

# Харківська обласна хімічна олімпіада 2017 р.

## 10 клас

**1. Органічна загадка.** Безбарвний органічний газ **A**, що має густину  $0.716 \text{ кг/м}^3$  (н.у.), розкладається за температури  $1500^\circ\text{C}$  з утворенням двох газів **B** та **C**. Гідратація **B** призводить до утворення рідкої за н. у. речовини **D**, що дає реакцію срібного дзеркала. **B** взаємодіє з **C** на каталізаторі складу  $\text{Pd/CaCO}_3/\text{Pb}^{2+}$ , при цьому утворюється газ **E** з густиною за воднем 14. Його гідратацією можна одержати рідину **F**.

1. Назвіть структурні формули речовин **A–F**.
2. Напишіть рівняння усіх згаданих реакцій.
3. З якою метою використовується каталізатор, що містить  $\text{Pb}^{2+}$ -вмісну каталітичну отруту?
4. Речовина **E** є основою для синтезу одного з найважливіших промислових матеріалів. Назвіть цей матеріал і напишіть рівняння реакції його одержання.

**2. Просто додай води.** В лабораторії є дистильована вода, сульфатна кислота (густина  $1.73 \text{ г/см}^3$ , масова частка сульфатної кислоти 80 %), твердий  $\text{KOH}$ , металічний алюміній.

1. Розрахуйте масу луку, алюмінію та об'єм кислоти, необхідні, щоб приготувати 1 л:
  - а) розчину  $\text{KHSO}_4$  з концентрацією  $0.5 \text{ моль/л}$ ;
  - б) розчину, що містить по 2% (за масою)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  та  $\text{KHSO}_4$  (густина розчину  $1 \text{ г/см}^3$ );
  - в) розчину  $\text{KAl(SO}_4)_2$ , що містить  $12.04 \cdot 10^{23}$  сульфат-іонів.
2. Запишіть рівняння усіх реакцій, що проходять під час їхнього приготування.

**3. Цикли та ізомери.** При згорянні  $4.48 \text{ л}$  (н.у.) суміші ізомерних вуглеводнів **A**, **B** і **B** утворюється  $13.4 \text{ л}$  вуглекислого газу (н. у.) і  $7.2 \text{ г}$  води. Циклічний вуглеводень **A** при нагріванні незворотно ізомеризується у вуглеводень **B**, який при нагріванні в присутності певного каталізатора здатний утворювати циклічні ароматичні тримери **Г** та **Д**. Вуглеводень **B** за певних умов теж здатний перетворюватися на **B**, а при нагріванні за відсутності каталізатора **B** утворює суміш циклічних димерів **E** та **Ж**.

1. Визначте молекулярну формулу вуглеводнів **A–B**. Напишіть структурні формули можливих ізомерів, що відповідають цій формулі.
2. Визначте структурні формули сполук **A–Ж**, якщо **B** дає осад з аміачним розчином оксиду срібла, а сполуки **Г** та **E** можуть утворювати лише по дві монобромпохідні. Поясніть свою відповідь.
3. При використанні іншого каталізатора **B** вступає в реакцію циклотетрамеризації. Напишіть структурні формули можливих продуктів тетрамеризації **B**.

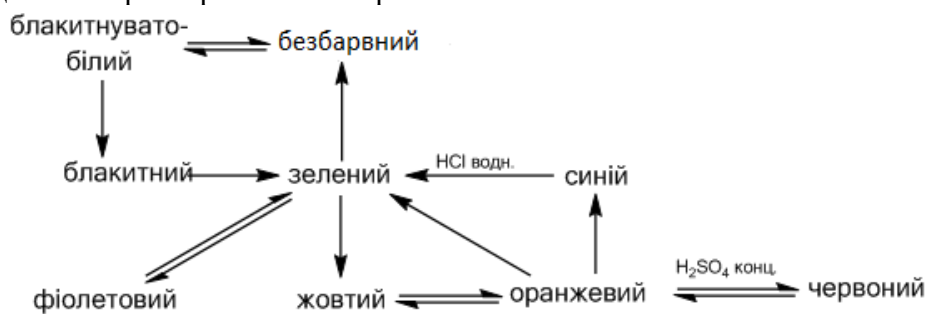
**4. Одного разу в місті N.** Одного разу в місті N сталася аварія на заводі з виробництва фосфорних добрив. В результаті прикрої помилки відходи, основним компонентом яких був фосфат натрію, потрапили до місцевої річки.

Для аналізу аліквоту річкової води об'ємом  $100.0 \text{ мл}$  перенесли до мірної колби місткістю  $500.0 \text{ мл}$ , довели до мітки дистильованою водою. Потім з утвореного розчину відібрали  $10.00 \text{ мл}$ , перенесли до конічної колби, додали аміаку до  $\text{pH} = 10$  та  $25.0 \text{ мл}$   $0.020 \text{ M}$  розчину хлориду магнію. У результаті утворився нерозчинний фосфат, який в своєму складі містить два різні катіони. На титрування надлишку магнію у розчині в присутності еріохрому чорного **T** витратили  $10.00 \text{ мл}$   $0.025 \text{ M}$  розчину ЕДТА.

1. Наведіть три приклади фосфатних добрив (формула та назва).
2. Наведіть рівняння реакцій, про які йшла мова в завданні.
3. Для чого використовувався еріохром чорний **T** та на чому заснована його дія?
4. Розрахуйте концентрацію фосфат іонів у річковій воді.
5. Визначте  $\text{pH}$  річкової води, якщо відомо, що до аварії її  $\text{pH} = 7$ . Впливом розчинного вуглекислого газу та інших компонентів води знехтувати. Для фосфорної кислоти  $\text{pK}_{a1} = 2.15$ ,  $\text{pK}_{a2} = 7.2$ ,  $\text{pK}_{a3} = 12.35$ .

*Примітка: ЕДТА – сіль етилендіамінтетраоцетової кислоти. Аніон має заряд «4–». З катіонами металів аніон реагує в співвідношенні 1:1.*

**5. Веселка.** Серед елементів періодичної системи є один, назва якого перекладається зі старогрецької як «веселка». Але сьогодні мова піде не про нього, а про зовсім інший елемент – Хром. Деякі хімічні перетворення його сполук можна описати схемою, наведеною нижче. Кожний колір відповідає лише одній сполуці, причому всі сполуки містять Хром, а всі перетворення проходять в одну стадію. Для деяких перетворень вказані реагенти.



Відомо, що:

- 1 моль безбарвної сполуки при нагріванні розкладається на 1 моль хрому та 6 моль отруйного газу **Y**, густина якого близька до густини повітря;
  - блакитна, зелена та фіолетова сполуки є аквакомплексами (комплексними сполуками, що містять у внутрішній сфері молекули води як ліганди) та мають однаковий якісний склад;
  - зелена сполука у внутрішній сфері містить два ліганди у мольному співвідношенні 2:1, а її комплексний катіон має заряд +1;
  - перетворення синьої сполуки на зелену відбувається в водному розчині самочинно та супроводжується виділенням газу **Z**, який є сильним окисником;
1. Назва якого елемента перекладається як «веселка»?
  2. Розшифруйте схему перетворень сполук Хрому. Як перекладається його назва?
  3. Напишіть рівняння всіх хімічних перетворень.
  4. Напишіть електронну будову Хрому в найпоширеніших ступенях окиснення +3 та +6.

**6. Ожеледиця.** Для боротьби з ожеледицею використовується ефект зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником. В якості протиожеледних реагентів часто використовують NaCl або CaCl<sub>2</sub>. Юний Хімік знає, що зниження температури замерзання можна знайти за формулою  $T_0 - T = iK_m$ , де  $T_0$  – температура замерзання чистого розчинника,  $K$  – криоскопічна стала розчинника,  $m$  – моляльність розчину (кількість розчиненої речовини в 1 кг розчинника),  $i$  – кількість іонів, на які дисоціює реагент. Він припустив, що товщина шару льоду на дорозі складає 1 мм, його густина – 999,8 кг/м<sup>3</sup>, температура становить – 3°C, а солі повністю дисоціюють. Криоскопічна стала води 1.86 К·кг/моль.

1. Розрахуйте мінімальну масу NaCl, необхідну для обробки 1 м<sup>2</sup> дороги, щоб усунути ожеледь.
2. Замість NaCl для обробки дороги використали таку ж масу CaCl<sub>2</sub>. Як і у скільки разів зміниться величина  $T_0 - T$ ?
3. З якою метою CaCl<sub>2</sub> використовується в хімічній лабораторії? Наведіть не менше 2 прикладів.
4. Юний Хімік забув підписати пакунки з CaCl<sub>2</sub> та NaCl. Яким чином він може їх розрізнити? Якщо необхідно, наведіть рівняння відповідних реакцій.

**7. Завдання експериментального туру. Реакція Ландольта.** У хімічний стакан наливають розчин NaIO<sub>3</sub> (0.02 моль/л), підкислюють H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, додають розчин крохмалю і доводять дистильованою водою до об'єму 250 мл (розчин 1). В інший стакан наливають такий самий об'єм розчину Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0.008 моль/л) (розчин 2). До розчину 2 швидко додають розчин 1 і вмикають секундомір. При цьому через деякий час розчин різко змінює свій колір і стає темно-синім. Дослід повторюють тричі, кожного разу змінюючи лише об'єм розчину NaIO<sub>3</sub>.

Відомо, що в системі перебігають 3 окисно-відновні реакції, одна з яких швидка, а дві інші – повільні.

1. Запишіть сумарне рівняння реакції. Навіщо в експерименті використовують крохмаль?
2. Поясніть, чому змінюється час появи забарвлення у 3 дослідах. Як би змінився цей час, якби експеримент проводили за більш низької температури?
3. Запишіть згадані окисно-відновні процеси. Чому забарвлення з'являється через деякий час, а не відразу?
4. Юний хімік вирішив прискорити цей процес та збільшив концентрації сульфїту у 100 разів. Однак забарвлення так і не з'явилося. Чому?

**1. Органічна загадка.**

1. З густини отримуємо молярну масу:  $M(\mathbf{A}) = \rho V_m = 0.716 \cdot 22.4 = 16.0$  (г/моль).

Отже, **A** – метан  $\text{CH}_4$  – найпростіший органічний газ.

**B** – ацетилен,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,

**C** – водень,  $\text{H}_2$ ,

**D** – етаналь,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,

**E** – етен,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,

**F** – етанол,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

2. Рівняння реакцій:

Піроліз метану:  $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ .

Гідратація **B**:  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}} \text{CH}_3\text{CHO}$ .

Реакція срібного дзеркала:

$\text{CH}_3\text{CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{Ag}\downarrow + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

**B** + **C**:  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ .

Гідратація **E**:  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

3.  $\text{Pb}^{2+}$  знижує активність каталізатора і запобігає повному гідруванню з утворенням етану.

4. Полімер – поліетилен.

$n\text{C}_2\text{H}_4 = [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ .

**2. Просто додай води.**

1. а) Рівняння реакції:

$\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Для приготування розчину в колбу місткістю 1 л необхідно внести по 0.5 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{KOH}$ .  
 $m(\text{KOH}) = 0.5 \cdot (56.11) = 28.06$  (г).

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) / (w(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho)$ ,

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \cdot 98.09 / (0.8 \cdot 1.73) = 35.4$  (мл).

б) Окрім попередньої, додається також реакція

$2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,

або  $\text{KHSO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Розчин містить по 20 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  та  $\text{KHSO}_4$ .  $M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174.26$  г/моль,  $M(\text{KHSO}_4) = 136.17$  г/моль.  
 Отже, кількості речовин  $n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.115$  (моль) та  $\text{KHSO}_4 = 0.147$  моль. Для того, щоб одержати їх, необхідно  $0.115 + 0.147 = 0.262$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $2 \cdot 0.115 + 0.147 = 0.377$  моль  $\text{KOH}$ . Аналогічно пункту (а), отримуємо  $m(\text{KOH}) = 0.377 \cdot (56.11) = 21.15$  (г).

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.262 \cdot 98.09 / (0.8 \cdot 1.73) = 18.6$  (мл)

в)  $n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12.04 \cdot 10^{23} / 6.02 \cdot 10^{23} = 2.0$  моль

$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.0 \cdot 98.09 / (0.8 \cdot 1.73) = 142$  (мл)

$n(\text{K}^+) = n(\text{Al}^{3+}) = n(\text{SO}_4^{2-}) / 2 = 1.0$  моль.

Отже  $n(\text{Al}) = n(\text{KOH}) = 1.0$  моль  $\Rightarrow m(\text{Al}) = 26.98$  (г),  $m(\text{KOH}) = 56.11$  (г).

Рівняння реакцій:  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ ,

$\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,

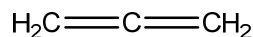
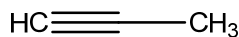
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

**3. Цикли та ізомери.** 1. Рівняння згоряння вуглеводню:

$4\text{C}_n\text{H}_m + (4n + m)\text{O}_2 = 4n\text{CO}_2 + 2m\text{H}_2\text{O}$ .

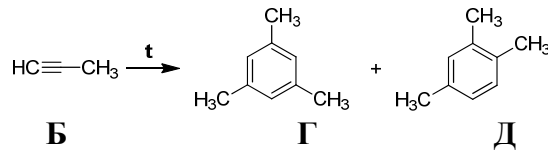
$n(\text{CO}_2) = 0.6$  моль;  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.4$  моль.  $n(\text{C}_n\text{H}_m) = 0.2$  моль. Отже, формула вуглеводнів **A–B** –  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

Таку формулу можуть мати три ізомери:

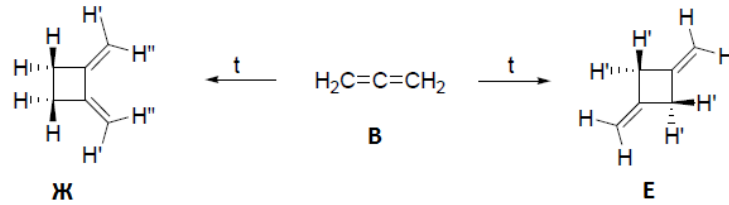


2. За умовою, **A** – циклічний, таким чином, **A** – циклопропен.

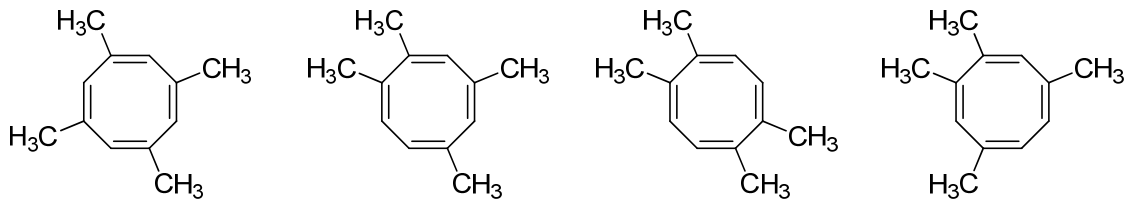
Пропін перетворюється на суміш 1,3,5-триметил- і 1,2,4-триметилбензену в результаті циклотримеризації. 1,3,5-Триметилбензен містить два типи атомів водню. Це – сполука **Г**. Отже, 1,2,4-триметилбензен – сполука **Д**. Крім того, пропін дає осад срібних солей з аміачним розчином оксиду срібла.



Один з циклодимерів аллену (пропа-1,2-дієну) містить саме два типи атомів водню. Отже, **В** – аллен (пропа-1,2-дієн), **Е** – 1,3-, а **Ж** – 1,2-біс(метилен)циклобутан.

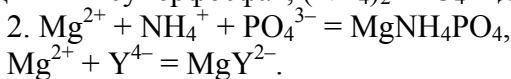


3.



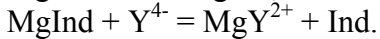
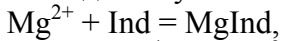
#### 4. Одного разу в місті N.

1.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – амофос,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$  – суперфосфат,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – подвійний суперфосфат,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – діамфос,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – преципітат та ін.



3. Еріохром чорний Т є металоіндикатором. Він дозволяє фіксувати кінцеву точку титрування. В початковий момент титрування він формує забавлений комплекс з іоном металу. В кінці титрування іон магнію, що знаходиться в комплексі з індикатором, утворює більш стабільний комплекс з ЕДТА, при цьому утворюється вільний індикатор, який має інше забарвлення.

Його дія базується на реакціях:



4. З урахуванням реакцій, що наведені у пункті 2:

$$n(\text{Y}^{4-}) = c(\text{Y}^{4-}) \cdot V(\text{Y}^{4-}) = 0.025 \cdot 10.0 \cdot 10^{-3} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_{\text{заг}}(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{Mg}^{2+}) = 0.020 \cdot 25.0 \cdot 10^{-3} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_{\text{реак}}(\text{Mg}^{2+}) = n_{\text{заг}}(\text{Mg}^{2+}) - n_{\text{надл}}(\text{Mg}^{2+}) = n_{\text{заг}}(\text{Mg}^{2+}) - n(\text{Y}^{4-}) = 5.0 \cdot 10^{-4} - 2.5 \cdot 10^{-4} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{PO}_4^{3-}) = n_{\text{реак}}(\text{Mg}^{2+}) = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

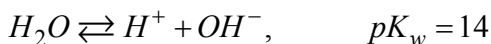
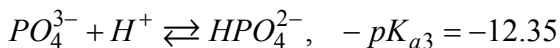
$$c(\text{PO}_4^{3-})_{10ml} = \frac{n(\text{PO}_4^{3-})}{V_{\text{ал}}} = \frac{2.5 \cdot 10^{-4}}{10.0 \cdot 10^{-3}} = 0.025 \text{ моль / л}$$

$$c(\text{PO}_4^{3-})_{500ml} = c(\text{PO}_4^{3-})_{10ml}$$

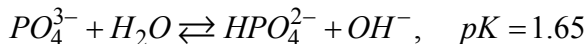
$$c(\text{PO}_4^{3-})_{100ml} = 5 \cdot c(\text{PO}_4^{3-})_{500ml} = 0.125 \text{ моль / л}$$

$$c(\text{PO}_4^{3-})_{\text{вода}} = c(\text{PO}_4^{3-})_{100ml} = 0.125 \text{ моль / л}$$

5. За рахунок гідролізу фосфат-іону вода матиме лужне середовище:



Згідно зі схемою Комаря:



$c_0$  0.125



ЗДМ:

$$K = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} \Rightarrow 10^{-1.65} = \frac{x^2}{0.125 - x}$$

Оскільки значення константи рівноваги велике, то ми не можемо знехтувати  $x$  у знаменнику. Розв'язуючи квадратне рівняння, отримуємо:

$$x = 0.0429 \text{ моль / л}$$

$$[OH^-] = 0.0429 \text{ моль / л} \rightarrow pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(0.0429) = 1.37$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1.37 = 12.63$$

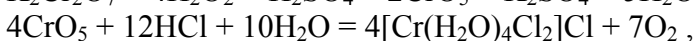
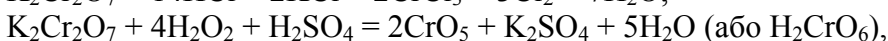
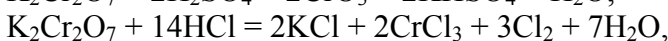
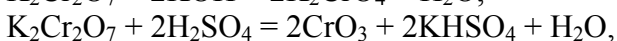
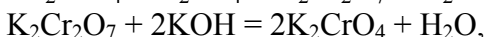
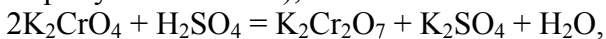
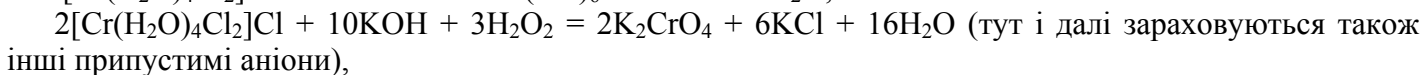
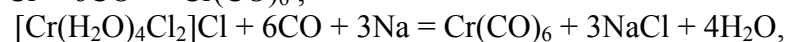
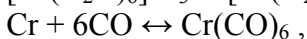
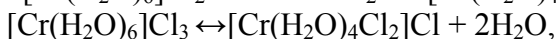
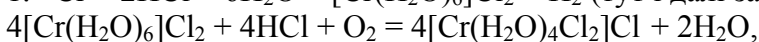
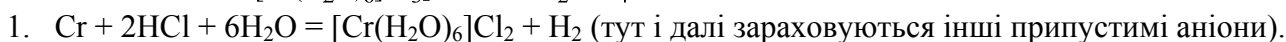
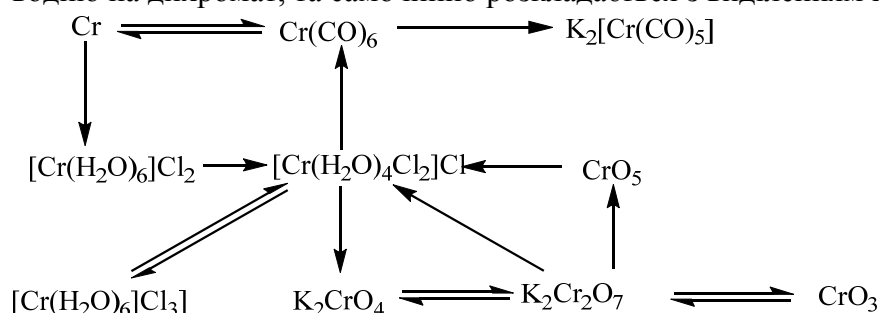
## 5. Веселка.

1. Іридій.

2. Назва хрому перекладається як «колір» або «фарба».

Основна підказка полягає в тому, що безбарвна сполука розкладається на хром та деякий отруйний газ з молярною масою, близькою до 29. Тому можна сказати, що блакитнувато-біла сполука – сам хром, газ  $Y$  – CO, а безбарвна сполука – карбоніл хрому  $Cr(CO)_6$ .

Блакитна, зелена та фіолетова сполуки – аквакомплекси, причому зелена містить ще й хлорид-іони. Координаційне число хрому – 6. Також очевидно в такому випадку, що жовта сполука – хромат, який в кислому середовищі перетворюється в дихромат, який, в свою чергу, під дією водовіднімаючих агентів перетворюється на  $CrO_3$ . Синя сполука – пероксид хрому – утворюється під дією в кислому середовищі перекису водню на дихромат, та самочинно розкладається з виділенням кисню (**Z**).



2.  $\text{Cr}^{+3} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^0$ ,  $\text{Cr}^{+6} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$ .

## 6. Ожеледиця.

1. Для того, щоб усунути ожеледь, необхідно, щоб при потраплянні реагенту на лід утворився розчин з температурою плавлення нижче, ніж навколишня температура. Таким чином, можна розрахувати моляльність розчину, враховуючи, що NaCl дисоціює з утворенням двох іонів:

$$m = (T_0 - T)/iK = 3/(2 \cdot 1.86) = 0.806 \text{ (моль/кг)}.$$

Маса льоду на  $1 \text{ м}^2$  дороги складає  $1 \cdot 0.001 \cdot 999.8 = 0.9998 \text{ (кг)}$ . Тоді кількість речовини NaCl розраховуємо за формулою:  $n(\text{NaCl}) = 0.806 \cdot 0.9998 = 0.806 \text{ (моль)}$  або  $0.806 \cdot 58.44 = 47 \text{ (г)}$  NaCl.

Така оцінка є досить приблизною, оскільки, по-перше, закон Рауля виведено для розведених розчинів, по-друге, в концентрованих розчинах дисоціація може бути неповною. На практиці залежно від товщини льоду і температури необхідно 50–150 г NaCl для обробки  $1 \text{ м}^2$  дороги.

2. Відповідно до закону Рауля, зниження температури пропорційне моляльності розчину. Нехай  $m_x$  – маса солі (г),  $m$  – маса води (кг). Тоді:

$$T_0 - T_1 = \frac{2Km_x}{mM(\text{NaCl})},$$

$$T_0 - T_2 = \frac{3Km_x}{mM(\text{CaCl}_2)},$$

$$\frac{T_0 - T_1}{T_0 - T_2} = \frac{2M(\text{CaCl}_2)}{3M(\text{NaCl})} = \frac{2 \cdot (40.08 + 2 \cdot 35.45)}{3 \cdot (22.99 + 35.45)} = 1.27$$

Таким чином, у першому випадку зниження температури в 1.27 рази більше, ніж у другому.

3. CaCl<sub>2</sub> використовують для приготування охолоджуючих сумішей, в якості вологопоглинаючого агенту тощо.

4. Розрізнити NaCl та CaCl<sub>2</sub> можна за забарвлюють полум'я. Катіони Натрію забарвлюють полум'я в жовтий колір, Кальцію – в цегляно-червоний. Інший спосіб – використання будь-якої якісної реакції на відповідні катіони.

## 7. Завдання експериментального туру. Реакція Ландольта.



Крохмаль з йодом утворює клатратну сполуку, забарвлену в синій колір, який добре видно навіть у випадку невеликої концентрації I<sub>2</sub>.

2. Швидкість реакції пропорційна концентраціям реагентів у певних ступенях. Тож при зниженні концентрації NaIO<sub>3</sub> швидкість реакції знижується, а час появи забарвлення – збільшується. Аналогічна ситуація спостерігатиметься, якщо реакцію проводити при нижчій температурі.

3. Сульфїт повільно відновлює йодат з утворенням HI:



HI, що утворився, повільно реагує з надлишком IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, утворюючи I<sub>2</sub>



Але доки в системі є сульфїт, він швидко відновлює I<sub>2</sub>



Тому забарвлення з'явиться лише після того, як увесь сульфїт вичерпається, і почне накопичуватись I<sub>2</sub>.

4. Якщо сульфїт взято у надлишку, відновлення буде протікати до HI і забарвлення не з'явиться.