

**БИБН 2022-23**  
**«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»**  
**ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР**  
**(5 ФЕВРАЛЯ 2023 года)**

**10 класс**

**Задача 10-1**

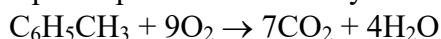
После сгорания равных количеств веществ толуола и некоторого его гомолога А в необходимом количестве кислорода объемы продуктов их сгорания, измеренные при 300°C, отличаются в 1.545 раза. Углеводород А не реагирует с раствором  $\text{KMnO}_4$  в обычных условиях, но при длительном действии кипящего раствора  $\text{KMnO}_4$  в присутствии поташа (карбоната калия) в растворе образуется одно органическое вещество Б, содержащее 52.50% С, 3.125% Н, 20.00% О, остальное - металл. Предложите кратчайший метод синтеза вещества А из бензола и подходящего 1-бромалкана. Определите структурные формулы веществ А и Б, если первое существует в виде 2 оптических изомеров. Составьте уравнения всех указанных реакций.

**Решение**

Пусть формула продукта окисления  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{K}_k$ .

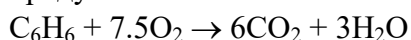
$x : y : z : k = 52.50/12 : 3.125/1 : 20.00/16 : 24.375/39 = 4.375 : 3.125 : 1.25 : 0.625 = 7 : 5 : 2 : 1$   
Формула продукта  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$ . Это бензоат калия. Следовательно, неизвестный углеводород - монозамещенный гомолог бензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ .

При сгорании 1 моль толуола образуется 11 моль газообразных продуктов при 300°C.

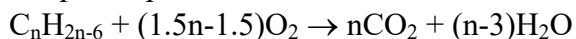


По условию при сгорании 1 моль неизвестного гомолога бензола А должно получаться газообразных продуктов либо  $11/1.545 = 7.120$  моль, либо  $11 \cdot 1.545 = 17$  моль.

Первый вариант должен соответствовать только бензолу ( $n < 7$ ), но  $\text{C}_6\text{H}_6$  бы дал 9 моль продуктов. Это не бензол.

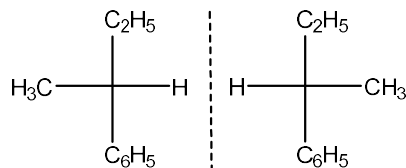


Второй вариант должен соответствовать гомологу  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ , где  $n > 7$ . Определим его.



$$n + (n-3) = 17 \quad 2n-3 = 17 \quad 2n = 20 \quad n = 10$$

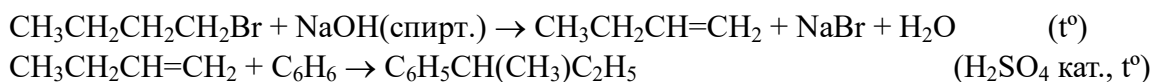
Состав углеводорода  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ . Это вторичный бутилбензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ . Только он существует в виде 2 оптических антиподов, так как содержит один асимметрический атом углерода, имеющий 4 разных заместителя.



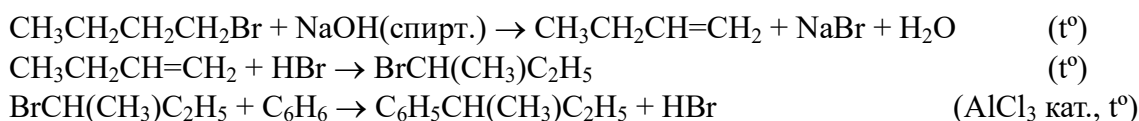
Втор-бутилбензол получается по известной одностадийной методике алкилированием бензола 1-бромбутаном в присутствии катализатора Фриделя-Крафтца  $\text{AlCl}_3$  при нагревании. В ходе этой реакции на промежуточной стадии быстро происходит изомеризация первичного бутильного карбокатиона в более стабильный втор-бутильный:



Втор-бутилбензол можно также получить в 2 стадии через бутен-1:

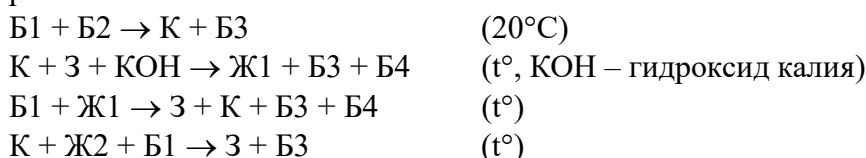


Втор-бутилбензол можно также получить в 3 стадии через втор-бутилбромид:



### Задача 10-2

Концентрированные водные растворы соединений Б1 [бинарное вещество,  $\omega(\text{H}) = 1.235\%$ ] и Б2 [ $\omega(\text{H}) = 0.775\%$ ] при  $20^\circ\text{C}$  реагируют с образованием соединений К (простое вещество) и Б3 [бинарное вещество,  $\omega(\text{H}) = 11.11\%$ ]. Молярные массы веществ Б1, Б2, Б3 относятся как 4.500:7.167:1.000. Расшифруйте вещества, составьте уравнения четырех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водной среде. Цвета веществ: К – красное, Ж1 и Ж2 – желтые, З – зеленое, Б1, Б2, Б3, Б4 – бесцветные. Из всех веществ не растворяется в воде только Ж2, оно является кристаллогидратом – тетрагидратом гидроксида металла. Бинарные вещества Б4 и З – соли одной кислоты, причем массовые доли металлов в них отличаются в 1.84 раза. Вещества Ж1, Ж2 и З содержат один и тот же металл в трех различных степенях окисления.



### Решение

Простое вещество красного цвета, растворимое в воде, **К – это бром Br<sub>2</sub>**.

Определим Б3 – бинарное соединение водорода.

Представим его формулу как H<sub>n</sub>Э, где n – валентность элемента.

По условию  $\omega(\text{H}) = 11.11\%$ . Рассмотрим варианты:

а) пусть n=1, тогда  $M(\text{HЭ}) = 1/0.1111 = 9$  г/моль, значит  $M(\text{Э}) = 8$  г/моль. Нет такого.

б) пусть n=2, тогда  $M(\text{H}_2\text{Э}) = 2/0.1111 = 18$  г/моль, значит  $M(\text{Э}) = 16$  г/моль. Это кислород, а **Б3 – это вода H<sub>2</sub>O**.

в) пусть n=3 или 4 или 5, тогда  $M(\text{HЭ}) = 27$  или 36 или 45 г/моль. Нет таких водородных соединений.

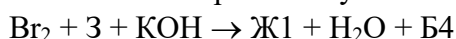
Бинарное водородное соединение **Б1 – это HBr**.  $\omega(\text{H}) = 1/81 = 0.1235$  (1.235%).

$M(\text{HBr})=81$  г/моль, что в 4.5 раза превышает  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль.

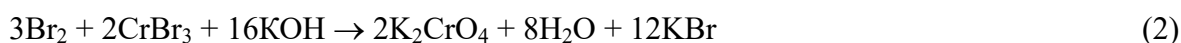
Схема 1 принимает вид:  $\text{HBr} + \text{Б2} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , значит водородное соединение Б2 должно включать атомы кислорода и иметь  $M(\text{Б2}) = 18 \cdot 7.167 = 129$  г/моль. **Б2 – это HBrO<sub>3</sub>** – бромноватая кислота.



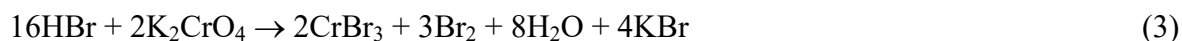
Рассмотрим схему 2. Она включает 3 уже известные вещества:



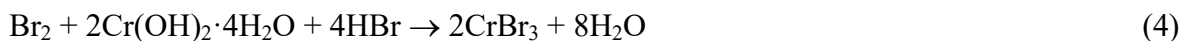
Б4 и З – соли одной кислоты, это бромиды. Бесцветный **Б4 – это KBr**. Зеленый бромид  $\text{MeBr}_n$  металла в низкой степени окисления окисляется бромом в щелочной среде до желтого соединения металла в высокой степени окисления, это соединения Cr(III,VI). Вещество **З – это CrBr<sub>3</sub>**,  $M(\text{CrBr}_3) = 292$  г/моль,  $\omega(\text{Cr}) = 52/292 = 0.1781$  (17.81%), что в 1.84 раза меньше, чем  $\omega(\text{K})$  в молекуле KBr =  $39/119 = 0.3277$  (32.77%).



Реакция 3 представляет противоположный реакции 2 процесс восстановления  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{+3}$  действием  $\text{HBr}$ . Причина инверсии – большое различие редокс-потенциалов окислителей ( $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Br}^0$ ) и восстановителей ( $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Br}^-$ ) в кислой и щелочной средах.



В реакции 4 происходит окисление  $\text{Cr}^{+2}$  до  $\text{Cr}^{+3}$  действием  $\text{Br}_2$ :



### Задача10-3

При  $600^\circ\text{C}$  металл **A** массой 4.00 г полностью сгорает в газе **B**. При этом образуется смесь двух твердых веществ **E** и **F**. При растворении этой смеси в 100 г раствора кислоты **C** с массовой долей 12.19% образуется раствор вещества **D** с массовой долей 14.87% и остается 1.00 г нерастворимого простого вещества **E**. Массовая доля водорода в кислоте **C** равна 2.74%. Газ **B** – один из компонентов воздуха. Вещества реагируют в стехиометрических количествах. Реакции протекают до конца.

1. Расшифруйте вещества **A–E**.
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
3. Как можно погасить горящий металл **A**?

### Решение

1. Сначала определим кислоту **C** ( $\text{H}_x\text{An}$ ). Для этого найдем молярную массу кислотного остатка:

$$\omega(\text{H}) = \frac{M(\text{H}) \cdot x}{M(\text{H}) \cdot x + M(\text{An})} = x / (x + M(\text{An})) = 0.0274;$$

отсюда получаем:

$$M(\text{An}) = 35.5 \cdot x - \text{для } x = 1 \text{ получаем } M(\text{An}) = 35.5 \text{ г/моль, то есть кислота } \mathbf{C} - \text{это } \text{HCl}.$$

При сгорании металл **A** дает соединение **F**, которое растворяется в соляной кислоте. Можно представить, что **D** – это хлорид металла **A**, то есть  $\text{ACl}_y$ . Количество вещества  $\text{HCl}$ , прореагировавшего с **F**:  $n(\text{HCl}) = 100 \cdot 0.1219 / 36.5 = 0.334$  моль. Количество образовавшегося вещества **D** ( $\text{ACl}_y$ ) равно  $(0.334 / y)$  моль. Количество металла **A** также равно  $(0.334 / y)$  моль, тогда его масса равна  $[(0.334 / y) \cdot M(\text{A})]$  или 4 г:

$$[(0.334 / y) \cdot M(\text{A})] = 4, \text{ отсюда } M(\text{A}) / y = 12 \text{ г/моль}$$

Молярная масса вещества **A** равна:  $M(\text{A}) = (12 \cdot y)$  г/моль.

Степень окисления A	$M(\text{A}), \text{ г/моль}$	металл
y		
1	12	
2	24	магний
3	36	
4	48	титан
5	60	
6	72	
7	84	

Найдем массу хлорида металла **D** ( $\text{ACl}_y$ ).

$$m(\text{ACl}_y) = (M(\text{A}) + 35.5 \cdot y) \cdot n(\text{ACl}_y) = (12 \cdot y + 35.5 \cdot y) \cdot (0.334 / y) = 15.865 \text{ г.}$$

$$\text{Масса раствора хлорида: } m(\text{р-ра } \text{ACl}_y) = m(\text{ACl}_y) / \omega(\text{ACl}_y) = 15.865 / 0.1487 = 106.69 \text{ г.}$$

Тогда масса вещества **F**, образованного при сгорании металла **A** в газе **B**,  $m(\text{F}) =$

$106.69 - 100 = 6.69$  г, а молярная масса **F** равна:  $M(\text{F}) = 6.69 / [0.334 / y] = [20 \cdot y]$  г/моль. Для  $y = 2$  получаем  $M(\text{F}) = 40$  г/моль,  $40 - 24 = 16$  – это кислород, а соединение **F** – оксид магния  $\text{MgO}$ . Для  $y = 4$  получаем  $M(\text{F}) = 80$  г/моль,  $80 - 48 = 32$  – это два атома кислорода, а соединение **F** – оксид магния  $\text{TiO}_2$ . Однако оксид титана не растворяется в соляной кислоте, поэтому соединение **F** это однозначно оксид магния, а металл **A** – магний.

Из условия следует, что газ является бинарным оксидом. Массовая доля кислорода в газе **В** равна:  $\omega(\text{O}) = (6.69 - 4) / (1 + 6.69 - 4) = 0.729$ , что соответствует  $\text{CO}_2$ . Вещество **Е** – это углерод.



3. Магний нельзя потушить водой, поскольку он с ней реагирует с образованием водорода, который с кислородом дает гремучую смесь. Нельзя потушить магний и углекислым газом. Магний прекрасно горит и в смеси с песком. Он отнимает у песка кислород, который входит в его состав и образуется оксид магния. Прекратить доступ кислорода к горящему магнию можно асбестовым одеялом, помещенным на горящий магний. А – Mg; В –  $\text{CO}_2$ ; С – HCl; D –  $\text{MgCl}_2$ ; E – C; F – MgO.

#### Задача 10-4

При нагревании 14.30 г кристаллического соединения **А** до  $32^\circ\text{C}$  образовался только раствор средней соли **В** с массовой долей растворенного вещества 37.06%. Полученный раствор разделили поровну на две пробирки. К первой пробирке добавили избыток раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а ко второй – избыток раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . При этом образовались белые осадки массой 2.500 г и 4.925 г соответственно.

1. Определите соединения **А** и **В**. Ответы подтвердите необходимыми расчетами.

2. Приведите уравнения химических реакций.

3. Какую среду (кислотную, нейтральную или щелочную) имеет полученный раствор.

Ответ обоснуйте.

#### Решение

1. При взаимодействии соли **В** с гидроксидами кальция и магния образуются соединения, которые в общем виде можно записать  $\text{Ca}(\text{An})_x$  и  $\text{Ba}(\text{An})_x$ .

$$m(\text{Ca}(\text{An})_x) = n(\text{Ca}(\text{An})_x) \cdot M(\text{Ca}(\text{An})_x) = n(\text{Ca}(\text{An})_x) \cdot [M(\text{Ca}) + x \cdot M(\text{An})] = \\ = n(\text{Ca}(\text{An})_x) \cdot [40 + x \cdot M(\text{An})] = 2.500;$$

$$m(\text{Ba}(\text{An})_x) = n(\text{Ba}(\text{An})_x) \cdot M(\text{Ba}(\text{An})_x) = n(\text{Ba}(\text{An})_x) \cdot [M(\text{Ba}) + x \cdot M(\text{An})] = \\ = n(\text{Ba}(\text{An})_x) \cdot [137 + x \cdot M(\text{An})] = 4.925.$$

$n(\text{Ca}(\text{An})_x) = n(\text{Ba}(\text{An})_x)$  – так как гидроксиды были в избытке и количество образовавшегося осадка определялось количеством **В**.

$$[137 + x \cdot M(\text{An})] / [40 + x \cdot M(\text{An})] = 4.925 / 2.500 = 1.97;$$

Отсюда  $x \cdot M(\text{An}) = 60$  г/моль, для  $x = 1$  получаем  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Количество карбонатов в одной пробирке равно  $2.500 / 100 = 0.025$  моль, а в исходном растворе в два раза больше, то есть 0.05 моль.

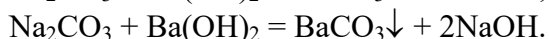
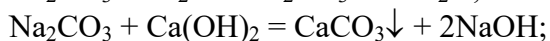
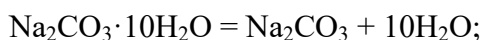
$$m(\text{В}) = 14.3 \cdot 0.3706 = 5.3 \text{ г.}$$

$M(\text{В}) = 5.3 / 0.05 = 106$  г/моль. Вещество **В** – это карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Поскольку при разложении соединения **А** образовался только раствор соли **В**, то **А** – кристаллогидрат состава  $\text{В} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

$$n = [(100 - 37.06) / 18] / [37.06 / 106] = 10, \text{ тогда } \text{А} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

2.



3. Водный раствор имеет щелочную среду в результате реакции гидролиза:

