



ОТВЕТЫ НА ЗАДАНИЯ

XXII Российской дистанционной олимпиады школьников по химии 2022 г.
(XX Международной дистанционной олимпиады школьников
«Интер-Химик-Юниор-2022»)

При составлении решений использовались ответы, присланные участниками олимпиады

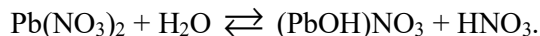
1. Юный исследователь получил задание идентифицировать некоторое неорганическое вещество **А** белого цвета, являющееся солью элемента **Б** и сильной минеральной кислоты. Он провел ряд экспериментов и записал следующие наблюдения:

1. Вещество **А** хорошо растворяется в воде при комнатной температуре;
2. После добавления к раствору вещества **А** лакмуса раствор приобрел красную окраску;
3. При постепенном добавлении к раствору вещества **А** концентрированного раствора гидроксида натрия сначала образуется белое малорастворимое вещество **В**, которое затем полностью растворяется;
4. При взаимодействии раствора вещества **А** с раствором сульфата натрия образуется малорастворимое вещество **Г** белого цвета;
5. При пропускании через раствор вещества **А** сероводорода образуется черное практически нерастворимое в воде соединение **Д**, которое при взаимодействии с раствором пероксида водорода превращается в соединение **Г**.

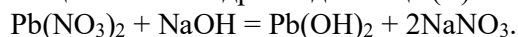
Назовите элемент **Б** и приведите формулы соединений **А**, **В**, **Г**, **Д**. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в п. 2-5. Какие еще химические реакции Вы бы предложили провести юному исследователю, чтобы идентифицировать наличие элемента **Б** в растворе вещества **А**? Приведите уравнения этих реакций.

Ответ: (Сьедина Анна, г. Макеевка, Донецкая Народная Республика).

Вещество **А** – нитрат свинца (II), соответственно, элемент **Б** – свинец. При добавлении лакмуса к раствору нитрата свинца, индикатор окрасился в красный цвет вследствие протекания гидролиза:



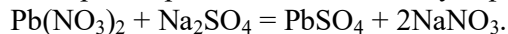
Вещество **В** – гидроксид свинца (II):



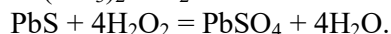
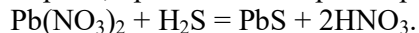
Вещество **В** растворяется в избытке щелочи, вследствие образования комплексной соли:



Малорастворимое вещество **Г** – сульфат свинца (II):

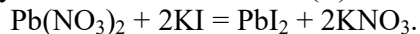


Черное, практически нерастворимое в воде вещество **Д** – сульфид свинца (II):



Для обнаружения катионов Pb^{2+} можно использовать растворы иодидов натрия, калия и т.д.

Образующийся иодид свинца (II) – вещество ярко-желтого цвета, например:



Б - Pb, **А** – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, **В** - $\text{Pb}(\text{OH})_2$, **Г** – PbSO_4 , **Д** - PbS .

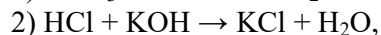
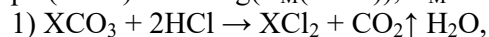
2. Порцию карбоната щелочноземельного металла массой 0,1107 г полностью растворили в 50 мл раствора хлороводородной кислоты, имеющего pH = 1. Полученный раствор осторожно нагрели (при этом вода не испарялась) и после охлаждения до комнатной температуры разбавили дистиллированной водой до 250 мл. На нейтрализацию 10 мл приготовленного раствора потребовалось 14 мл раствора гидроксида калия (pH = 12). Определите, карбонат какого металла был взят для растворения. Растворимостью углекислого газа в воде пренебречь.

Ответ: (Логинев Юрий, г. Москва).

Пусть **X** – неизвестный щелочноземельный металл,

$$\text{pH}(\text{HCl}) = -\lg(C_M(\text{HCl})), C_M(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}, n(\text{HCl}) = C_M(\text{HCl}) * V(\text{HCl}) = 0,005 \text{ моль},$$

$$\text{pH}(\text{KOH}) = 14 + \lg(C_M(\text{KOH})), C_M = 0,01 \text{ моль/л},$$



$$n(\text{KOH}) = C_M(\text{KOH}) * V(\text{KOH}) = 0,0035 \text{ моль.}$$

Из первой реакции $n(\text{HCl}) = 0,005 \text{ моль} - 0,0035 \text{ моль} = 0,0015 \text{ моль},$

$$n(\text{XCO}_3) = 0,0015 \text{ моль} / 2 = 0,00075 \text{ моль}, M(\text{XCO}_3) = 0,1107 \text{ г} / 0,00075 \text{ моль} = 147,6 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{X}) = 147,6 \text{ г/моль} - 60 \text{ г/моль} = 87,6 \text{ г/моль. X - Sr.}$$

3. Элемент **А** образует с элементом **Б** соединение **В**, а с элементом **Г** два соединения **Д** и **Е**. Соединения **В**, **Д**, **Е** содержат нечетное число электронов. Соединение **Е** получается при взаимодействии элемента **А** с соединением **Д**. В соединении **В** на **10** электронов больше, чем в **Е** и на **18** электронов больше, чем в соединении **Д**. Определите вещества **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **Е** и объясните образование химической связи в соединениях **В**, **Д** и **Е**.

Ответ: (Журавлёва Анна, г. Минск, Республика Беларусь). Пусть в соединении **Д** — n электронов; тогда в **В** — $n+18$, в **Е** — $n+8$. Так как **Д** и **Е** имеют одинаковый состав, а **Е** получается по схеме $A(\text{простое вещество}) + Д \rightarrow E$ и в **Е** на 8 электронов больше, то очевидно предположить, что это количество электронов атома/ов **А**. Единственными вариантами являются **Ne** и **O**, но гелий исключаем из-за инертности благородного газа. Таким образом, **А** — это кислород, **Д** и **Е** — оксиды элемента **Г**, различающиеся на один атом **O**. Так как в кислороде чётное количество электронов, а в оксидах — нечётное, то и в самом элементе **Г** нечётное количество электронов и количество атомов **Г** в оксидах — нечётное. Аналогично и для элемента **Б**: нечётное количество электронов, нечётное количество атомов в соединении. Предположим, **Д** и **Е** — оксиды вида ГО и ГО_2 , тогда при $\text{Г}=\text{N}$ **Д** — это оксид азота NO (15 е), **Е** — NO_2 (23 е). В таком случае, в **В** — $15+18=33$ электрона — оксид хлора (IV) ClO_2 .

А-О, Б-Cl, В-ClO₂, Г-N, Д-NO, Е-NO₂. Связь в молекулах с нечетным количеством электронов описывается методом молекулярных орбиталей.

4. При нагревании **20,00** г кристаллогидрата получено **8,78** г воды. Дальнейшее прокаливание под тягой соли, полученной после удаления воды, показало, что ее масса уменьшилась в **4,6** раза. Полученное вещество растворили в **50** г воды. Рассчитайте массовую долю вещества в полученном растворе.

Ответ: (Воробьев Роман, г. Трубчевск, Брянская область)

20 грамм кристаллогидрата при прокаливании образую 11.22 г. соли и 8. 78 г. воды;

$$n(\text{соли}):n(\text{ воды}) = \frac{11.22}{M(\text{соли})} : \frac{8.78}{18} = \frac{23}{M(\text{соли})} : 1$$

если в кристаллогидрате :

$$1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}, \text{ то } M(\text{соли})=23;$$

$$2 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}, \text{ то } M(\text{соли})=46$$

$$3 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}, \text{ то } M(\text{соли})=69;$$

$$4 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}, \text{ то } M(\text{соли})= 92$$

Так как после дальнейшего разложения масса остатка сильно меньше исходной безводной соли, то можно предположить, что металл в соли имеет небольшую атомную массу (**Li**, **Be**). По имеющимся молекулярным массам определяем, что искомый кристаллогидрат- $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$1) 4\text{LiNO}_3 = 2\text{Li}_2\text{O} + 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2. \quad M(\text{LiNO}_3)=11.22 \text{ г.} \quad N(\text{LiNO}_3)=11.29:69=0.163 \text{ моль}$$

По уравнению (1) $n(\text{Li}_2\text{O}) = 0.0163:2=0.0813 \text{ моль. } m(\text{Li}_2\text{O})=2.44.$

$$\frac{m(\text{LiNO}_3)}{m(\text{Li}_2\text{O})} = \frac{11.22}{2.44} = 4.6, \text{ что соответствует условию.}$$

$$2) \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH. По уравнению (2) } n(\text{LiOH}) = 0.0813 \cdot 2 = 0.1626 \text{ моль. } m(\text{LiOH}) = 0.1626 \cdot 24 = 3.9 \text{ г.}$$

$$\text{Массовая доля} = \frac{3.9}{50+2.44} = 0.0744 (7.44\%). \quad \text{Ответ: } 7.44\%$$

5. Газообразный оксид азота (IV) при температуре 63°C частично димеризуется по реакции:



Константа равновесия данной реакции, выраженная через равновесные парциальные давления (атм), равна 0,787. Определите процентное содержание димерных молекул в равновесной газовой смеси при давлении 1 атм.

Ответ: (Журавлёва Анна, г. Минск, Республика Беларусь) $K_p = x/(1-x)^2 = 0,787; x = 0,34, 14; 34 \%$.

6. Вещество **Х** используют в сельском хозяйстве для борьбы с возбудителями болезней плодовых и овощных культур. В состав вещества **Х** входит четыре элемента: **А**, **В**, **Д**, **Е**. Известно, что в

соединении **X** элемента **A** в **8** раз больше по массе, чем элемента **E**, а элемента **D** в **5** раз больше по массе, чем элемента **E**. Отношение массы элемента **B** к массе элемента **D** в веществе **X** равно **0,0375**. **2,27** г вещества **X** растворили в **29,4** г **5** мас.% раствора серной кислоты. Выделения газа и выпадения осадка в ходе реакции не наблюдалось. Определите вещество **X**, элементы **A**, **B**, **D**, **E** и состав (в массовых долях) полученного раствора.

Решение: (Съедина Анна, г. Макеевка, Донецкая Народная Республика)

Обозначим молярную массу элемента **E** как e (г/моль), тогда молярная масса элемента **A** будет равна $8e$ (г/моль), молярная масса элемента **D** – $5e$ (г/моль).

Молярную массу элемента **B** обозначим как b (г/моль).

Из условия задачи следует, что $b/5e = 0,0375$, откуда получим, что $0,1875e = b$.

Тогда, можем сопоставить отношение молярных масс элементов:

$M(A):M(B):M(D):M(E) = 8:0,1875:5:1$. При умножении полученных чисел на **5** получим целые значения, равные **128:3:80:16**. Данные значения свидетельствуют скорее всего о наличии атомов меди, серы, кислорода и очевидно водорода в составе соединения.

Подбором атомных масс, приходим к тому, что элемент **A** – медь ($128/2 = 64$, что соответствует меди). Элемент **D** – кислород ($80/5 = 16$, что соответствует относительной атомной массе кислорода). Однако, целочисленные значения атомных масс для серы (элемент **E**) и водорода (элемент **B**) не получаются, поэтому умножим полученные числовые значение еще на **2**, тогда они будут иметь вид: **256:6:160:32**.

Тогда: $n(\text{Cu}) = 256/64 = 4$, $n(\text{H}) = 6$, $n(\text{O}) = 160/16 = 10$, $n(\text{S}) = 1$.

Отсюда **Cu₄H₆O₁₀S**.

Существует много основных солей меди, использующихся в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений, в том числе и гидроксосульфатов. В нашем случае полученную формулу можем представить в виде соли состава **CuSO₄·3Cu(OH)₂** или **Cu₄(OH)₆SO₄**.

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{p-ра}) \cdot \omega = 29,4 \cdot 0,05 = 1,47$ г.

$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = m/M = 1,47/98 = 0,015$ моль.

$v(\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4) = m/M = 2,27/454 = 0,005$ моль.

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{CuSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

$v(\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4):v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1:3$, значит вещества прореагируют полностью.

Будет получено **0,02** моль **CuSO₄**, $m(\text{CuSO}_4) = v \cdot M = 0,02 \cdot 160 = 3,2$ г.

$m(\text{p-ра}) = m((\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4) + m_{\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,27 + 29,4 = 31,67$ г.

$\omega(\text{CuSO}_4) = m(\text{CuSO}_4)/m(\text{p-ра}) = 3,2/31,67 = 0,1$ или **10%**

$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,9$ или **90%**.

Ответ: сульфат меди трёхосновный - **CuSO₄·3Cu(OH)₂**. **A** – **Cu**, **B** – **H**, **D** – **O**, **E** – **S**.

7. Хлорирование углеводорода **A** приводит к образованию единственного моноклорпроизводного **B**. При одинаковых внешних условиях отношение плотностей паров **A** и **B** равно **0,676**. Определите структурные формулы **A** и **B**. При каких условиях может протекать реакция хлорирования и каков её механизм? Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить вещество **A** из неорганических реагентов.

Решение: (Съедина Анна, г. Макеевка, Донецкая Народная Республика)

Обозначим углеводород **A** как **C_nH_{2n+2}**, тогда моноклорпроизводное **B** будет иметь формулу **C_nH_{2n+1}Cl**. С учетом условия получим, что $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})/M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}) = 0,676$, составим уравнение: $14n+2/14n+1+35,5 = 0,676$, откуда $n=5$. Значит молекулярная формула углеводорода **A** - **C₅H₁₂**.

С учетом того, что при хлорировании возможно образование только одного моноклорпроизводного, речь идет о неопентане (2,2-диметилпропане), это вещество **A**, а хлорпроизводное – 1-хлор-2,2-диметилпропан, это вещество **B**.

Реакция хлорирования алканов протекает по свободно-радикальному цепному механизму. Для инициирования реакции необходимо облучение реакционной смеси ультрафиолетовым светом или нагревание. Под действием указанных факторов образуются радикалы хлора.

Синтез из неорганических веществ:

1. $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$.

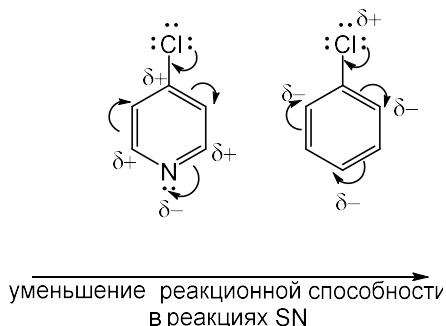
2. $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + 2\text{HCl} = \text{CH}_3\text{-C}(\text{Cl})_2\text{-CH}_3$.

3. $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Cl})_2\text{-CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3$.

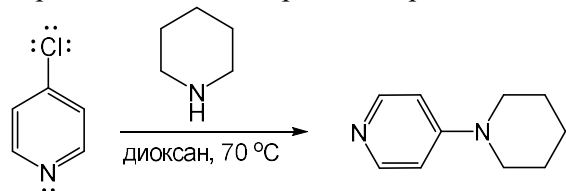
Ответ: 2-2-диметилпропан (неопентан) C_5H_{12} . Цепная реакция.

8. Сравните реакционную способность в реакциях нуклеофильного замещения хлорбензола и 4-хлорпиридина. Возможно ли взаимодействие 4-хлорпиридина с пиперидином? Дайте подробное объяснение.

Ответ:

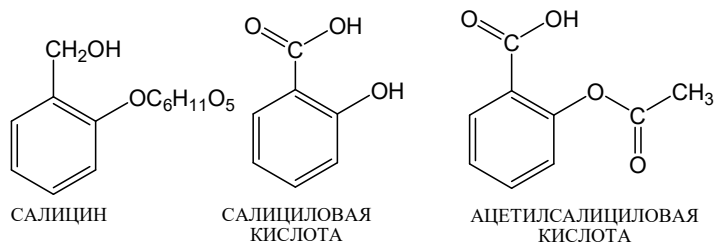


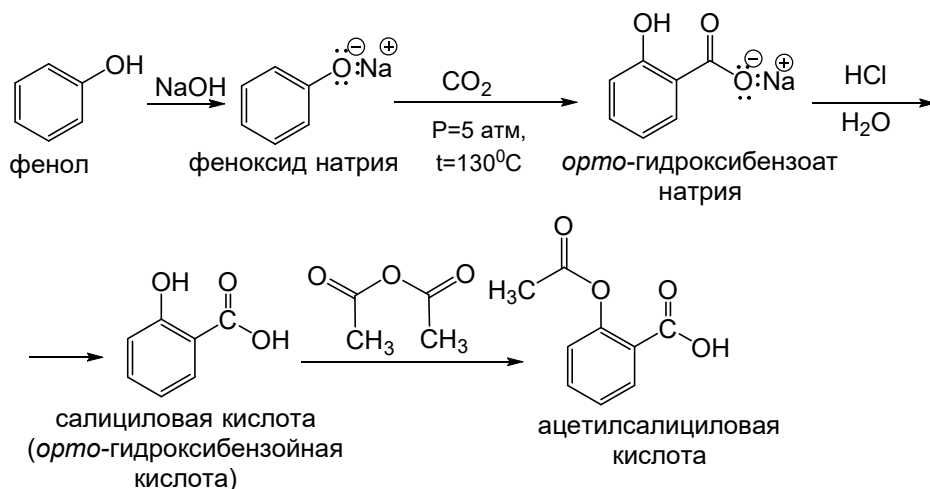
Галоген в незамещенном бензоле мало реакционноспособен в реакциях нуклеофильного замещения, и если реагирует, то в жестких условиях, например, в высоких температурах и при повышенном давлении или в присутствии катализаторов солей меди. 4-Хлорпиридин имеет большую подвижность атома галогена ввиду акцепторного влияния гетероатома, вызывающего снижение электронной плотности в кольце, а также способствующем стабилизации карбоанионного интермедиата реакции по сравнению с незамещенным хлорбензолом.



9. Целебные свойства ивовой коры, как жаропонижающего и болеутоляющего средства были известны еще в древнем Египте и в древнем Риме. Гиппократ рекомендовал использовать ивовую кору в виде отвара при лихорадке. Но лишь в 1828 г. профессор Мюнхенского университета Йоган Бюхнер выделил из коры ивы активную субстанцию — горький на вкус гликозид. Десять лет позднее итальянский ученый Рафаэль Пириа расщепил этот гликозид и, окислив ароматический фрагмент, получил кислоту, обладающую антисептическим и жаропонижающим действием. Назовите это вещество и кислоту из которой его получают. Проведите синтез этого вещества из фенола. Опишите синтез этого вещества из неорганических веществ и напишите уравнения реакций с указанием условий их проведения?

Ответ:





Ответ: (Логинов Юрий, г. Москва).

Вещество – Аспирин (Ацетилсалициловая кислота), получают из салициловой кислоты.

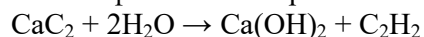
Йоган Бюхнер выделил из коры ивы активную субстанцию — горький на вкус гликозид, названный им Салицин (от лат. Salix — ива).

Рафаэль Пириа расщепил этот гликозид и, окислив ароматический фрагмент (салициловый спирт), получил салициловую кислоту.

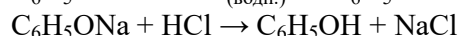
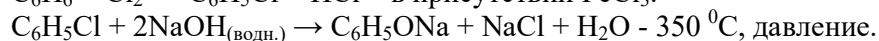
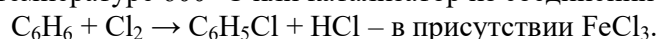
Синтез ацетилсалициловой кислоты из фенола:



Синтез фенола из неорганических веществ:



$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ - реакция Зелинского, ацетилен пропускают через слой активированного угля при температуре 600°C или катализатор из соединений никеля при 60°C .



Синтез ацетилсалициловой кислоты из фенола описан выше, условия проведения реакции Кольбе — Шмитта:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$ - реакция Кольбе — Шмитта, температура $120 - 160^\circ\text{C}$, давление $5 - 10 \text{ атм}$.

10. Вещество **А**, формула которого $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, может быть получено при кипячении с серной кислотой различных углеводов-содержащих сельскохозяйственных отходов, а также древесины. Вещество **А** дает положительную реакцию серебряного зеркала, а при его взаимодействии с ацетальдегидом в присутствии щелочи получается вещество **В**. Это вещество с запахом корицы применяется в парфюмерии. При осторожном гидрировании вещество **В** присоединяет два атома водорода и превращается в вещество **С** с запахом жасмина. Определите структуру веществ **А**, **В** и

С и напишите уравнения всех описанных реакций. Составьте также схему получения вещества А из рибулозы при нагревании с кислотой.

Ответ:

