання HCl при дії $SOCl_2$ та Al_2O_3 пояснюється тим, що використовується вологий оксид, що приводить до гідролізу $SOCl_2$ безпосередньо в реакційній суміші з утворенням HCl . Прискорення реакції ймовірно пов'язане з тим, що зв'язок $H-Cl$ послаблюється за рахунок утворення водневих зв'язків із поверхнею алюміній оксиду.

4. Наприклад, такі (хоча тут можливо дуже багато правильних варіантів):

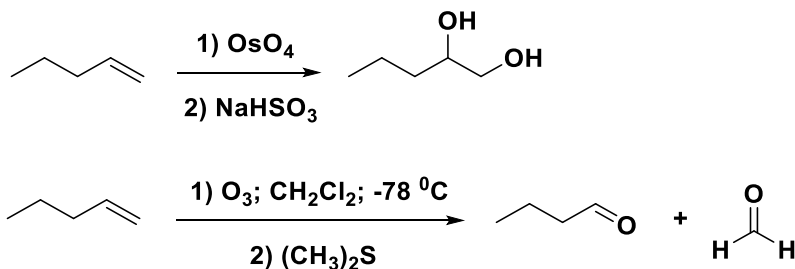
1) реакція Дільса-Альдера



2) реакція Байєра-Віллігера

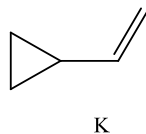
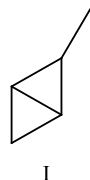
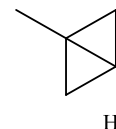
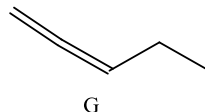
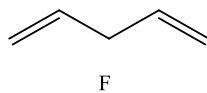
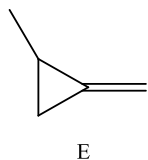
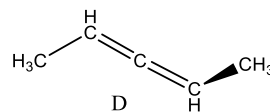
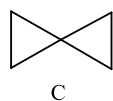
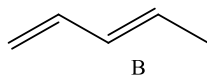
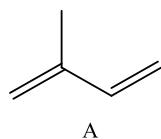


5.

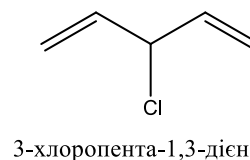
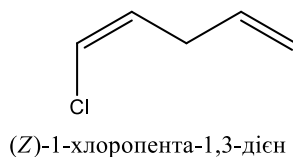
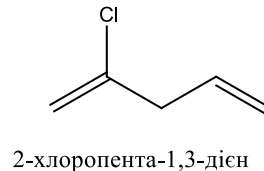
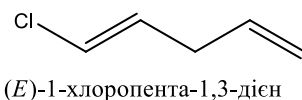
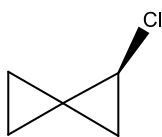


5. Симетрична хіральність

1.



2. C – 1, F – 4.

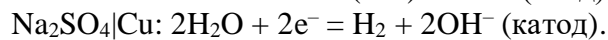
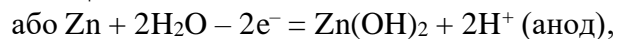
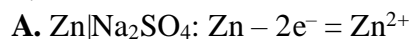


3. Наприклад, ІЧ-спектр сполуки **B**, на відміну від сполуки **C**, міститиме сигнал спряжених подвійних зв'язків (область 1600 см^{-1}). Окрім того, ПМР-спектр сполуки **C** є єдиним синглетом, а ПМР-спектр сполуки **B** має містити 6 сигналів. Окрім того, сполука **B** має знебарвлювати водний розчин KMnO_4 , а сполука **C** – ні.

Спектр ПМР сполуки **A** міститиме синглет метильної групи у сильному полі, а мультиплетність усіх сигналів сполуки **B** складніша. Хімічним шляхом відрізнити сполуки проблематично.

6. Гальвані і Вольта.

1.



В. Al|KOH: $Al + 4OH^- - 3e^- = Al(OH)_4^-$ (анод) та
 $2Al + 6H_2O + 2OH^- = 3H_2 + 2Al(OH)_4^-$ (наявність процесу в залежності від концентрації лугу),
 KOH|графіт: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$,
 графіт|NaBr: $2Br^- - 2e^- = Br_2$,
 NaBr|Cu: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (катод).

С. Fe|H₂SO₄(розв.): $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$ (анод) та
 $Fe + 2H^+ = H_2 + Fe^{2+}$,
 $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (катод).
 $2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2$.

2. Усі три гальванічні елементи (ГЕ) є технологічно невдалими – усюди виділяються гази, що незручно на практиці.

У ГЕ **В** та **С** відбувається реакція металів з електролітом, тому після приведення їх до дії вимкнути їх неможливо.

Окрім того, у ємностях з електролітами ГЕ **В** завдяки відсутності сольового містка будуть накопичуватися іони (Fe^{2+} та OH^- , відповідно), тому можна розраховувати, що його ЕРС швидко зменшуватиметься.

3. Al|KOH|графіт буде ГЕ:

Al|KOH: $Al + 4OH^- - 3e^- = Al(OH)_4^-$ (анод),

KOH|графіт: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (катод).

Графіт|NaBr|Cu не буде ГЕ (обидва електроди інертні).

7. Розв'язання:

Тверда речовина – скоріш за все метал. Газ, який може утворитися при дії розведеного розчину хлороводневої кислоти на метал – це водень (**В**). Якщо виділено було 0.896 л водню, порахуємо атомну масу металу :

$$n(H_2) = 0.896 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.04 \text{ моль}$$

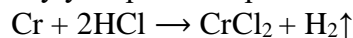
Реакцію можна в загальному вигляді зобразити наступним чином:



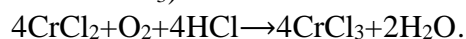
n	1	2	3	4
A _r , а.о.м.	26.00	52.00	78.00	104.00
Елемент	-	Cr	-	-

Речовина **А** – це хром. Це узгоджується з інформацією, що сполука **А** не реагує з лугами та концентрованою азотною кислотою (пасивація металу).

Кислоти, що не є окисниками (розведений розчин HCl) переводять хром в ступінь окиснення **+2**, при цьому утворюється розчин блакитного кольору (сполука **В** - CrCl₂):



В даному ступені окиснення хром є сильним відновником і в присутності кисню повітря (в тому числі і розчиненому в воді та кислоті) окислюється до найбільш стійкого ступеня окиснення **+3** (сполука **Г** – CrCl₃):



При подальшому розведенні спостерігалась зміна забарвлення розчину, що пов'язане з сольватною, в цьому випадку, гідратною, ізомерією аквакомплексів хрому(III). В розчині спостерігаємо

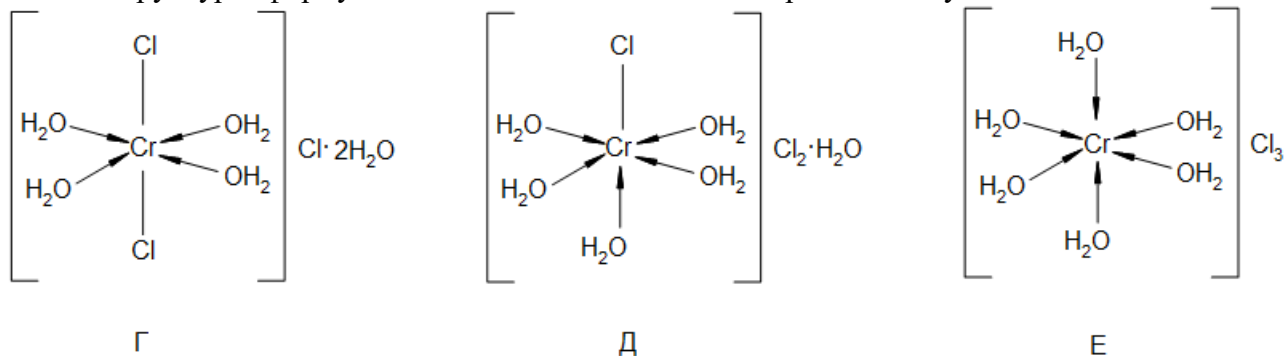
за поступовою зміною складу координаційної сфери комплексних іонів зі збереженням характерного координаційного числа:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ зелений

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ зелено-блакитний

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ фіолетовий

Структурні формули даних комплексів можна зобразити наступним чином:



Г: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – тетрааквадихлорохром(III) хлорид дигідрат

Д: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ – пентааквахлорохром(III) хлорид моногідрат

Е: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахром(III) хлорид

При розведенні розчину відбувається обмін лігандами між зовнішньою та внутрішньою сферами комплексу, при цьому змінюється склад координаційної сфери та геометрія комплексу, що призводить до зміни енергії розщеплення кристалічним полем (Δ) і, відповідно, супроводжується зміною забарвлення.

Координаційне число центрального атома (Cr) в сполучі Г дорівнює **6**, ступінь окиснення **+3**. H_2O та Cl^- є монодентатними лігандами, H_2O електронейтральна молекула, Cl^- – (-1).