

## КРАТКИЕ ОТВЕТЫ

на задания 6-й Российской дистанционной олимпиады школьников по химии  
(IV Международной дистанционной олимпиады школьников «Интер-Химик-Юниор-2006»)

1. В 1913 году Н.Бор объяснил строение атома водорода на основе постулата о стационарных орбитах. Стационарными по Бору являлись орбиты, момент количества движения электрона ( $mvr$ ) на которых оказался кратным  $h/2\pi$ :

$$mvr = nh/2\pi \quad (n=1, 2, 3, 4, \dots).$$

Предложите возможный вариант объяснения физического смысла постулата Бора.

**Ответ.** Используя уравнение Де-Бройля для микрочастицы (электрона)  $\lambda=h/mv$ , получаем, подставляя в уравнение Н.Бора значение  $mv$  и преобразуя:

$$2\pi r = n\lambda.$$

Таким образом, стационарными, окажутся те орбиты, на которых укладывается **целое число длин волн** Де Бройля.

2. Ниже в таблице приведены значения энергий химической связи ( $E_{\text{связи}}$ , кДж/моль) в молекулах фтора, галогенов и их соединений с водородом.

Молекула	HF	HCl	HBr	HI	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
$E_{\text{связи}}$	565	431	364	297	?	242	193	151

По этим данным оцените энергию связи в молекуле F<sub>2</sub>. Сопоставьте полученную величину с экспериментальным значением  $E_{\text{связи}}$  в молекуле F<sub>2</sub> и дайте объяснение полученному результату.

**Ответ.** Оценить значение энергии связи в молекуле F<sub>2</sub> возможно аналитическим или графическим способом. Используя графическую зависимость  $E_{\text{связи}}(\Gamma_2) = f(E_{\text{связи}}(\text{H}\Gamma))$ , получаем значение энергии связи в молекуле фтора 330-340 кДж/моль.

Реальная величина энергии связи в этой молекуле составляет **156** кДж/моль. Низкая прочность связи в молекуле фтора (которая, кстати, объясняет его высокую реакционную способность) обусловлена, по крайней мере, двумя факторами:

а) **небольшим радиусом атома фтора** и, соответственно, малой длиной связи в молекуле F–F. В результате возникает сильное **отталкивание электронных пар**, не принимающих участие в образовании химической связи;

б) отсутствием у атома фтора d-орбиталей, что делает **невозможным** (как, например, у атомов хлора и брома) **образование дополнительных донорно-акцепторных связей** между атомами в молекуле.

3. 5,08 г сплава натрия с алюминием растворили в 62,0 мл раствора хлорида ртути(II), имеющего плотность 1,053 г/мл и содержащего 5,00 масс. % соли. В результате выделилось 4,66 л (н.у.) газа. Найти массовые доли металлов в сплаве, состав выпавшего осадка и массовые доли веществ в полученном растворе, с учетом того, что ртуть восстановилась полностью.

**Ответ.**

Количество вещества хлорида ртути (II) (и, соответственно, ртути) равно:

$$n(\text{HgCl}_2) = n(\text{Hg}) = 62,0 \cdot 1,053 \cdot 0,05 / 272 = 0,0120 \text{ моль.}$$

Количество вещества выделившегося водорода:

$$n(\text{H}_2) = 4,46 / 22, = 0,208 \text{ моль.}$$

Поскольку часть водорода пошла на восстановление ртути, общее количество вещества водорода составит:

$$n(\text{H}_2) = 0,012 + 0,208 = 0,220 \text{ моль.}$$

Рассчитываем количество вещества натрия и алюминия в сплаве (полагая, например, что  $x$  моль натрия выделяет из раствора  $0,5x$  моль водорода, а  $y$  моль алюминия –  $1,5y$  моль). Весь амальгамированный алюминий растворился в водном растворе, поскольку в присутствии ртути пленка оксида алюминия уже не образуется на его поверхности.

Система уравнений получается следующая:

$$\begin{aligned} 23x + 27y &= 5,08; \\ 0,5x + 1,5y &= 0,220. \end{aligned}$$

Решая эту систему, получаем

$$\begin{aligned} x &= 0,08; \\ y &= 0,12. \end{aligned}$$

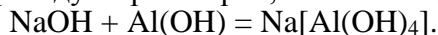
Отсюда находим массы и массовые доли металлов в сплаве:

$$m(\text{Na}) = 23 \cdot 0,08 = 1,84 \text{ г, или } \mathbf{36,2\%};$$

$$m(\text{Al}) = 27 \cdot 0,12 = 3,24 \text{ г, или } \mathbf{63,8\%}.$$

Наличие в исходном растворе 0,0120 моль хлорида ртути означает, что после ее выделения в этом растворе останется **0,024 моль ионов хлора**. Таким образом, в конечном растворе образуется **0,024 моль NaCl** и **0,056 моль NaOH**.

0,056 моль гидроксида натрия переведут в раствор 0,056 моль гидроксида алюминия:



В осадке останется  $0,120 - 0,056 = 0,064$  моль гидроксида алюминия (**5,0 г**). Кроме того, в осадке будет находиться вся ртуть – **2,4 г**.

Находим массу конечного раствора:

$$M = M(\text{исх. р-ра HgCl}_2) + 5,08 - m(\text{Hg}) - m(\text{Al}(\text{OH})_3) - m(\text{H}_2).$$

$$M = 62,0 \cdot 1,053 + 5,08 - 2,4 - 5,0 - 0,208 \cdot 2 = 65,29 + 5,08 - 2,4 - 5,0 - 0,42 = 62,55 \text{ г.}$$

Массовые доли хлорида натрия и тетрагидроксоалюминита натрия составят:

$$w(\text{NaCl}) = 0,024 \cdot 58,5 / 62,55 = 0,0225 \text{ или } \mathbf{2,25\%};$$

$$w(\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 0,056 \cdot 118 / 62,55 = 0,106 \text{ или } \mathbf{10,6\%}.$$

4. В избытке  $\text{HNO}_3$  растворили 1,93 г кристаллогидрата соли, состоящей из трех элементов. -Раствор упарили, а осадок прокалили. При прокаливании выделилось 0,112 л (н.у.) газа, поддерживающего горение и имеющего плотность по воздуху 1,103. После прокаливании осталось 1,41 г нелетучей смеси нитрита натрия (48,94 масс.%) и оксида элемента(VI)(51,06 масс.%). Оксид этого элемента содержит 33,33 масс.% кислорода. Установите формулу кристаллогидрата.

**Ответ.**

Молярная масса газа  $M = 1,103 \cdot 29 = 32,0$  – следовательно этот газ – кислород.

Количество вещества нитрита натрия

$$n(\text{NaNO}_2) = 1,44 \cdot 0,4894 / 69 = 0,010 \text{ моль.}$$

Молярная масса оксида шестивалентного элемента:

$$M(\text{ЭO}_3) = 48 / 0,3333 = 144 \text{ г/моль.}$$

Атомная масса этого элемента

$$A(\text{Э}) = 144 - 48 = 96. \text{ Элемент – молибден.}$$

Количество вещества  $\text{MoO}_3$

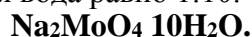
$$n(\text{MoO}_3) = 1,41 \cdot 0,5106 / 144 = 0,0050 \text{ моль.}$$

Формула соли  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Количество вещества соли составляет 0,005 моль. Масса этой соли равна  $206 \cdot 0,005 = 1,03$  г. Масса воды в кристаллогидрате составит  $1,93 - 1,03 = 0,90$  г.

Количество вещества воды в кристаллогидрате

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,9 / 18 = 0,050 \text{ моль.}$$

Соотношение соль : кристаллизационная вода равно 1:10. Формула кристаллогидрата:

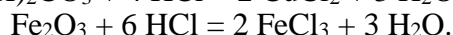
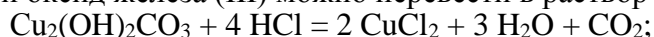


5. Имеется смесь кристаллических веществ: нитрат бария, сульфат калия, хлорид калия, основной карбонат меди и оксид железа(III). Предложите свой вариант выделения каждого вещества смеси в чистом виде, сохраняя металлы и используя минимум других реактивов. Напишите уравнения соответствующих реакций.

**Ответ.** Возможно несколько различных путей выделения из смеси кристаллических веществ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  отдельных компонентов.

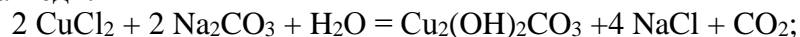
а) при растворении, например, смеси в воде в осадке остаются  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaSO}_4$ . Сульфат бария образовался в результате взаимодействия нитрата бария с сульфатом калия.

Основной карбонат меди и оксид железа (III) можно перевести в раствор действием  $\text{HCl}$ . При этом

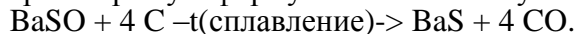


Если подействовать на полученный раствор избытком водного раствора аммиака, то в осадок выпадет гидроксид железа(III), который прокаливанием переводится в требуемый  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Аммиачный комплекс меди легко разлагается любой минеральной кислотой, а при действии на раствор полученной соли меди(II) водного раствора карбоната натрия образуется осадок основного карбоната меди:



Сульфат бария переводится в растворимую форму сплавлением с углем:



Действием хлороводородной кислоты на сульфид бария получаем хлорид бария, который переводим в нитрат бария путем добавления нитрата серебра.

б) в растворе остались сульфат калия, хлорид калия и нитрат калия; последний образовался в результате взаимодействия с нитратом бария.

Поскольку молярное соотношение компонентов в исходной смеси не определено, для получения сульфата калия и его хлорида удобнее всего сначала получить кристаллические соли  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KNO}_3$  (выпарив из раствора воду), и провести электролиз расплавленных солей. В результате чего мы извлекаем весь присутствующий в исходной смеси калий, хлор, а также оксиды серы.

Хлорид калия получаем прямым синтезом, а его сульфат – взаимодействием с серной кислотой.

Необходимо отметить, что в работах участников олимпиады предложены и другие варианты выделения веществ, которые в большинстве случаев являются **правильными**.

6. При анализе камня, извлеченного из почки человека получены следующие данные:

Элемент	Mg	Ca	N	C	H	P
Массовая доля, %	2,58	28,62	1,50	0,86	1,72	16,64

Если камень обработать концентрированным раствором щелочи, чувствуется резкий запах. Обработка камня соляной кислотой приводит к выделению газа. Определите элементный состав камня в пересчете на один атом углерода. Определите химические формулы веществ, входящих в состав камня. Какие аналогичные соединения могут находиться в организме человека?

**Ответ.** Предполагаем, что в состав камня входят только неорганические соединения. Следовательно, 48,07% приходится на кислород.

В пересчета на 1 моль углерода в камне содержатся:

Элемент	Mg	Ca	N	H	C	P	O
Кол-во вещества	1,5	10	1,50	24	1	7,5	42

По условию задания (действие кислоты и щелочи) в состав камня должны входить карбонат-ионы и ионы аммония.

Составляем баланс электрических зарядов и находим степень окисления фосфора в камне.

$$(1,5+10)(+2) + 1,5(-3) + 24(+1) + 4 + 7,5x + 42(-2) = 0$$

В результате находим:  $x = +5$ . Вероятно, фосфор находится в виде фосфат-ионов.

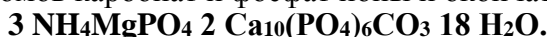
Поскольку число ионов аммония и магния равно, в камне присутствует соединение



Целое число таких молекул равно **трем**. Если вычесть все атомы, входящие в состав  $3 \text{NH}_4\text{MgPO}_4$  то можно определить соотношение между оставшимися атомами:

$$\text{Ca} : \text{C} : \text{P} : \text{O} = 20 : 2 : 36 : 12 : 72.$$

Составляем из оставшихся атомов карбонат и фосфат ионы и окончательно получаем:

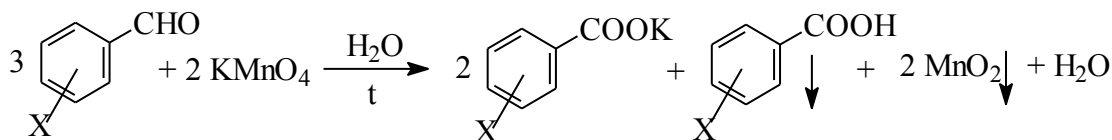


В организме человека также могут находиться и другие фосфаты (например, гидроксилapatит, фторapatит), а также карбонаты магния и кальция и др.

7. 0,015 моль монозамещенного бенальдегида окислили при нагревании нейтральным водным раствором перманганата калия. Выпавший по окончании реакции осадок отфильтровали, фильтрат обработали избытком разбавленного раствора серной кислоты. Масса осадка, выпавшего при подкислении, составила 1,67 г. Определите возможное строение исходного соединения, если известно, что при его сгорании образуется газ, не поглощаемый водным раствором щелочи. (Растворимость органических соединений пренебречь).

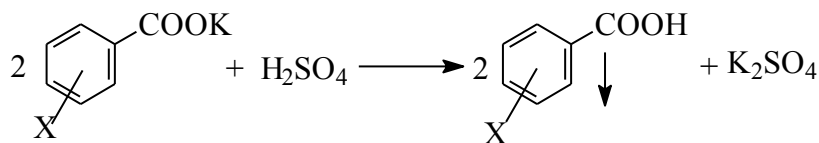
**Ответ.**

Уравнение окисления альдегида в указанных условиях окисления имеет некоторые особенности:



где на 2 моль калиевой соли карбоновой кислоты образуется в осадке 1 моль кислоты.

После подкисления в осадок выпадает 0,01 моль карбоновой кислоты массой 1,67 г.



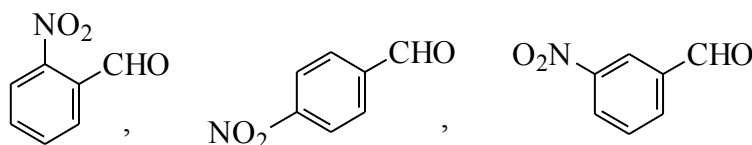
$M(\text{кислоты}) = 1,67 : 0,01 = 167 \text{ г/моль}$ .

Газ, который образуется при сгорании и не поглощается водным раствором щелочи – азот ( $\text{N}_2$ ). Косвенно это подтверждается нечетным значением молярной массы кислоты (присутствие в структуре соединения элемента азота).

Расчет молярной массы X подтверждает присутствие группы  $\text{NO}_2$ , а не  $\text{NH}_2$ .

$M(\text{X}) = 167 - 7 \cdot 12 - 2 \cdot 16 - 1 \cdot 5 = 46 \text{ г/моль}$ , что соответствует группе  $\text{NO}_2$

Возможное строение альдегида – орто-, мета- или пара-изомеры:



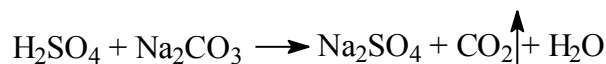
8. Смесь 0,01 моль сложного эфира предельного ряда, в котором массовая доля углерода составляет 55,17 %, и воды длительное время нагревали в присутствии 0,001 моль серной кислоты. По окончании нагревания реакционную смесь обработали избытком насыщенного раствора карбоната натрия, при этом выделилось 179,2 мл газа (н.у.), затем из

полученной смеси было отогнано 0,816 мл этанола (плотность этанола составляет 0,7893 г/мл). Определите строение исходного сложного эфира и степень протекания гидролиза.

**Ответ.**

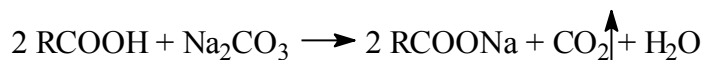
1. Определяем  $v(\text{CO}_2)$ :

$v(\text{CO}_2) = 179,2 : 1000 : 22,4 = 0,008$  моль, из них 0,001 моль  $\text{CO}_2$  выделяется из реакции с серной кислотой:



а 0,007 моль при реакции с полученной при гидролизе карбоновой кислотой.

Возможное уравнение реакции:



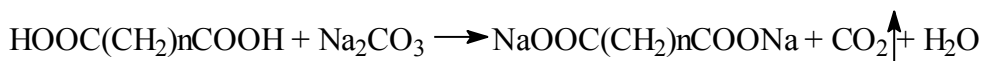
В этом случае число моль карбоновой кислоты должно составить  $0,007 \cdot 2 = 0,014$  моль.

2. Определяем число моль этанола:

$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,816 \cdot 0,7893 / 46 = 0,014$  моль

3. Сопоставляя число моль карбоновой кислоты и этанола, делаем вывод, что при таком соотношении количества моль эфир должен быть на основе одноосновной кислоты. По условию задачи это невозможно, т.к. исходное число моль эфира составляет всего 0,01 моль.

4. Предположим, что кислота в составе эфира была двухосновной, тогда уравнение реакции с карбонатом натрия должно быть записано так:



Число моль кислоты в этом случае равно 0,007 моль.

5. Определяем, что исходный эфир был этиловым эфиром



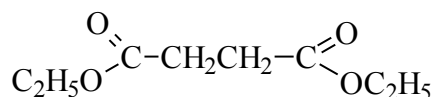
и степень гидролиза составляет  $n = 0,007 / 0,01 = 0,7$  (70%)/

6. По массовой доле углерода в эфире определяем  $n$  в структуре эфира.

$$\omega(\text{C}) = \frac{(6+n)12}{(146 + 14n)} = 0,5517$$

При решении этого уравнения получаем  $n = 2$ .

Структурная формула искомого эфира:



Диэтиловый эфир янтарной кислоты.

9. При растворении в эфире стехиометрической смеси двух алифатических соединений А и В при температуре 25 °С образует органическое соединение С. Массовые доли элементов в исходной смеси А и В и в органическом продукте реакции С остаются неизменными и составляют:  $\omega(\text{C}) = 56,47\%$ ,  $\omega(\text{H}) = 5,88\%$  и  $\omega(\text{O}) = 37,65\%$ . Определите строение соединений А, В, С, приведите возможные схемы получения соединений А и В из этена.

**Ответ.**

1. Условия задачи предполагают протекание реакции циклоприсоединения типа

$\text{A} + \text{B} = \text{C}$ , т.к. массовые доли элементов до и после реакции остаются неизменными и атомов других элементов в продукте реакции не появляется.

Рассмотрим две наиболее распространенные реакции циклоприсоединения:  $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединение и  $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера)

2. Рассчитаем простейшую формулу продукта реакции по массовым долям элементов:

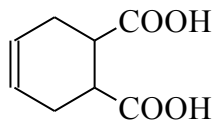
$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \quad x:y:z = \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} = 2,2,5:1$$

Простейшая формула продукта реакции  $\text{C}_2\text{H}_{2,5}\text{O}$

Минимальное число атомов углерода в реакции  $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения составляет 4, что не позволяет составить структурную формулу по возможной молекулярной  $C_4H_5O_2$ , кроме того реакция  $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения протекает при облучении, о котором ничего не говорится в условии задачи. (Но проверить и этот вариант необходимо).

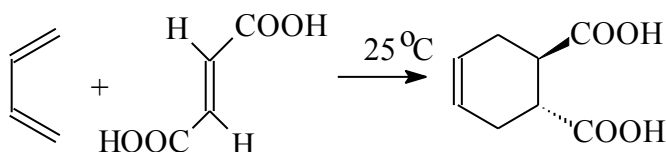
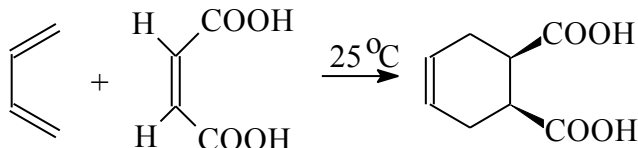
3. При реакции  $[4\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения минимальное число атомов углерода равно 6, что соответствует молекулярной формуле  $C_6H_7,5O_3$ , что абсурдно.

Проверка формулы  $C_8H_{10}O_4$  дает положительный результат:



Это соединение может существовать как цис- или транс-изомеры.

Уравнения реакций получения этих изомеров:



Возможны и другие решения.

Возможны несколько вариантов способов получения исходных соединений.

10. Соединение, которое может быть получено из 3-фенилбутановой кислоты и не содержит кратных связей углерод-углерод в алифатической цепи, по данным элементного анализа имеет:  $\omega(C)=69,9\%$ ,  $\omega(H)=6,8\%$  и  $\omega(O)=23,3\%$ . При обработке исходного соединения водным раствором  $20\%$   $H_2SO_4$  при нагревании образуются низкомолекулярное водорастворимое соединение и смесь четырех стереоизомеров, молярная масса которых на  $10$  г/моль меньше молярной массы исходного соединения. Определите строение исходного соединения и предложите возможную схему получения его из бензола и уксусной кислоты. Где находит применение это соединение? Каково его тривиальное название, соответствует ли оно химическому строению соединения?

1. Поскольку в состав исходного соединения входят только углерод, кислород и водород, а условия реакции, в первую очередь, предполагают кислотно-катализируемый гидролиз, то можно предположить, что мы имеем дело со сложным эфиром.

2. Предположим, как может измениться молярная масса эфира в результате гидролиза:

$\Delta M = 10 = M \text{ эфира} - M \text{ кислоты} = M \text{ спирта} - M(H_2O)$ , отсюда  $M \text{ спирта} = 28$  г/моль, что невозможно.

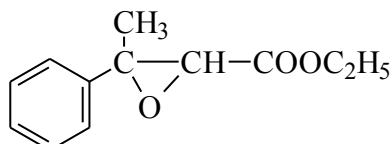
Предположим, что водный раствор не только гидролизует эфир, но и реагирует с фрагментом кислоты:

$\Delta M = 10 = M \text{ эфира} - M \text{ кислоты} = M \text{ спирта} - M(H_2O) - M(H_2O)$ , отсюда  $M \text{ спирта} = 46$  г/моль, что соответствует этанолу. Возможно, мы имеем дело с производным этилового эфира 3-фенилбутановой кислоты.

3. Определяем простейшую формулу исходного эфира:

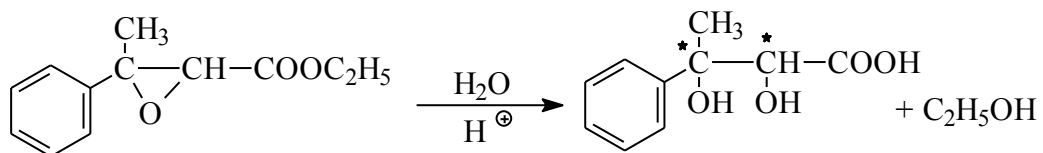
$$C_xH_yO_z \quad x:y:z = \frac{\omega(C)}{M(C)} : \frac{\omega(H)}{M(H)} : \frac{\omega(O)}{M(O)} = 4,4,67:1$$

Учитывая, что число атомов углерода в структуре исходного соединения известно и равно  $12$ , то молекулярная формула сложного эфира -  $C_{12}H_{14}O_3$ . Поскольку кратных связей в алифатической цепи нет, а фактическое присоединение воды протекает, то можно предположить в структуре исходного соединения эпоксидный фрагмент:



Название: 2,3-эпоксид-3-метил-3-фенилпропионовой кислоты этиловый эфир.

Реакция кислотно-катализируемого гидролиза сложного эфира протекает параллельно с кислотно-катализируемым раскрытием оксиранового фрагмента по схеме:



Полученная дигидроксикислота имеет два хиральных центра и при раскрытии эпоксидного цикла через карбокатион дает все четыре возможных стереоизомера.

Тривиальное название этого искусственного ароматного вещества необычное - альдегид земляники. Это соединение имеет запах земляники, но не имеет альдегидной группы и не содержится в землянике. Используется как пряность и в парфюмерии.

Препаративный метод получения:

