

**Ответы**

При составлении ответов использовались решения участников олимпиады

1. Установите формулу минерала неизвестного элемента, содержащего также серу (**17,06** масс.%) и серебро (**76,50** масс.%). Напишите уравнения реакций сплавления минерала с содой в присутствии натриевой селитры.

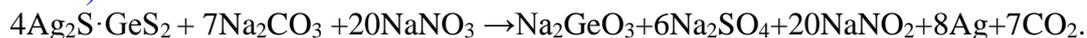
*(Щеглов Вадим, 11 класс Черлёнская средняя школа, Мостовский район Гродненская обл., Республика Беларусь):*

Минерал будет иметь формулу  $Ag_xS_y\text{Э}_z$ . Если  $y=1$ , то  $M(Ag_xS_y\text{Э}_z) = 32:0,1706 = 187,57$  г/моль.  $M(Ag) = 187,57 \cdot 0,765 = 143,5$  г/моль. Отсюда видно, что на 1 атом серы приходится 1,33 атома серебра, что соответствует формуле  $Ag_4S_3 \dots$

$M(Ag_xS_y\text{Э}_z) = 187,57 \cdot 3 = 562,71$  г/моль.  $w(\text{Э}) = 100 - 76,5 - 17,06 = 6,44$  %.

$M(\text{Э}) = 562,71 \cdot 0,0644 = 36,24$  (г/моль) это соответствует половине молярной массы германия, значит истинная формула минерала –  $Ag_8GeS_6$  (**аргиродит**).

Сплавление с содой и с селитрой *(Паничев Никита, 11 класс, лицей г. Аксу, Республика Казахстан):*



2. 14,3 г кристаллической соды растворили в **80,0** мл воды и в полученный раствор медленно влили некоторое количество соляной кислоты с массовой долей HCl **36,5** %. Найти массовые доли веществ в полученном растворе, если известно, что массовая доля катионов натрия в нем составляет **1,24** %.

*(Левицкая Татьяна Николаевна, 11 химический класс, Лицей БГУ, г. Минск, Республика Беларусь):*

$n(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = n(Na_2CO_3) = 14,3:286 = 0,05$  моль.  $n(Na^+) = 0,1$  моль.

$m(p\text{-ра}) = (0,1 \cdot 23):0,0124 = 185,48$  г. Оценивая этот результат, можно сделать вывод, что кислота была в избытке.



Пусть  $m$  р-ра(HCl) = X г, тогда  $n(HCl) = 0,365X:36,5 = 0,01X$  (моль).  $n(HCl)_{ост.} = (0,01X - 0,1)$  моль.

$w(Na^+) = m_{(Na^+)}/m_{(раствора)} = 2,3:(14,3+80 + X - 0,05 \cdot 44) = 0,0124$ . Отсюда  $X = 93,384$  г, значит  $m(p\text{-ра}) = 185,48$  г,  $n(HCl)_{ост.} = 0,8338$  моль.

$w(NaCl) = m_{(NaCl)}/m_{(раствора)} = 5,85:185,48 = 0,0315$  или **3,15 мас. %**.

$w(HCl) = 30,435:185,48 = 0,164$  или **16,4 мас. %**.

3. Определите массовые процентные концентрации веществ в растворе, полученном при полном растворении **20** г образованного неметаллами вещества **A** в **317,63** г **26,12** мас.% водного раствора гидроксида щелочного металла, и установите формулу вещества **A**. В образовавшемся растворе на **1** атом серы приходится **2** атома хлора, **10** атомов щелочного металла, **100** атомов кислорода и **186** атомов водорода.

*(Должников Владимир, 8 класс, лицей ЛОРД, г. Петропавловск, Республика Казахстан):*

Так как в исходном растворе не содержалось атомов серы и хлора, логично предположить, что они были в молекуле A. Тогда соотношение S/Cl = 1/2.

$n(H_2O) = (317,63 - 317,63 \cdot 26,12/100)/18 = 13,04$  моль

Пусть X – количество кислорода в A. Из расчёта на одну молекулу S, составим уравнение:

$$100 - X = 13,04:20/(103+16X)+10.$$

Решив уравнение, получим, что  $X=2$ . Тогда формула  $A - SO_2Cl_2$ .  
 $n(SO_2Cl_2)=20/135=0,148$  моль. Тогда количество щелочи в 10 раз больше и равно 1,48 моль.

$m(MeOH)=317,63 \cdot 26,12/100=82,96$  г.  $M(MeOH)=82,96/1,48=56$  г. Следовательно металл - калий, а щелочь KOH.



В результате этих процессов в растворе остались:

$n(KOH)=0,89$  моль.  $m(KOH)=49,84$  г.

$n(KCl)=0,296$  моль.  $m(KCl)=22,052$  г.

$n(K_2SO_4)=0,148$  моль.  $m(K_2SO_4)=25,75$  г.

$m(p-pa)=317,63+20=337,63$  г.

$W(KOH)=49,84 : 337,63=14,76$  мас. %.

$W(KCl)=22,052 : 337,63=6,53$  мас. %.

$W(K_2SO_4)=25,75 : 337,63=7,63$  мас. %.

4. Некоторое вещество состоит из двух элементов **A** и **B**. Массовая доля элемента **B** в веществе  $A_xB_y$  равна **90,32%**. При взаимодействии данного вещества с серной кислотой образуется слабая одноосновная кислота  $HNB_z$ . Массовая доля водорода как элемента в кислоте составляет **2,32%**. Установите формулу вещества  $A_xB_y$  и кислоты.

*(Николаев Михаил, 10 класс, гимназия 4, г. Саратов):*

Массовая доля водорода в кислоте  $HNB_z$ :

$$0,0232 = 1/[1+z M(B)].$$

$M(B)=42/z$ . При  $z=3$ ,  $M(B)=14$ .  $B=N$  (азот).

Вещество –  $HN_3$  – азидоводородная кислота.

Тогда вещество  $A_xB_y$  это  $A(N_3)_n$ . Массовая доля азота:

$$0,9032 = 42n/[M(A)+42n].$$

$M(A)=4,5n$ . При  $n=2$   $M(A)=9$ ,  $A$  – бериллий. Формула вещества  $Be(N_3)_2$ .

5. При растворении в горячей воде **3,00** г оксида некоторого элемента **A** выделяется газ **B** и образуется раствор вещества **C**. Газ **B** при смешении с газообразным иодоводородом образует **2,21** г бесцветных кристаллов **D**, разлагающихся водой. При добавлении к раствору **C** подкисленного раствора парамолибдата аммония происходит выделение **76,3** г (в пересчете на безводную соль) желтого осадка **E**;

а) определите состав оксида **A**, веществ **B**, **C**, **D**, **E**; изобразите структурную формулу **A**;

б) напишите уравнения всех упомянутых реакций;

в) как оксид **A** реагирует с холодной водой? Напишите уравнение реакции.

*(Шахно Дмитрий, 11 химический класс Лицея БГУ, г. Минск, Республика Беларусь):*

Парамолибдат аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  образует желтый осадок  $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$  (качественная реакция на фосфат ионы)

$M(\text{осадка})=1877$  г/моль

$n(\text{осадка})=76,3:1877=0,04065$  моль =  $n(P)=n(PO_4^{3-})$ .

$A$  – оксид фосфора в промежуточной степени окисления  $(P_4O_6)$ .

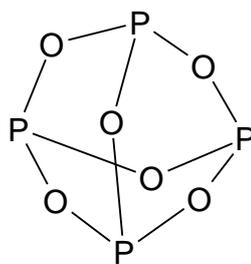
$B$  – газ  $PH_3$ .  $PH_3 + HI = PH_4I_{(тв)}$  (2,21 г).  $M(PH_4I)=162$  г/моль.

$n(PH_4I)=0,01364$  моль =  $n(PH_3)$ ;  $M(P_4O_6)=188$  г/моль;  $n(P_4O_6)=0,01364$  моль

$n(P_4O_6):n(PH_3):n(PO_4^{3-})=0,01364:0,01364:0,04065=1:1:3$

$P_4O_6 + 6 H_2O = PH_3 + 3 H_3PO_4$

а)  $A - P_4O_6$  ( $P_4O_6$  – состоит из четырех пирамид  $PO_3$ , соединенных через атомы кислорода):



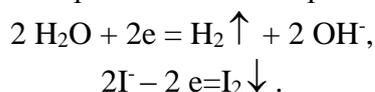
В -  $\text{PH}_3$  ; С -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ; D -  $\text{PH}_4\text{I}$  ; E -  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  .

- б) 1а)  $\text{P}_4\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{PH}_3 + 3 \text{H}_3\text{PO}_4$ ;  
 1б)  $\text{P}_4\text{O}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{на холоду}} 2 \text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$  – фосфористая (фосфоновая) кислота;  
 2)  $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$ ;  
 3)  $\text{PH}_4\text{I} + \text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + \text{HI}$ ;  
 4)  $12(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 51 \text{HNO}_3 + 7 \text{H}_3\text{PO}_4 = 7(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \downarrow + 51 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 36 \text{H}_2\text{O}$ .

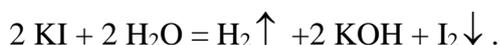
6. Через два последовательно соединенных электролизера, один из которых содержал **85,0** мл раствора иодида калия с массовой долей соли **8,00** % и плотностью **1,07** г/мл, а другой – **100,0** г раствора нитрата меди (II) неизвестной концентрации, пропустили постоянный ток. Через некоторое время массы растворов сравнялись и при дальнейшем протекании тока оставались неизменными. Найти количество веществ, выделившихся на электродах в обоих электролизерах к моменту выравнивания масс растворов. Возможным взаимодействием продуктов электролиза между собой пренебречь.

(Николаев Михаил, 10 класс, гимназия 4, г. Саратов):

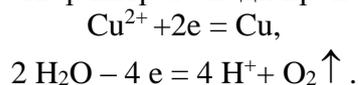
При пропускании тока через раствор иодида калия происходят процессы:



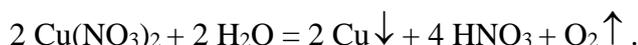
Суммарное уравнение:



При пропускании тока через раствор нитрата меди происходят процессы:



Суммарное уравнение:



Указание на то, что после выравнивания масс растворов дальнейшее пропускание тока не приводит к изменению массы, говорит о том, что к моменту выравнивания масс все исходные вещества разложились, а при дальнейшем электролизе видимо в условиях эксперимента не разлагалась вода, поэтому масса оставалась неизменной.

$\nu(\text{KI}) = 85 \cdot 1,07 \cdot 0,08 / 166 = 0,044$  моль.

В первом электролизере выделяется  $0,044 / 2 \cdot 2 = 0,044$  г  $\text{H}_2$  и  $0,044 / 2 \cdot 254 = 5,588$  г  $\text{I}_2$ .

Масса раствора  $85 \cdot 1,07 - 0,044 - 5,588 = 85,318$  г.

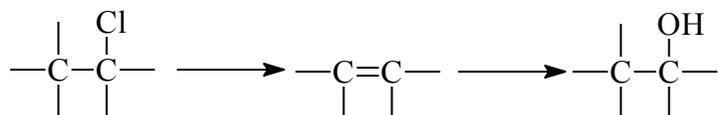
Пусть исходная массовая доля нитрата меди –  $x$ , %. Тогда  $\nu[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = x / 188 = 0,00532x$  моль. Образуется  $0,00532x \cdot 64 = 0,340x$  г. Cu и  $0,00532x / 2 \cdot 32 = 0,085x$  г.  $\text{O}_2$ .  
 Масса раствора  $100 - 0,340x - 0,085x = 100 - 0,425x$ .

$$85,318 = 100 - 0,425x, \quad x = 34,6\% .$$

Следовательно во втором электролизере выделяется  $0,340 \cdot 34,6 = 11,8$  г. меди и  $0,085 \cdot 34,6 = 2,9$  г. кислорода.

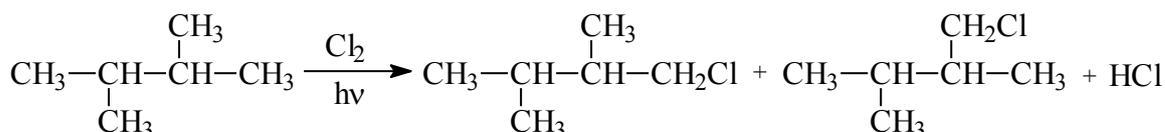
7. Продукты монохлорирования алкана были обработаны спиртовым раствором гидроксида калия при нагревании. Полученная смесь органических соединений при кислотнo-катализируемой гидратации образует единственный продукт с массовой долей кислорода как элемента **15,69** %. Определите строение исходного алкана. Приведите все указанные реакции.

Определим молярную массу продукта гидратации. По смыслу задачи – это предельный одноатомный спирт.

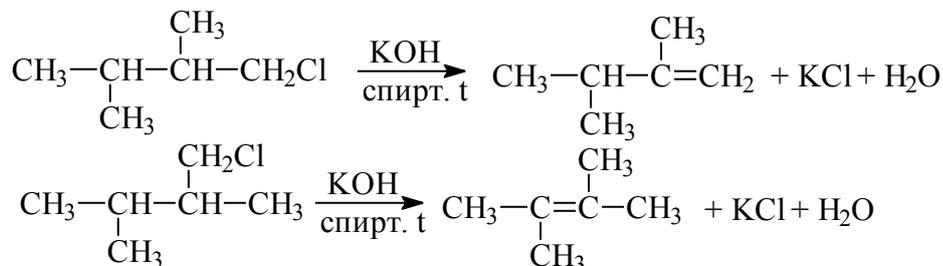


$\omega(\text{O}) = \text{M}(\text{O}) : \text{M}(\text{спирта})$ , отсюда  $\text{M}(\text{спирта}) = 16 : 0,1569 = 102$  г/моль.  $\text{M}(\text{алкена}) = 102 - 18 = 84$  г/моль,  $\text{M}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 14n = 84$ ,  $n = 6$ . Исходный алкан – изомер гексана.

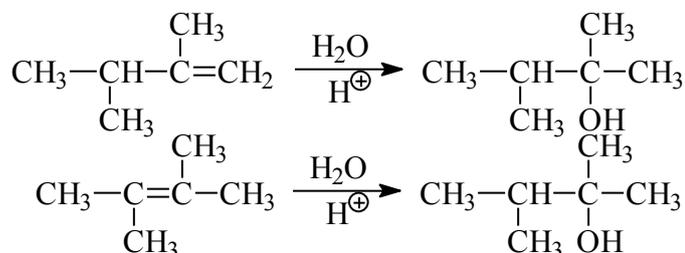
Из всех возможных изомеров гексана условию отвечает **2,3-диметилбутан**.



Дегидрогалогенирование смеси приводит к изомерным алкенам:

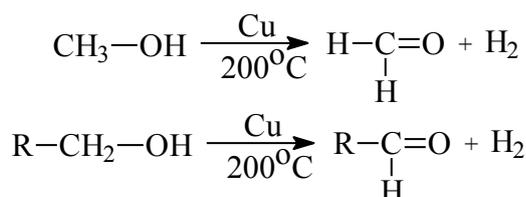


Кислотно-катализируемая гидратация протекает по правилу Марковникова:

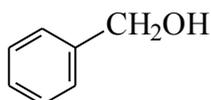


8. Смесь **9,48** мл ( $\rho = 0,810$  г/мл) метанола и **33,87** мл ( $\rho = 1,046$  г/мл) первичного одноатомного спирта дегидрировали над раскаленной медной сеткой. Масса органических продуктов реакции уменьшилась на **1,136** г. Определите массы солей, которые образуются при окислении продуктов реакции дегидрирования нейтральным водным раствором  $\text{KMnO}_4$  при нагревании.

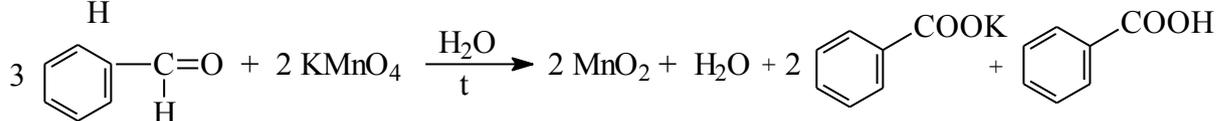
Схемы реакций дегидрирования:



$\nu(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,240$  моль,  $\nu(\text{H}_2) = 0,568$  моль,  $\nu(\text{спирта}) = 0,568 - 0,240 = 0,328$  моль,  $m(\text{спирта}) = 35,43$  г.  $\text{M}(\text{спирта}) = 108$  г/моль. Это бензиловый спирт.



Реакции окисления альдегидов:



Согласно уравнениям реакций окисления:

$$m(\text{KHCO}_3) = 100 * 0,16 = \mathbf{16,0 \text{ г}},$$

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138 * 0,08 = \mathbf{11,04 \text{ г}},$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}) = 160 * 0,219 = \mathbf{35,04 \text{ г}}.$$

9. При озонлизе изомерных дикарбоновых кислот **A** и **B** с массовой долей кислорода **37,65 %** образуются изомерные карбоновые кислоты **C** и **D** соответственно. Нагревание кислоты **C** до **130 °C** приводит к образованию соединения **E** с массовой долей кислорода **43,84 %**, а при нагревании кислоты **D** образуется соединение **F** с массовой долей кислорода **51,85 %**. Определите строение указанных соединений, предложите способы синтеза **A** и **B**.

Определим молярные массы изомерных дикарбоновых кислот **A** и **B**.

$$M = 4 M(\text{O})/\omega(\text{O}) = 4 * 16 / 0,3765 = 170 \text{ г/ моль}.$$

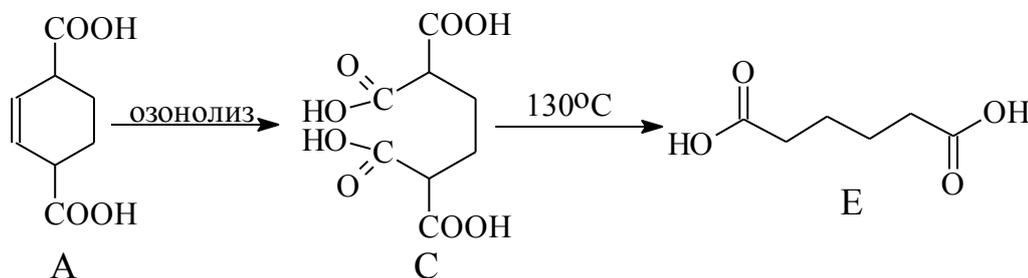
Поскольку при озонлизе образуется только одна кислота из каждого изомера, то  $A \rightarrow C$ , а  $B \rightarrow D$ , то предположительно была ациклическая структура – фрагмент циклогексена:



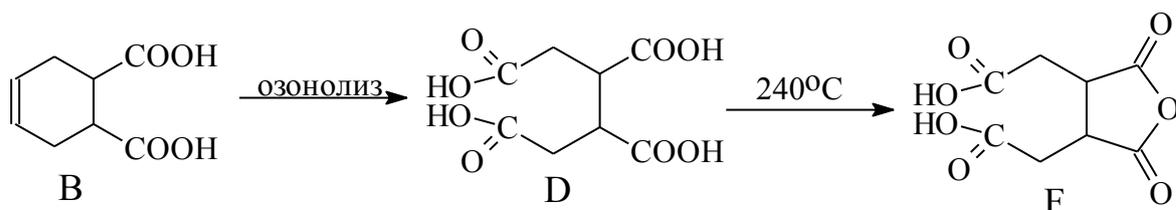
Исходим из  $M(A,B) = 170 - 2 * 44 = 82 \text{ г/моль} = M \text{ циклогексена}$ .

Замещенные циклопентены не отвечают условию изомерных **C** и **D**.

Нагревание кислоты **C** до  $130 \text{ °C}$  возможно приводит к легкому декарбоксилированию, и полученная при озонлизе кислота **C** имеет фрагменты малоновой кислоты, декарбоксилирующейся при относительно низкой температуре.



Проверяем массовую долю кислорода в адипиновой кислоте **E**:  
 $\omega(\text{O}) = 4 * 16 / 146 = 0,4384 \text{ (43,84\%)}$ , что соответствует условию.



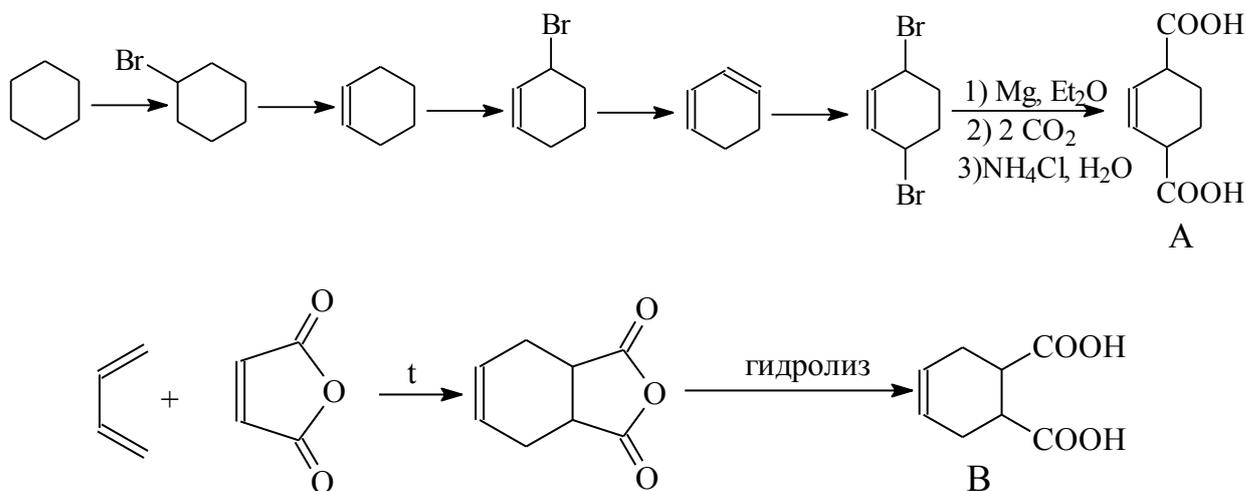
Кислота D содержит фрагмент янтарной кислоты, при нагревании легко образующей циклический ангидрид.

Проверяем массовую долю кислорода в F:

$\omega(\text{O}) = 7 \cdot 16 / 216 = 0,5185$  (51,85%), что соответствует условию.

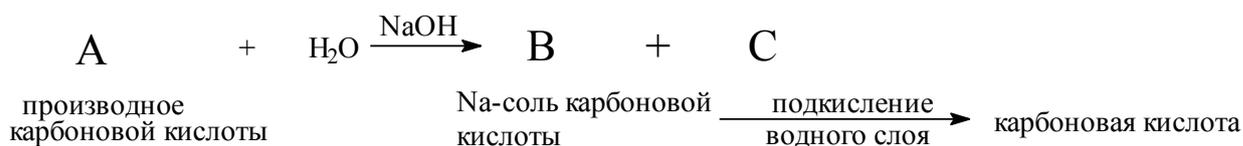
Другие варианты взаимного расположения двойной связи в цикле и карбоксильных групп не отвечают условию задачи.

### Возможные варианты синтезов А и В:



10. Смесь, полученная при щелочном гидролизе **6,050 г** производного ароматической карбоновой кислоты, была экстрагирована серным эфиром, и эфирный экстракт был обработан избытком эфира, насыщенного хлороводородом. Масса выпавшего при этом осадка составила **3,963 г**. При обработке этого осадка водным раствором нитрата серебра было получено **2,870 г** хлорида серебра. Водный раствор после экстракции был подкислен до **pH=3**, при этом выпал осадок массой **2,338 г**.

При пропускании через водный раствор щелочи смеси газов, полученной при сгорании осадка, выделенного из эфирного экстракта, объем непоглотившегося газа составил **291,2 мл** (н.у.). Определите строение исходного соединений, учитывая, что продукт его восстановления широко применяется в клинической практике в качестве лекарственного вещества. Предложите возможный путь его синтеза на основе этена.



Существует два варианта:

- 1) гидролиз был проведен до конца,
- 2) гидролиз прошел неполностью.

Рассмотрим 1 вариант.

В эфирный экстракт попадает вещество C (амин или спирт, по условию задачи)

При обработке HCl –выпадает осадок, следовательно это либо соль амина (тогда вещество А – амид), либо соль аминоспирта (тогда вещество А- амид со спиртовой группой либо сложный эфир аминоспирта).

$$v(\text{AgCl}) = m(\text{AgCl}) / M(\text{AgCl}) = 1,435 / 143,5 = 0,01 \text{ моль.}$$

Если гидролиз был проведен до конца, то  $v(\text{амин или аминоспирта}) = v(\text{Na-соли кислоты}) = v(\text{А}) = 0,01 \text{ моль.}$

На основании этого рассуждения расчет M кислоты:

M кислоты =  $1,169 / 0,01 = 117 \text{ г/ моль}$ , что не соответствует ни одной ароматической карбоновой кислоте: M (бензойной кислоты) = 122 г/моль.

Из вышеприведенного следует, что более вероятен вариант 2: гидролиз прошел неполностью, и в эфирном экстракте присутствуют вещество С и непрореагировавшее вещество А.

Определим количество вещества исходного соединения А:

$$M \text{ кислоты} = 1,169 \text{ г} = M \text{ кислоты} \cdot v(\text{А, подвергшегося гидролизу})$$

M кислоты > 122 г/моль, следовательно  $v(\text{А, подвергшегося гидролизу}) < 0,01 \text{ моль}$ , отсюда можно сделать вывод, что с HCl взаимодействуют и вещество С и непрореагировавшее А, следовательно, это сложный эфир аминоспирта, а не амид, т.к. амидный азот не протонируется.

Тогда  $v \text{ исходного эфира} = 0,01 \text{ моль}$  (согласно  $v \text{ AgCl}$ ).

$$M(\text{эфира}) = 3,0250 / 0,01 = 302,5 \text{ г/ моль.}$$

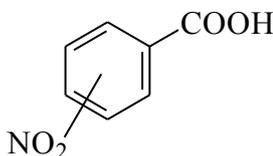
Судя по M(эфира), это может быть гидрохлорид по аминному азоту.

Определим степень протекания гидролиза:

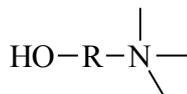
Масса воды, пошедшей в гидролиз:

$$m \text{ H}_2\text{O} = M(\text{кислоты}) + M(\text{А} \cdot \text{HCl}) + M(\text{С} \cdot \text{HCl}) - M \text{ эфира} = 1,169 + 1,9815 - 3,025 = 0,1255 \text{ г.}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = v \text{ кислоты} = v(\text{С}) = 0,1255 / 18 = 0,007 \text{ моль, тогда } M \text{ кислоты} = 1,169 / 0,007 = 167 \text{ г/ моль} - \text{ это нитробензойная кислота.}$$



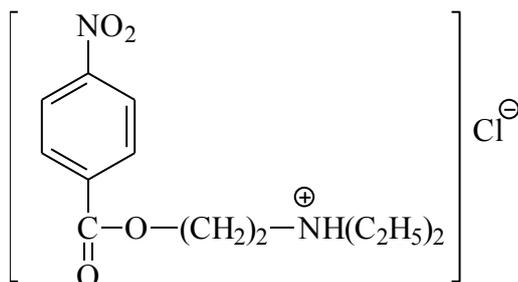
$$M(\text{аминоспирта}) = M(\text{эфира}) + M(\text{воды}) - M(\text{кислоты}) - M(\text{HCl}) = 302,5 + 18 - 167 - 36,5 = 117 \text{ г/моль.}$$

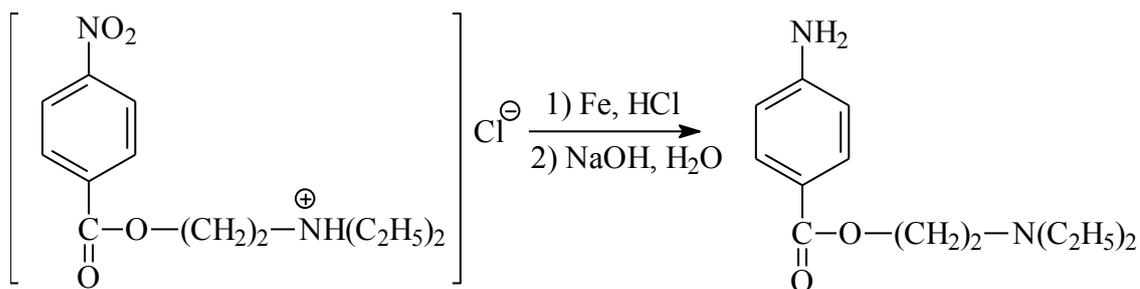


M фрагмента амина в аминоспирте =  $117 - 16 = 101 \text{ г/моль}$  (это может быть триэтиламин).

Проверка количественных соотношений может быть сделана по количеству вещества азота, выделенного из продуктов сгорания.

Литературный поиск должен привести к производному п-аминобензойной кислоты (ПАБК), предшественнику новокаина.





Среди производных ПАБК был найден ряд эффективных анестетиков.

**Оргкомитет благодарит всех участников дистанционной олимпиады!**

### **Дорогие выпускники!**

Если вы хотите получить классическое университетское образование по специальности **«ХИМИЯ»** – поступайте на [Факультет естественных наук](#) РХТУ им. Д.И. Менделеева. Помимо университетского диплома на нашем факультете вы можете получить дополнительную квалификацию **«Референт-переводчик»** и **«Преподаватель Высшей школы»**.

**Успехов вам, друзья!**