

Четвертая Российская дистанционная олимпиада школьников

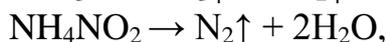
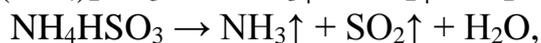
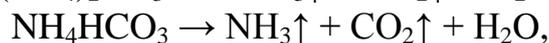
ОТВЕТЫ*)

*)При подготовке ответов использованы работы А.С. Головки (Минск)[1] и Т.Р. Низамова (г.Стерлитамак, Республика Башкортостан)[2] и В.В. Рудько (г. Москва)[3].

Задание №1

На складе одной центральноафриканской страны продолжительное время хранились неорганические соли. При проверке склада, обнаружили, что некоторые стеклянные банки оказались пустыми и идеально чистыми. В то же время пробки, которые закручивались не очень плотно, были не повреждены. Какие соли могли храниться в этих банках и что с ними произошло?

[2]. Исходя из условия, соли должны легко разлагаться с образованием газов, летучих жидкостей либо сублимирующихся веществ под действием высокой влажности, большого количества света (для большинства реакций) и температуры. Неустойчивы карбонаты, сульфиты, сульфиды, нитриды, азиды, нитриты аммония и гидразиния, галогениды фосфония и некоторые другие:



[3]



Задание №2

В результате обезвоживания кристаллогидрата его масса уменьшилась в два раза. Определите формулу кристаллогидрата, если известно, что он содержит 18,25 мас.% натрия, 12,70 мас.% серы.

[3]. При обезвоживании выделяется вода. По условию масса воды в минерале равна половине массы кристаллогидрата. Тогда массовые доли натрия и серы в соли $\text{Na}_x\text{S}_y\text{O}_z$, образующей кристаллогидрат, будут в два раза больше, чем в кристаллогидрате. Следовательно:

$$w(\text{Na}) = 18,25 \cdot 2 = 36,5\%, \quad w(\text{S}) = 25,4\%, \quad w(\text{O}) = 38,1\%$$

Составляем уравнение электронейтральности молекулы:

$$36,5 \cdot (+1)/23 + 25,4 \cdot X/32 + 38,1 \cdot (-2)/16 = 0,$$

где X – степень окисления серы. Решая это уравнение, получаем: $X = +4$. Данной степени окисления соответствует соль Na_2SO_3 (проверка по массовому содержанию подтверждает данный вывод). Тогда число молекул воды в кристаллогидрате можно определить, решив уравнение:

$$18n = 23 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4,$$

где n – число молекул воды. В результате получаем $n = 7$.

Ответ: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

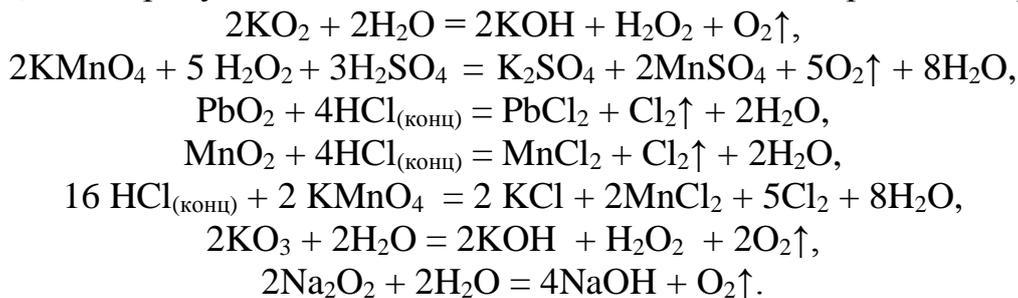
Задание №3

3. Растворение кристаллического вещества **А** в жидкости **Б** приводит к выделению газа **Х**, поддерживающего горение. Предложите максимально возможное количество вариантов веществ **А**, **Б** и **Х** и напишите необходимые уравнения реакций.

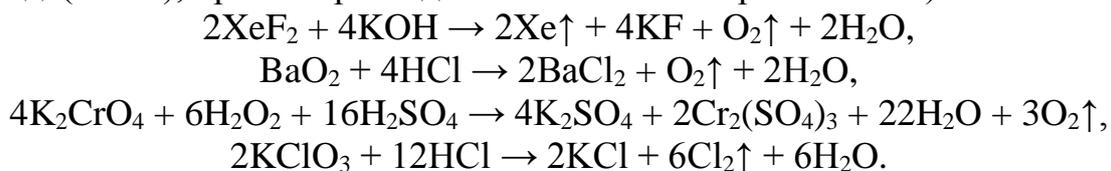
Помимо кислорода поддерживают горение оксиды азота, галогены и их кислородные соединения, оксид углерода (IV), в котором горит магний и некоторые другие газы.

[2]. Возможно несколько вариантов взаимодействия кристаллического вещества с жидкостью, при которых выделяется газ, поддерживающий горение:

1) Окислитель – кристаллическое вещество, восстановитель – раствор либо жидкость; газ – продукт окислительно-восстановительного процесса. Примеры:

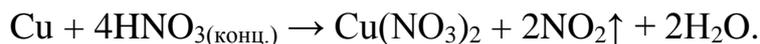


(большое количество пероксида натрия добавляется в незначительное количество воды, в результате создается большая концентрация пероксида водорода (>30%), при которой идет ее интенсивное разложение)

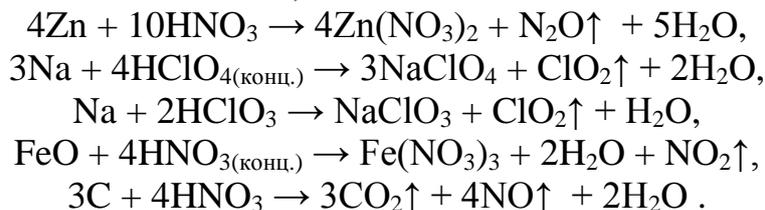


2) Восстановитель – кристаллическое вещество, окислитель – раствор либо жидкость и газ – продукт окислительно-восстановительного процесса.

Примеры:



(оксид азота (IV) – хороший окислитель: в нем горят фосфор, сера, уголь и некоторые органические вещества)



(продукт реакции является слабым окислителем, например, горящий магний продолжает гореть в атмосфере углекислого газа)

3) Реакции обмена с выделением газа, поддерживающего горение.

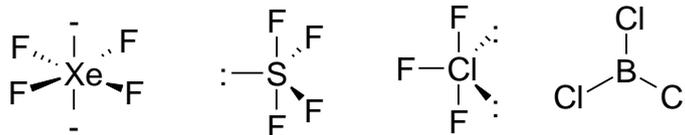


Задание №4

Почему отличаются по своей структуре молекулы XeF_4 и SF_4 ; BCl_3 и ClF_3 ? Определите геометрию этих молекул и предложите Ваш вариант объяснения их строения.

[1]. В силу направленности ковалентной связи при определении геометрии молекул следует учитывать не только связывающие, но также и неподеленные электронные пары центрального атома. Тогда структуру молекулы легко предсказать на основании простого и логичного предположения о том, что в силу взаимного электростатического отталкивания электронные пары будут стремиться занять положения на максимальном удалении друг от друга. Из-за достаточно постоянной длины химической связи модель предполагает оптимизацию валентных углов. Поскольку связывающая пара локализована преимущественно в пространстве между атомами, а неподеленная – на центральном атоме, то отталкивание со стороны последней интенсивнее, что приводит к искажениям координационного полиэдра. Наконец, неподеленные пары учитываются при выборе типа окружения центрального атома, но не входят в описание геометрии. На основании вышесказанного можно проанализировать строение указанных молекул.

- XeF_4 четыре связывающие и две неподеленные электронные пары обуславливают октаэдрическое окружение, в котором последние располагаются в противоположных вершинах, что приводит к геометрии **квадрата**;
- SF_4 четыре связывающие и одна неподеленная электронные пары обуславливают окружение тригональной бипирамиды, в котором неподеленная пара занимает экваториальное положение, что приводит к геометрии, которая носит название «**качели**»;
- BCl_3 три связывающие электронные пары располагаются по направлению к вершинам **правильного треугольника**;
- ClF_3 три связывающие и две неподеленные электронные пары обуславливают окружение тригональной бипирамиды, где неподеленные пары занимают два экваториальных положения, что приводит к **T-образной** геометрии.



Задание №5

Воздушный шар диаметром 10 м был заполнен водородом летней ночью при температуре 15°C и давлении 750 мм ртутного столба. Какое количество цинка потребовалось для получения водорода, использованного для заполнения воздушного шара? После восхода солнца оболочка шара и заключенный в ней газ нагрелись до температуры 35°C . Как изменилась подъемная сила шара. Оболочку шара считать идеально растяжимой.

[1]. Будем считать оболочку воздушного шара строго сферической, тогда его объем составит $V = \frac{\pi d^3}{6} = 524 \text{ м}^3$. Требуемое количество водорода можно определить из уравнения Менделеева-Клапейрона $n = \frac{pV}{RT} = 2.19 \cdot 10^4$ моль. Из стехиометрии реакции $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ следует, что необходимо такое же количество цинка: **$2.19 \cdot 10^4$ моль или 1.43 т Zn.**

Для ответа на второй вопрос рассмотрим два варианта.

А). Нагревается только шар с водородом.

Согласно закону Архимеда на шар в воздухе будет действовать выталкивающая сила равная $F = \rho_{\text{воздуха}} g V_{\text{шара}}$. Изобарное нагревание оболочки шара и водорода ведет к расширению газа и увеличению объема шара. Согласно закону Гей-Люссака $\frac{V}{T} = \text{const}$, а значит $\frac{F}{F_0} = \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} = 1.069$. То есть за счет расширения

оболочки при нагревании **подъемная сила возрастет в 1.07 раза.**

Б). Нагревается и шар и воздух.

Приведенный выше результат справедлив только в предположении, что нагрев затронул лишь оболочку и водород, но не воздух. Поскольку изобарное нагревание воздуха вызвало бы уменьшение его плотности $\rho = \frac{pM}{RT}$ в то же число раз, в которое расширилась оболочка. Тогда бы данные эффекты скомпенсировали друг друга, и **подъемная сила не изменилась бы.**

Задание №6

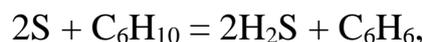
Нагревание простого вещества **X** с циклогексеном приводит к образованию жидкого углеводорода, который не обесцвечивает раствор **KMnO₄** и выделению газа **Y**. Сжигание **Y** на воздухе дает газ **Z**, поглощаемый раствором едкого натра. Образующийся при этом новый раствор при кипячении растворяет вещество **X**. После упаривания полученного раствора из него осаждаются кристаллы соединения **W**, содержащего 18,5 мас.% натрия, 51,6 мас.% кислорода и 4,1 мас.% водорода. Установите формулы веществ **X**, **Y**, **Z** и **W** и напишите уравнения всех упомянутых химических реакций.

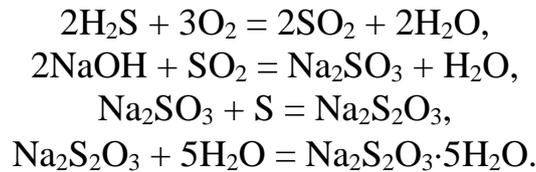
[1]. Из химизма превращений следует, что в состав **W** входит элемент, образующий простое вещество **X**. Тогда $\text{Na} : \text{O} : \text{H} : \text{X} = \frac{18.5}{23.0} : \frac{51.6}{16.0} : \frac{4.1}{1.0} : \frac{25.8}{X} =$

$0.804 : 3.23 : 4.1 : \frac{25.8}{X} = 1 : 4 : 5 : \frac{32.1}{X}$. Жидкий углеводород, не

обесцвечивающий раствор **KMnO₄**, явно относится к классу аренов и представляет собой бензол (получение из циклогексена). То есть **X** участвует в дегидрировании, превращаясь в летучее водородное соединение. Весь характер превращений, а также проведенный ранее расчет состава **W** указывают на то, что **X = S (S₈)**, **Y = H₂S**, **Z = SO₂**. Простейшая формула **W** – **NaH₅SO₄**, очевидно не является молекулярной. Способ синтеза, указывает на то, что это гидрат тиосульфата натрия **W = Na₂S₂O₃·5H₂O**.

Уравнения реакций:

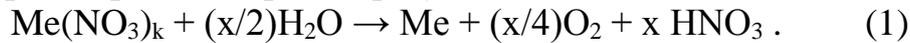




Задание №7

Безводный нитрат некоторого металла использован для приготовления 100 г раствора с массовой долей соли, равной 8 %. Через полученный раствор пропускали постоянный электрический ток до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась до 57,43 г. Определите, нитрат какого металла использовался для получения раствора, если в результате электролиза выделилось 69,76 л (н.у.) газов и известно, что стандартный электродный потенциал металла положителен. Считать, что продукты электролиза не взаимодействуют между собой.

[2]. В результате электролиза раствора на катоде выделяется металл, так как его электродный потенциал положителен, а на аноде – кислород. Нитрат-ион останется в растворе, в котором образуется азотная кислота:



Масса соли в исходном растворе составила:

$$m[\text{Me}(\text{NO}_3)_x] = 100 \cdot 0,08 = 8 \text{ г.}$$

Количество вещества выделившихся газов равно:

$$n_{\text{r}} = 69,76 / 22,4 = 3,1143 \text{ моль.}$$

Такое количество не могло образоваться в результате электролиза только нитрата металла, следовательно, после полного разложения соли вода также подверглась электролизу:



Из уравнения (1) получаем:

$$n(\text{Me}(\text{NO}_3)_x) = n(\text{Me}) = m(\text{Me}(\text{NO}_3)_x) / M(\text{Me}(\text{NO}_3)_x) = 8 / (M + 62x),$$

где M – относительная атомная масса металла.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 4x / (M + 62x);$$

$$n(\text{O}_2)_1 = 2n / (M + 62x).$$

Из уравнения (2) можно записать:

$$n(\text{газов}) = 3,1143 - 2x / (M + 62x);$$

$$n(\text{H}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 2/3 [3,1143 - 2x / (M + 62x)];$$

$$n(\text{O}_2)_2 = 1/3 [3,1143 - 2n / (M + 62x)].$$

Масса веществ, выделившихся из раствора составит:

$$\begin{aligned}
 m(\text{Me}) + m(\text{O}_2)_1 + m(\text{H}_2) + m(\text{O}_2)_2 &= 100 - 57,43 = \\
 &= 8M / (M + 62x) + 64x / (M + 62x) + 4/3 [3,1143 - 2x / (M + 62x)] + 32/3 [3,1143 - \\
 &\quad 2x / (M + 62x)].
 \end{aligned}$$

Решая это уравнение, получим

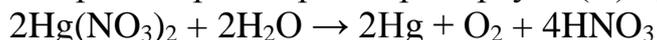
$$M = 100,5x.$$

Если $x = 1$, то $A_r(\text{Me}) = 100,5$. Рутений (элемент № 44) - не подходит, так как ему не свойственна такая степень окисления.

Если $x = 2$, то $A_r(\text{Me}) = 201$ – это ртуть. Подходит, так как ей свойственна такая степень окисления.

Если $x = 3$, то $A_r(\text{Me}) = 301,5$ – элемента с такой атомной массой не существует. Таким образом, электролизу подвергался **нитрат ртути (II)**.

Полное уравнение электролиза раствора нитрата ртути (II) будет:



Вариант А.С. Головки[1]

На основании законов сохранения массы и заряда можно записать:

(1) $3.114 = n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2)$ - количество выделившихся газов;

(2) $4n(\text{O}_2) = x \cdot n(\text{M}) + 2n(\text{H}_2)$ - числа электронов прошедших через электроды;

(3) $100 - 57.43 = \text{M} \cdot n(\text{M}) + 32n(\text{O}_2) + 2n(\text{H}_2)$ - уменьшение массы раствора;

(4) $8 = (\text{M} + 62x) \cdot n(\text{M})$ - масса безводного нитрата.

Решая совместно уравнения (1) – (4) относительно М и х, получим $\text{M} = 100.5x$ г/моль. Для $x = 2$ имеем $\text{M} = 201$ г/моль, что соответствует ртути.

Электролизу подвергли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Задание №8

Смесью пентена-1, пентена-2 и водорода заполнили термостатируемый герметичный сосуд с никелевым катализатором. К моменту установления равновесия давление в реакторе составило 78% от первоначального. Рассчитайте объемную долю пентана в равновесной смеси.

Уменьшение давления в системе связано с присоединением водорода, причем как следует из стехиометрии процесса количество образовавшегося пентана равно количеству вступившего в реакцию водорода:



Процесс протекает при постоянном объеме, значит уменьшение давления пропорционально уменьшению количества веществ в системе. В данном случае для решения задачи неважно соотношение количеств пентена-1 и пентена-2.

Рассмотрим 1 моль исходной газовой смеси, тогда по достижении равновесия в системе будет находиться 0,78 моль газов, что свидетельствует о том, что прореагировало

$$1 - 0,78 = 0,22 \text{ моль } \text{H}_2,$$

Таким образом, в результате этой реакции образовалось 0,22 моль пентана. Тогда объемная доля пентана, которая совпадает с его мольной долей, в равновесной смеси составит:

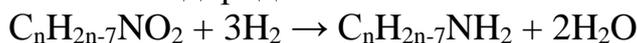
$$0,22:0,78 = 0,282 \text{ или } 28,2\%.$$

Ответ: $\varphi(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 28,21\%$.

Задание №9

50 г спиртового раствора гомолога нитробензола с массовой долей гомолога 12,08% поместили в реактор, добавили необходимое количество никелевого катализатора и при интенсивном перемешивании и нагревании пропускали водород до окончания реакции. После окончания реакции масса раствора составила 50,24 г. Определить строение исходного соединения, если известно, что при обработке органического продукта реакции избытком бромной воды образовалось 8 г осадка.

Если формулу гомолога нитробензола представить в виде: $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{NO}_2$, то реакцию его восстановления водородом можно записать следующим образом:



Масса прореагировавшего гомолога составляет:

$$m(C_nH_{2n-7}NO_2) = 50 \cdot 0,1208 = 6,04 \text{ г.}$$

В результате реакции гидрирования за счет поглощенного водорода масса раствора увеличилась на $50,24 - 50 = 0,24$ г.

Количество вещества прореагировавшего водорода составляет:

$$n(H_2) = 0,24/2 = 0,12 \text{ моль,}$$

следовательно, количество вещества гомолога равно:

$$n(C_nH_{2n-7}NO_2) = n(C_nH_{2n-7}NH_2) = 0,12/3 = 0,04 \text{ моль.}$$

Молярная масса гомолога составит:

$$M(C_nH_{2n-7}NO_2) = 6,04/0,04 = 151 \text{ г/моль.}$$

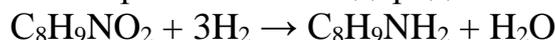
Находим число атомов углерода в гомологе:

$$12n + 2n - 7 + 14 + 16 \cdot 2 = 151;$$

отсюда $n = 8$.

Формула гомолога нитробензола $C_8H_9NO_2$.

Взаимодействие гомолога нитробензола с водородом описывается реакцией:



В осадок при взаимодействии гомолога анилина с бромной водой выпадает бромпроизводное этого гомолога.



Молярная масса осадка равна:

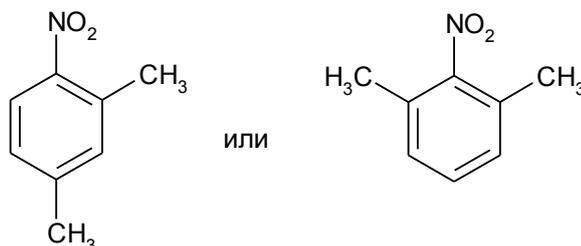
$$M(C_8H_{9-y}Br_yNH_2) = 8/0,04 = 200.$$

Определяем число атомов брома из уравнения:

$$12 \cdot 8 + 9 - y + 80y + 14 + 2 = 200.$$

В результате находим: $y = 1$.

Формула осадка $C_8H_8BrNH_2$. Это может быть производное этилбензола или ксилола. И алкильные радикалы, и аминогруппа являются ориентантами I рода, т.е. направляют бром в орто- и пара-положение. Так как только один атом водорода заместился бромом, следовательно, два из трех мест в положениях 2, 4, 6 заняты метильными радикалами. Возможно два варианта строения гомолога нитробензола*):



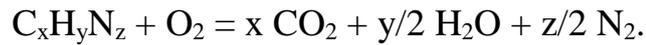
*) рисунок из работы А.С. Головки (Минск)

2,4 – диметил-1-нитробензол и 2,6-диметил-1-нитробензол.

Задание №10

После приведения к н.у. объем газовой смеси, полученной в результате сгорания азотсодержащего гетероцикла, составил 1,232 л. Относительная плотность полученной газовой смеси **по воздуху** равна 1,467. Определить строение гетероцикла и массу образца, взятую для сжигания, если известно, что плотность паров гетероцикла в 1,904 раза больше плотности конечной газовой смеси. Является ли гетероцикл ароматическим соединением? Ответ обоснуйте.

В результате сгорания азотосодержащего гетероцикла образуются оксид углерода (IV) и азот:



Молярная масса полученной газовой смеси:

$$M_{(\text{газ. смеси})} = 1,467 \cdot 29 = 42,543 \text{ г/моль.}$$

Количество вещества газовой смеси:

$$n(\text{смеси}) = 1,232 : 22,4 = 0,055 \text{ моль.}$$

Молярная масса гетероцикла:

$$M_{(\text{гетероцикла})} = 42,543 \cdot 1,904 = 81 \text{ г/моль.}$$

Составляем систему уравнений:

$$\begin{aligned} x + y &= 0,055; \\ (44x + 28y) / 0,055 &= 42,543, \end{aligned}$$

решая которую получаем:

$$x = 0,05; y = 0,005.$$

$n(CO_2) = 0,05$ моль; $n(C) = 0,05$ моль;

$n(N_2) = 0,005$ моль; $n(N) = 0,01$ моль.

$n(C)/n(N) = 0,05/0,01 = 5/1.$

Формула гетероцикла C_5H_yN . Находим число атомов водорода в гетероцикле (y):

$$M(C_5H_yN) = 12 \cdot 5 + y + 14 = 81 \text{ г/моль; откуда } y = 7,$$

Искомая формула гетероцикла - C_5H_7N .

Уравнение процесса сгорания гетероцикла:



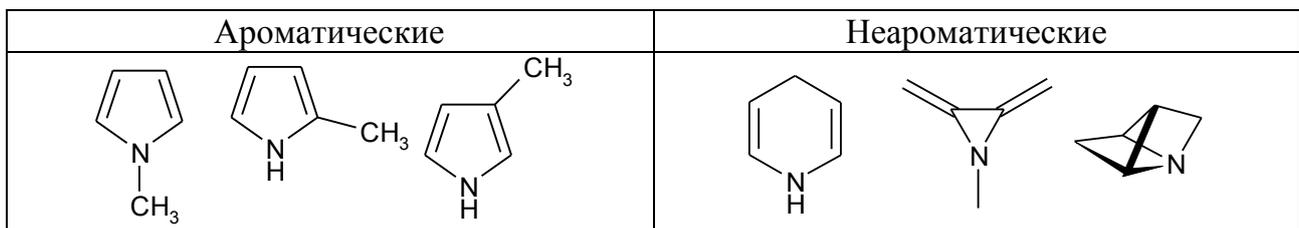
Количество вещества сгоревшего гетероцикла составляет:

$$n(N) = n(C_5H_7N) = 0,01 \text{ моль.}$$

Масса сгоревшего гетероцикла равна:

$$m(C_5H_7N) = nM = 0,01 \cdot 81 = 0,81 \text{ г.}$$

Возможные структуры – пятичленный или шестичленный гетероциклы с различным расположением двойных связей в кольце, например*):



*)) рисунок из работы А.С. Головки (Минск)

В первых трех случаях гетероцикл будет ароматичен, так как электронная пара азота по донорно-акцепторной связи образует с другими π -электронными парами кольца ароматическую систему. В третьем, четвертом и пятом случаях ароматическая система не образуется, так как двойные связи не сопряжены между атомами углерода.