## Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева ОТВЕТЫ

XVI Российской дистанционной олимпиады школьников по химии-2016 (XIV Международной дистанционной олимпиады школьников «Интер-Химик-Юниор-2016»)

При составлении ответов использовались работы участников Олимпиады

1. В периодической системе элементов Д.И. Менделеева теллур (относительная атомная масса 127,60) и йод (относительная атомная масса 126,90) расположены не в порядке увеличения атомных масс элементов. Означает ли это, что нарушается Периодический закон Д.И. Менделеева? Предложите Ваше объяснение данному факту.

**Ответ.** Кажущееся несоответствие в расположении некоторых элементов в периодической системе Д.И. Менделеева вызвано распространением на Земле изотопов этих элементов. У теллура имеются шесть стабильных и относительно легких (с относительной атомной массой от 120 до 126), а также два тяжелых радиоактивных изотопа (с относительной атомной массой 128 до 130). Содержание легких изотопов не превышает 33,3 %. Поскольку период полураспада тяжелых изотопов очень велик ( $\sim 10^{21} - 10^{24}$  лет), атомная масса теллура больше 127. Единственным стабильным изотопом йода является йод-127. Остальные изотопы – со сравнительно малыми величинами периода полураспада.

Распространенность же элементов и их изотопов во Вселенной отличается от их распространенности на нашей планете. Считается, в частности, что при образовании планет из межзвездной пыли легкие изотопы остались в космическом пространстве.

Дополнение в ответах участников олимпиады из Гимназии г. Ливны, Орловская область:

Данный факт не нарушает Периодический закон. Таких пар элементов в Периодической системе несколько:

```
<sub>18</sub>Ar(39,948) - <sub>19</sub>K(39,106)

<sub>27</sub>Co(58,933) - <sub>28</sub>Ni(58,71)

<sub>52</sub>Te(127,6) - <sub>53</sub>I(126,904)
```

 $_{90}$ Th(232,038) -  $_{91}$ Pa(231)

Относительная атомная масса элемента равна среднему значению относительных масс всех его природных изотопов с учётом их распространённости. У этих пар для элемента с меньшим порядковым номером содержание тяжёлых изотопов больше. Поэтому значение относительной атомной массы будет немного больше. Для элемента с большим порядковым номером содержание более лёгких изотопов больше. Поэтому и значение относительной атомной массы будет меньше.

В соответствии с современной формулировкой Периодического закона, свойства химических элементов и, соответственно, их положение в периодической системе химических элементов определяются не столько их атомной массой, сколько зарядом атомных ядер. А это свойство у данных пар элементов не нарушено.

2. В химическом соединении кислорода по массе в 12 раз больше, чем водорода, а азота – в 7 раз больше, чем водорода. Определите химическую формулу этого соединения. Как оно разлагается при нагревании?

**Решение**. Содержание водорода X, азота -7X, кислорода -12X. 20X=100. X=5,0 мас.%. Азота 35%, Кислорода -60%. N:H:O=35/14:5:/1:60/16=2,5:5:3,75=2:4:3. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Термическое разложение:

```
NH_4NO_3 \xrightarrow{t^o} N_2O\uparrow + 2 \ H_2O\uparrow \ (t^o < 200^oC); NH_4NO_3 \xrightarrow{t^o} N_2\uparrow + O_2\uparrow 2 \ H_2O\uparrow \ (t^o > 200^oC). Оценка за это задание снижалась, если не представлены обе реакции термического разложения не указаны температуры, при которых они протекают.
```

3. В двух пробирках без этикеток находятся концентрированные растворы едкого натра и сульфата цинка. Как не используя химических реактивов, а лишь одну чистую пустую пробирку определить в какой из пробирок находится сульфат цинка?

**Ответ** (здесь и в ответах на другие задания приводятся возможные варианты уравнений химических реакций; в ряде случаев можно использовать и другие варианты, которые также являются правильными).

Для определения в какой из пробирок содержится ZnSO<sub>4</sub>, а в какой NaOH, в чистую пробирку наливаем небольшое количество раствора, например из пробирки № 1. К этому раствору добавляем раствор из пробирки № 2. При этом сначала образуется осадок гидроксида цинка:

$$ZnSO_4 + 2 NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Zn(OH)_2 \downarrow$$

Если при дальнейшем добавлении раствора № 2 происходит растворение осадка, значит в пробирке № 2 находится щелочь. В данной реакции образуется гидроксоцинкат:

$$Zn(OH)_2 + 2 NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

Если осадок гидроксида цинка не растворяется при добавлении раствора из пробирки № 2, значит в этой пробирке находится сульфат цинка.

4. Определите, какие два вещества и при каких условиях вступили в химические реакции, если в их результате получены следующие продукты (указаны без коэффициентов):

```
a) ? \rightarrow I<sub>2</sub> \downarrow + KMnO<sub>4</sub>;

\circlearrowleft ) ? \rightarrow FeSO<sub>4</sub> +Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;
```

```
в) ? \to Cl_2 \uparrow + FeCl_3 + KCl + H_2O; r) ? \to S \downarrow + FeSO_4 + K_2SO_4; д) ? \to S \downarrow + FeS \downarrow + K_2SO_4. Напишите уравнения этих реакций. Ответ.
а) Поскольку перманганат об несколько вариантов:
```

а) Поскольку перманганат образуется в кислой среде, то теоретически можно предложить

 $2 \text{ KIO}_4 + 2 \text{ Mn} \rightarrow \text{I}_2 \downarrow + 2 \text{ KMnO}_4$  (Самсонова Екатерина, Республика Казахстан);

 $KIO_4 + MnI_2 \rightarrow 3/2 I_2 \downarrow + KMnO_4$  (Базарбаев Акбар, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

2 KIO<sub>3</sub> + 2 MnO →  $I_2$  ↓ + 2 KMnO<sub>4</sub> (Билоус Екатерина, Красноярск);

2 KIO<sub>2</sub> + 2 MnO<sub>2</sub> → I<sub>2</sub>  $\downarrow$  + 2 KMnO<sub>4</sub> (Билоус Екатерина, Красноярск);

2 KIO + 2 MnO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  I<sub>2</sub>  $\downarrow$  + 2 KMnO<sub>4</sub>;

6)  $Fe_3O_4 + 4SO_3 \rightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ ;

B)  $16 \text{ HCl} + 2 \text{ K}_2\text{FeO}_4 \rightarrow 3 \text{ Cl}_2 \uparrow + 2 \text{ FeCl}_3 + 4 \text{ KCl} + 8 \text{ H}_2\text{O}$ ;

Луньков Сергей, г. Ангарск, Иркутская область:

- г)  $K_2S + Fe_2(SO_4)_{3(избыток)} \rightarrow S \downarrow + 2 FeSO_4 + K_2SO_4 (K_2S добавляется в раствор <math>Fe_2(SO_4)_3$ );
- д)  $3 \text{ K}_2\text{S}_{\text{(избыток)}} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{S} \downarrow + 2 \text{ FeS} \downarrow + 3 \text{ K}_2\text{SO}_4 (\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ добавляется в раствор K}_2\text{S}).$

5. 24,64 л (н.у.) аммиака полностью растворили в 334 мл 16 мас. % раствора ортофосфорной кислоты (плотность 1,1003 г/мл). Определите состав полученного раствора и массовые доли веществ (в %) в этом растворе.

**Решение.**  $v(NH_3)=24,64$   $\pi/22,4$   $\pi/моль=1,1$  моль;  $m(NH_3)=18,7$   $\Gamma$ ;  $m(H_3PO_4)_{pactbop}=367,5\Gamma$ ;  $m(H_3PO_4)=58,8\Gamma$ .  $v(H_3PO_4)=0,6$  моль.

- 1)  $NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$ . Остается 1,1-0,6=0,5 моль  $NH_3$ .
- 2)  $NH_3 + NH_4H_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$  прореагировало 0,5 моль  $NH_4H_2PO_4$  и 0,5 моль  $NH_3$ . Осталось 0,1 моль  $NH_4H_2PO_4$ . Macca:  $NH_4H_2PO_4$ , 11,5 г. Macca ( $NH_4$ ) $_2HPO_4$  66 г. Macca раствора 367,5+18,7=386,2 г. Maccoвые доли  $NH_4H_2PO_4$ , 11,5/386,2=2,98 %; ( $NH_4$ ) $_2HPO_4$  66/386,2=17,1%. **Ответ**: 0,1 моль  $NH_4H_2PO_4$  (2,98 %) 0,5 моль ( $NH_4$ ) $_2HPO_4$  (17,1 %).
- 6. Определите, какие два вещества и при каких условиях вступили в химические реакции, если в их результате получены следующие продукты (указаны без коэффициентов):
  - a)  $? + ? \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2Br$ ;
  - 6) ? +?  $\rightarrow$ CH<sub>3</sub>COONa+ CH<sub>3</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>;
  - B)  $? + ? \rightarrow Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br$ ;
  - $\Gamma$ )? +?  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>COOK + MnO<sub>2</sub> $\downarrow$  + KOH + H<sub>2</sub>O;
  - д)  $? + ? \rightarrow C_2H_5-C \equiv C-CH_3 + NaBr.$

## Ответ.

- a) CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub> + HBr  $\xrightarrow{20-40^{\circ}C}$  CCH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>Br;
- 6)  $CH_3COOCH(CH_3)_2 + NaOH -t \rightarrow CH_3COONa + CH_3-CH(OH)-CH_3$ ;
- в)  $C_3H_6$  (циклопропан) +  $Br_2 \rightarrow Br-CH_2-CH_2-Br$ ;
- $\Gamma$ ) 3 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + 4 KMnO<sub>4</sub> t  $\rightarrow$  3 CH<sub>3</sub>COOK + 4 MnO<sub>2</sub> $\downarrow$  + KOH + 4 H<sub>2</sub>O;
- д) NaC=C-CH<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br  $\rightarrow$ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C=C-CH<sub>3</sub> + NaBr.
- 7. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых можно осуществить

$$C \rightarrow ... \rightarrow C_2H_2 \rightarrow ... \rightarrow Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br \rightarrow ... \rightarrow CH_2\text{-}COO$$

следующие превращения:

Ответ (Назаров Равшан, г. Ташкент, Республика Узбекистан).

$$\begin{array}{c} \text{C+2H}_2 \xrightarrow{t^o, kat} & \text{CH}_4; \\ 2\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^o C, 0, 1c} & \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2; \\ \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4/S, t^o} & \text{C}_2\text{H}_4; \\ \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \xrightarrow{CCl_4} & \text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}; \\ \text{DMSO } t^o \text{ 100}^o - \text{150}^o\text{C} \\ \text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br} + 2\text{KCN} \xrightarrow{CH}_2\text{-C} & \text{CN-CH}_2\text{-CN} + 2\text{KBr}; \\ \text{CN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{H^+, t^o} & \text{CH}_2\text{-C} & \text{CH}_2\text{-CN} \\ \end{array}$$

Ацетилен лучше получать, используя реакции (Елисеев Александр, г. Макеевка, Донецкая область):

 $3C + CaO \xrightarrow{1900° c} CaC_2 + CO -$  прокаливание смеси реагентов в электрической печи;

 $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 -$  реакция протекает при обработке карбида водой.

8. Предложите наиболее оптимальный способ получения 1-формилциклогексен-3, используя только неорганические реагенты. В Вашем распоряжении любые установки и катализаторы. Напишите уравнения всех химических реакций с указанием условий их проведения.

Ответ (Шокодир Шоанваров, г. Ташкент, Республика Узбекистан).

CaO+3 С (избыток) 
$$\xrightarrow{t^o}$$
 CaC<sub>2</sub> + CO;

$$CaC_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$$
;

$$C_2H_2 + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},H^+} CH_3$$
-CHO (Реакция Кучерова);

CH<sub>3</sub>-CHO 
$$\xrightarrow{Na[BH_{4]},H_{+}}$$
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH;

$$2 C_2 H_5 OH \xrightarrow{450^{\circ} C, Al_2 0_3 / ZnO / CaO / MgO /}$$
  $+ H_2 C = CH - CH = CH_2 + 2H_2 O + H_2 ($ Реакция Лебедова);

$$C_2H_2+CO+H_2O \xrightarrow{Co_2(CO)_8} CH_2=CH-CHO$$
 (Реакция Реппа);

$$H_2C=CH-CH=CH_2+CH_2=CH-CHO$$
 —  $t^o$  (Реакция Дильса-Альдера).

9. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, содержащих четыре двойных, три тройных связи и четыре насыщенных цикла.

**Ответ.** Как известно, одна двойная связь «отнимает» у углеводорода 2 атома водорода, значит четыре двойные связи «отнимают» 8 атомов водорода. Одна тройная связь заменяет 4 атома водорода, а три тройные связи — 12 атомов. Один цикл лишает молекулу двух атомов водорода, а четыре цикла- 8 атомов. Итого, молекула предельного углеводорода лишается 8+12+8=28 атомов водорода. Общая формула гомологического ряда предельных ациклических углеводородов  $C_nH_{2n+2}$ , а формула рассматриваемого углеводорода —  $C_nH_{2n-26}$ .

10. В результате сгорания азотсодержащего гетероцикла объем полученной газовой смеси составил **6,16** л (н.у.). Относительная плотность полученной газовой смеси **по воздуху** равна **1,467**. Определите строение этого гетероцикла и массу образца, взятую для сожжения, если известно, что плотность паров гетероцикла в **1,904** раза больше плотности конечной газовой смеси. Является ли гетероцикл ароматическим соединением? Ответ объясните.

**Решение.** В результате сгорания азотосодержащего гетероцикла образуются оксид углерода (IV) и азот:  $C_xH_yN_z + (x+y/4) O_2 = x CO_2 + y/2 H_2O + z/2 N_2$ .

Молярная масса полученной газовой смеси:  $M_{(ras,cmecu)} = 1,467*29 = 42,543$  г/моль.

Количество вещества газовой смеси: n(смеси) = 6.16:22.4 = 0.275 моль.

Молярная масса гетероцикла:  $M_{(гетероцикла)} = 42,543*1,904 = 81 г/моль.$ 

Составляем систему уравнений: x + z = 0.055; (44x + 28 z)/0.055 = 42.543, решая которую получаем: x = 0.05; z = 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  $C_5H_vN$ . Находим число атомов водорода в гетероцикле (y):

 $M(C_5H_yN)=12*5+y+14=81$  г/моль; откуда y=7. Искомая формула гетероцикла -  $C_5H_7N$ .

Уравнение процесса сгорания гетероцикла:  $4 C_5H_7N + 27 O_2 = 20 CO_2 + 2 N_2 + 14 H_2O$ .

Количество вещества сгоревшего гетероцикла составляет:  $n(N) = n(C_5H_7N) = 0.05$  моль.

Масса сгоревшего гетероцикла равна:  $m(C_5H_7N) = nM = 0.05*81 = 4.05$  г.

Возможные структуры гетероциклов с различным расположением двойных связей в кольце:

Ампилова Полина, г. Брянск	
Ароматические	Неароматические
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> N CH <sub>3</sub> N H CH <sub>3</sub>	NH NN N

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