

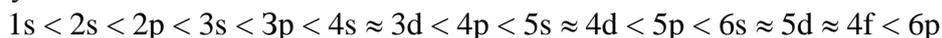
ОТВЕТЫ

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} .

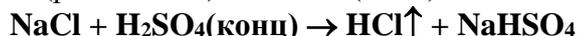
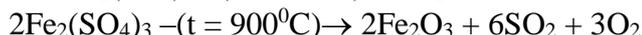
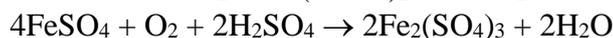
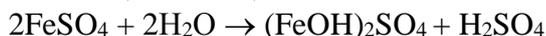
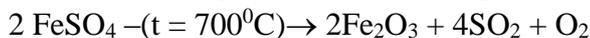
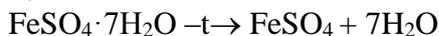
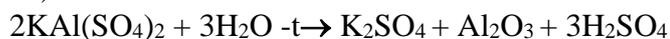
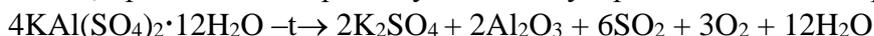
«Провал» электрона наблюдается также и в некоторых других элементах (например: Cr, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt и т.д.).

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.

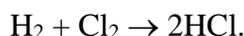
2. При прокаливании железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и квасцов общей формулой $M^+M^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в результате гидролиза и частичного разложения образуется серная кислота, образующая с влажным хлоридом натрия хлороводород, водный раствор которого и получил Глаубер. Таким образом,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

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



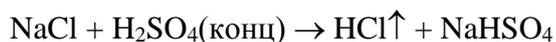
Способы получения хлороводорода в настоящее время:

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

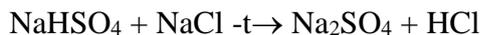


Хлор реагирует с водородом бурно, со взрывом, но для развития реакции необходимо ее инициирование (нагревание или освещение), что связано с ее цепным механизмом.

2) В лаборатории HCl получают по реакции:



При сильном нагревании NaHSO_4 взаимодействует с NaCl с образованием средней соли и 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°C . С наступлением морозов поверхностный слой воды охлаждается до 4°C и опускается на дно водоема. Когда весь водоем охладится до 4°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°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 метал 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 H₂SO₄:

$n(\text{HCl}) = 105 \cdot 1,047 \cdot 0,1 / 36,5 = 0,3$ 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 NaHSO₄. При прокаливании NaCl и NaHSO₄ образуется: $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \uparrow$. В результате образуется 0,3 моль Na₂SO₄, масса которого равна $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,3 \cdot 142 = 42,6$ г.

7. Масса раствора NaOH равна 1,4 · 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 C₈H₈ (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 CO₂ 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 C₅H₁₀O₅. А - C₅H₅N₅, Т - C₅H₆N₂O₂, Г - C₅H₆N₅O, Ц - C₄H₄N₃O,

$I + \text{O}_2 = 20x$ моль CO₂ + 3,5 x моль N₂ $II + \text{O}_2 = 19y$ моль CO₂ + 4 y моль N₂. 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.

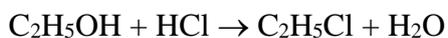
Например, при добавлении в раствор уксусной кислоты происходит реакция этерификации:



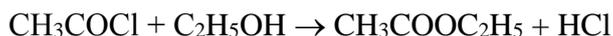
При нагревании спирта возможно образование простого эфира:



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: AlCl₃, Fe₂(SO₄)₃, CuCl₂, ZnSO₄ 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.