

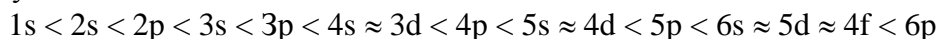
## ОТВЕТЫ

на задания

### 2-й Российской дистанционной олимпиады школьников по химии

1. В атоме каждый электрон занимает свободную орбиталь с наиболее низкой энергией, отвечающей его наибольшей связи с ядром, – принцип наименьшей энергии. В 1961 г. В.М. Клечковский сформулировал общее положение, гласящее: энергия электронных орбиталей возрастает в порядке увеличения суммы квантовых чисел  $n + l$ , причем в случае равенства сумм, меньшей энергией обладает орбиталь с меньшим значением  $n$ .

Последовательность энергетических уровней в порядке возрастания энергии примерно следующая:



Следует отметить существование аномалий: завершенность электронного подуровня  $3d^{10}$  у меди,  $4d^{10}$  у серебра и  $5d^{10}$  у золота достигается за счет «провала» внешнего  $s$ -электрона на предшествующую  $d$ -оболочку.

Физическая причина «нарушения» порядка заполнения связана с различной проникающей способностью электронов во внутренние слои, особой устойчивостью электронных конфигураций  $d^5$  и  $d^{10}$ .

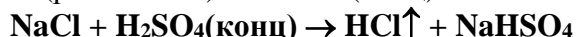
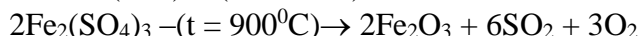
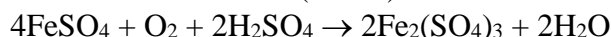
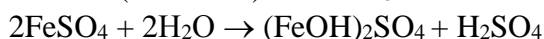
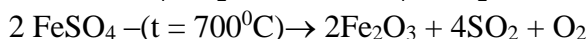
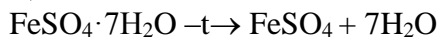
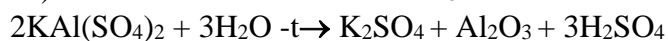
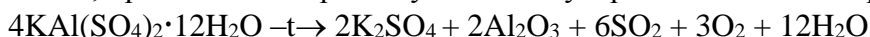
«Провал» электрона наблюдается также и в некоторых других элементах (например: Cr, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt и т.д.).

Медь, серебро, золото образуют соединения, степени окисления элементов в которых превышают номер группы, поскольку энергии электронов, находящихся на  $(n - 1)d$  – орбитали близки с энергиями электронов на внешнем электронном слое и электроны  $d$ -орбиталей предпоследнего электронного слоя принимают участие в образовании соединений.

С энергетической точки зрения энергия, которая затрачивается на возбуждение элементов и переход электронов с  $(n-1)d$  на  $np$ -орбитали компенсируется при образовании двух, трех и более химических связей.

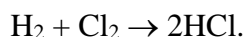
2. При прокаливании железного купороса  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и квасцов общей формулой  $M^+M^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в результате гидролиза и частичного разложения образуется серная кислота, образующая с влажным хлоридом натрия хлороводород, водный раствор которого и получил Глаубер. Таким образом, «соляной спирт» – это хлороводородная кислота (техническое название – соляная кислота).

Уравнения реакций, протекающие при получении Глаубером «соляного спирта»:



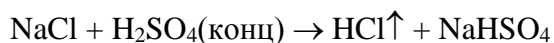
Способы получения хлороводорода в настоящее время:

1) В промышленности хлороводород получают непосредственным синтезом из простых веществ:

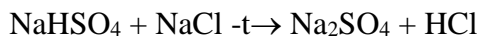


Хлор реагирует с водородом бурно, со взрывом, но для развития реакции необходимо ее инициирование (нагревание или освещение), что связано с ее цепным механизмом.

2) В лаборатории  $HCl$  получают по реакции:



При сильном нагревании  $\text{NaHSO}_4$  взаимодействует с  $\text{NaCl}$  с образованием средней соли и  $\text{HCl}$ :



При растворении хлороводорода в воде получают соляную кислоту.

**3.** Роль воды в природе определяется ее уникальными физическими и химическими свойствами, связанными со способностью молекул воды соединяться друг с другом водородными связями. В отсутствие водородных связей вода при комнатной температуре находилась бы в газообразном состоянии. На Земле при обычных температуре и давлении не существовал бы растительный и животный мир, т.е. не смогла бы возникнуть жизнь в существующих в настоящее время формах.

Уникальные характеристики воды:

- 1) Аномальная зависимость плотности воды от температуры. Плотность воды максимальна при температуре около  $4^\circ\text{C}$ . С наступлением морозов поверхностный слой воды охлаждается до  $4^\circ\text{C}$  и опускается на дно водоема. Когда весь водоем охладится до  $4^\circ\text{C}$ , на его поверхности будет плавать лед, который легче воды. Лед является защитой водоема от промерзания, поскольку имеет маленькую теплопроводность, которая равна теплопроводности шерсти.
  - 2) Благодаря очень высокой теплоемкости воды, мировой океан сглаживает колебания температур и, в результате, перепад температур между экватором и полюсом всего  $30^\circ\text{C}$ .
  - 3) Большая величина поверхностного натяжения приводит к появлению ряби и волн на поверхности воды, в результате чего усиливаются процессы теплопередачи между атмосферой и гидросферой. Способность воды подниматься с подземных горизонтов на высоту более чем 10 метров, связана с капиллярными силами, которые также обуславливают высокое поверхностное натяжение воды.
  - 4) Высокая теплота плавления воды сглаживает сезонные переходы, т.е. смена времен года происходит не за день, а за длительный период.
  - 5) Большое значение теплоты испарения воды препятствует перегреву поверхности Земли, так как большая часть солнечной энергии расходуется на испарение воды.
  - 6) Высокая диэлектрическая проницаемость воды делает ее уникальным растворителем по отношению к веществам с ионной и полярной структурой.
- 4.**  $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{SO}_2$ ;  
 $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  
 $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ ;  
 $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaHS} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{NaNO}_3$ ;  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{BaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Ca}(\text{HS})_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{S} + 2\text{HCl}$ ;  
 $2\text{NH}_3 + \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  
 $5\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{P} \xrightarrow{-t} 5\text{CuO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 10\text{NO}_2$ ;  
 $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-(\text{Hg}^{2+})} \text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_3$  (ацетон);

**5.** В результате растворения в избытке концентрированной азотной кислоты образовался нитрат ртути и нитрат неизвестного металла. При прокаливании при  $T=773\text{K}$  нитраты металлов разлагаются, причем из образца удаляется также ртуть:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{-t} \text{Hg}\uparrow + \text{O}_2\uparrow + \text{NO}_2\uparrow$ .

Поскольку оксид неизвестного растворяется в щелочи, значит речь идет об амфотерном оксиде.

При прокаливании оксида с углем происходит реакция:  $Me_xO_y + y C \rightarrow x Me + y CO$ .

Эквивалент металла находим по закону эквивалентов:  $m(\text{оксида}) / (M_{(\text{Экв. Me})} + 8) = m(\text{металла}) / M_{(\text{Экв. Me})}$ .

$M_{(\text{Экв. Me})} = 8 \cdot 0,803 / (1 - 0,803) = 32,6$  г/моль-экв. Если металл двухвалентен, его молярная масса равна 65,2 (Zn). Кол-во оксида цинка  $n(\text{ZnO}) = 0,81 : 81 = 0,01$  моль. Масса цинка равна  $m(\text{Zn}) = 0,01 \cdot 65 = 0,654$  г. Массовая доля цинка в амальгаме 65,4%, ртути 34,6.

**6.** Количество HCl, NaOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$n(\text{HCl}) = 105 \cdot 1,047 \cdot 0,1 / 36,5 = 0,3$  моль;  $n(\text{NaOH}) = 455 \cdot 1,054 \cdot 0,05 / 40 = 0,6$  моль;  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 367,5 \cdot 0,08 / 98 = 0,3$  моль.

При взаимодействии NaOH с HCl образуется 0,3 моль NaCl и остается 0,3 моль NaOH, который с серной кислотой образует 0,3 моль NaHSO<sub>4</sub>. При прокаливании NaCl и NaHSO<sub>4</sub> образуется:  $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \uparrow$ . В результате образуется 0,3 моль Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, масса которого равна  $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,3 \cdot 142 = 42,6$  г.

**7.** Масса раствора NaOH равна 1,4  $\cdot$  100 = 140 г.;  $m(\text{NaOH}) = 140 \cdot 0,4 = 56,0$  г. = 56/40 = 1,4 моль. Масса воды в этом растворе 140 - 56 = 84 г. При пропускании углекислого газа сначала образуется сода:

$2 \text{NaOH} (1,4 \text{ моль}) + \text{CO}_2 (0,7 \text{ моль}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 (0,7 \text{ моль}) + \text{H}_2\text{O} (0,7 \text{ моль} = 18 \cdot 0,7 = 12,6 \text{ г.})$ .

Далее идет образование гидрокарбоната:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 (x \text{ моль}) + \text{CO}_2 (x \text{ моль}) + \text{H}_2\text{O} (x \text{ моль}) = 2 \text{NaHCO}_3 (2x \text{ моль})$

В остатке (0,7 - x) моль соды, 18 x моль воды. Масса гидрокарбоната 168 x. Коэффициент растворимости гидрокарбоната = 10 г соли на 100 г воды. Общая масса воды  $m(\text{H}_2\text{O}) = 84 = 12,6 - 18x = (96,6 - 18x)$  г. Следовательно в растворе может содержаться в 10 раз меньше растворимого гидрокарбоната, т.е.  $m(\text{NaHCO}_3)$  в растворе = (9,66 - 1,8 x). Всего получено гидрокарбонат  $9,66 - 1,8x + 84 = (93,66 - 1,8x)$  г. Отсюда находим x:  $168x = 93,66 - 1,8x$ ;  $x = 93,66 : 169,8 = 0,5516$ . Общее кол-во углекислого газа равно  $0,7 + 0,5516 = 1,2516$  моль. Объем газа равен  $22,4 \cdot 1,2516 = 28,04$  л (н.у.).

**8.** Получение полистирола:  $n \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$

$v(\text{H})$  в C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> (остаток) =  $2,408 \cdot 10^{23} : 6,02 \cdot 10^{23} = 0,4$  моль. Остаток мономера  $0,4 : 8 = 0,05$  моль. Исходное кол-во мономера  $31,2 : 104 = 0,3$  моль. Вступил в реакцию  $0,3 - 0,05 = 0,25$  моль. Кол-во молекул мономера, вступивших в реакцию равно  $0,25 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,505 \cdot 10^{23}$  молекул. Степень полимеризации равна  $1,505 \cdot 10^{23} : 1,204 \cdot 10^{21} = 125$ . Средняя молярная масса полистирола составит  $M = 125 \cdot 104 = 13000$  г/моль.

**9.** При сжигании:  $\text{ДНК} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{N}_2 + (\text{вода, фосфорные кислоты и др.})$ . По условию задачи  $[V(\text{CO}_2) + V(\text{N}_2)] / V(\text{N}_2) = 6,6$ . Или  $66 / V(\text{N}_2) = 6,6$ . Отсюда находим, что объем азота равен 10 мл. Тогда объем CO<sub>2</sub> составит  $66 - 10 = 56$  мл.

$v(\text{CO}_2) = 0,056 : 22,4 = 0,0025$  моль,  $v(\text{N}_2) = 0,01 : 22,4 = 0,0004464$  моль.

x моль (дезоксирибоза – А = Т – дезоксирибоза) I

y моль (дезоксирибоза – А = Ц – дезоксирибоза) II

Дезоксирибоза C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. А - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, Т - C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Г - C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O, Ц - C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O,

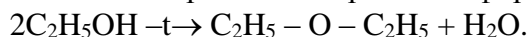
$I + \text{O}_2 = 20x$  моль CO<sub>2</sub> + 3,5 x моль N<sub>2</sub>  $II + \text{O}_2 = 19y$  моль CO<sub>2</sub> + 4 y моль N<sub>2</sub>. Составляем два уравнения:  $20x + 19y = 0,0025$  и  $3,5x + 4y = 0,0004464$ . Умножая второе уравнение на 4,75 и вычитая его из первого получаем  $3,375x = 0,002120$ , откуда  $x = 0,0001126$ . Находим  $y = 0,00001316$ .  $v(\text{А-Т}) = v(\text{Т}) = 0,0001125$ ,  $v(\text{Г-Ц}) = v(\text{Ц}) = 0,00001316$ . Отношение Т:Ц = 8,55.

**10.** При нагревании различных веществ в водно – спиртовых растворах могут протекать реакции этерификации, гидролиза и др., в результате которых концентрация раствора будет отличаться от его исходной концентрации.

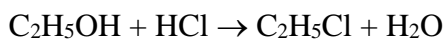
Например, при добавлении в раствор уксусной кислоты происходит реакция этерификации:



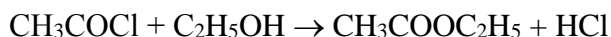
При нагревании спирта возможно образование простого эфира:



При растворении в исходной смеси HCl из первичных спиртов при нагревании образуются галогенпроизводные:



Если растворить в смеси хлорангидриды, то при нагревании они также реагируют со спиртом, например:



При растворении в водном растворе спирта таких веществ как:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и т.д. в процессе длительного нагревания может происходить необратимый гидролиз этих солей, в результате которого образуются оксиды и гидроксиды металлов.

---

P.S. Естественно, невозможно предусмотреть все возможные варианты уравнений реакций, способов решения задач, предложенных объяснений и т.д., которые были предложены участниками олимпиады и рассмотрены членами жюри.