**БИБН 2021-22**

1. **«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»**

**ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР**

**(13 февраля 2022 года)**

**11 класс**

**Задача 11-1**

Аскорбиновая кислота − это органическое соединение с формулой C6H8O6, она необходима для нормальной жизнедеятельности человека. В химических реакциях ее можно окислить до дегидроаскорбиновой кислоты.

*.*

Для определения содержания аскорбиновой кислоты две таблетки препарата «Витамин С» измельчили и растворили в воде. После отделения вспомогательных веществ раствор количественно перенесли в мерную колбу и довели его объем водой до 100 мл. Для определения аскорбиновой кислоты к 10 мл полученного раствора добавили 5 мл раствора серной кислоты (2 моль/л), 20 мл раствора йода с концентрацией 0.05 моль/л и оставили для полного протекания реакции на 5 минут. На связывание избытка йода потребовалось 9.0 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0.1 моль/л.

1. Напишите уравнения протекающих реакций, если известно, что одним из продуктов реакции является тетратионат натрия.

2. Вычислите массу аскорбиновой кислоты, содержащейся в одной таблетке «Витамина С».

3. Среднесуточная потребность в аскорбиновой кислоте составляет 75 мг. Мандарины содержат 22 мг аскорбиновой кислоты на каждые 100 г, массовая доля их несъедобной части составляет 26%. Какую массу мандаринов надо съесть человеку, чтобы удовлетворить суточную потребность в витамине С?

**Решение**

1.

C6H8O6 + I2 → 2HI + C6H6O6;

I2 + 2Na2S2O3 → 2NaI + Na2S4O6.

2. К 10 мл раствора аскорбиновой кислоты прибавили 0.05 моль/л⋅0.02 л = 0.001 моль йода I2. С тиосульфатом натрия прореагировало (0.1 моль/л⋅0.009 л)/2 = 0.00045 моль йода. Следовательно, на взаимодействие с аскорбиновой кислотой потребовалось
0.001-0.00045 = 0.00055 моль йода. Такое же количество аскорбиновой содержалось в 10 мл раствора, а в 100 мл содержалось 0.00055⋅10 = 0.0055 моль аскорбиновой кислоты массой 0.0055 моль ⋅ 176 г/моль = 0.968 г. В одной таблетке содержится 0.968/2 = 0.484 г или 484 мг аскорбиновой кислоты.

3. Для удовлетворения суточной дозы витамина С необходимо съесть .

**Разбалловка:**

За написание уравнений реакций (по 5 б) 10 б

За расчет массы аскорбиновой кислоты в одной таблетке 10 б

За расчет массы мандаринов 5 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 11-2**

Три бинарных соединения **X**, **Y** и **Z** содержат один и тот же химический элемент. Массовая доля этого элемента во всех соединениях одинакова и равна 12.5%. Соединение **X** является твердым и при нагревании разлагается. Соединение **Y** представляет собой жидкость с температурой кипения 114°С. Соединение **Z** – бесцветный газ, который проявляет сильные восстановительные свойства и при окислении кислородом образует распространенное твердое вещество. Плотность газообразной смеси соединений **Y** и **Z** не зависит от отношения их парциальных давлений.

1. Определите соединения **X**-**Z**. Ответ поясните и подтвердите соответствующими расчетами.

2. Напишите для каждого из соединений **X**-**Z** по два уравнения реакции, которые характеризуют их химические свойства.

3. Предложите по одному способу получения соединений **X**-**Z**.

При решении молярные массы атомов элементов округляйте до целых чисел.

**Решение**

1. Легко догадаться, что элементом, общим для всех трех соединений, является водород, поскольку в соединениях на него приходится всего 12.5% массы. Установим природу второго элемента Э в каждом из соединений. В зависимости от его валентности *n* элементарную формулу соединения можно представить в виде ЭH*n*. С учетом этого можно записать:

Отсюда *n* = 1, M(Э) = 7 Э − Li(I) формульная единица LiH

 *n* = 2, M(Э) = 14 Э − N(II) формульная единица NH2

 *n* = 3, M(Э) = 21 Э − нет

 *n* = 4, M(Э) = 28 Э − Si(IV) формульная единица SiH4

 *n* = 5, M(Э) = 35 Э − нет

 *n* = 6, M(Э) = 42 Э − нет

 *n* = 7, M(Э) = 49 Э − нет

Соединение **X** – это гидрид лития LiH, так как только оно является твердым.

Плотность смеси газов **Y** и **Z** не зависит от отношения их парциальных давлений. Это означает, что их молярные массы одинаковы. Тогда **Y** – N2H4, **Z** − SiH4 (при окислении образует SiO2).

2.

LiH + HOH = LiOH + H2;

2LiH + O2 = 2LiOH;

SiH4 + 2H2O = SiO2 + 4H2;

SiH4 + 2O2 = SiO2 + 2H2O;

N2H4 = N2+2H2 (Pt, *t*°) или 3N2H4 = 4NН3 + N2 (*t*°);

N2H4 + HCl = N2H5Cl.

3.

2Li + H2 = 2LiH;

Mg2Si + 4HCl = SiH4 + 2MgCl2;

2NH3 + H2O2 = N2H4+ 2H2O.

**Разбалловка:**

За установление формул соединений по 2 балла 6 б

За объяснение 1 б

За уравнения реакций по 2 б 18 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 11-3**

Вещество **А** сгорает с образованием только воды и СО2. Массовые доли углерода и водорода в нем отличаются ровно на порядок. Вещество **А** восстанавливается избытком водорода (Pt, *t**°*) до продукта С5Н12О2; избытком литийалюминийгидрида (с последующим гидролизом разбавленной HCl) до С5Н10О2; избытком натрийборгидрида (с последующим гидролизом разбавленной HCl) до С5Н8О2. Вещество **А** легко (20-50*°*С) окисляется перманганатом калия в нейтральной среде; аммиачным раствором оксида серебра. Озонолиз вещества **А** с последующим гидролизом приводит к двум органическим продуктам, один из которых метаналь. Длительное нагревание жидкого **А** в присутствии малых количеств (0.5%) пероксида водорода приводит к твердому прозрачному продукту. Напишите уравнения указанных реакций и структурные формулы исходного **А** и всех органических продуктов. Учтите, что все кратные связи в молекуле **А** образуют единую цепь π-π сопряжения.

**Решение**

По результатам 3 реакций восстановления можно сделать вывод, что молекула А включает 5 атомов углерода, 2 атома кислорода и водород. Моль вещества А содержит 60 г углерода, значит водорода в 10 раз меньше, то есть 6 г. Формула А – С5Н6О2. Описанные свойства свидетельствуют о наличии альдегидной, кетонной и алкеновой групп, объединенных единой цепью π-π cопряжения. Озонолиз дает метаналь, значит имеется концевая алкеновая группа Н2С=С<.

Структурная формула вещества А: СН3С(О)-С(=СН2)-С(О)Н (2-ацетилпропеналь).

Водород (Pt, *t°*) гидрирует все кратные связи (алкеновую, альдегидную, кетонную):

СН3С(О)-С(=СН2)-С(О)Н + 3Н2 → СН3СН(ОН)-СН(СН3)-СН2ОН.

Натрийборгидрид гидрирует альдегидную, не затрагивая кетонную и алкеновую группы:

4RC(O)H + Na[BH4] → [(RCH2O)4B]-Na+;

[(RCH2O)4B]-Na+ + 3Н2О + HCl → 4RCH2OH + NaCl + H3BO3;

где R = С(СН2)-C(O)-СН3.

Литийалюминийгидрид гидрирует альдегидную и кетонную группу, не затрагивая алкеновую:

2RC(O)H + 2 R’R’’С=О + Li[AlH4] → [(RCH2O)2(R’R’’СHO)2Al]-Li+

[(RCH2O)2(R’R’’СHO)2Al]-Li+ + 4HCl → 2RCH2OH + 2R’R’’СHOH + LiCl + AlCl3

где RC(O)H и R’R’’С=О − альдегидная и кетонная группы в составе вещества А.

Перманганат калия в мягких условиях (20-50*°*С) окисляет алкеновую и альдегидную группы:

3СН3С(О)-С(=СН2)-С(О)Н+4KMnO4+2H2O→3СН3С(О)-С(OH)(СН2OH)-СОOК+4MnO2+KОН

В реакцию серебряного зеркала (20-50*°*С) вступает только альдегидная группа:

СН3С(О)-С(=СН2)-С(О)Н + Ag2O → СН3С(О)-С(=СН2)-СOOH + 2Ag (NH4OH, *t*°)

Озонолиз расщепляет >C=C< группу, и по месту разрыва образуются две >C=O группы:

СН3С(О)-С(=СН2)-С(О)Н + O3 → [озонид] → СН3С(О)-С(=О)-С(О)Н + Н2С=О

Пероксид водорода – радикальный инициатор полимеризации мономера А с образованием твердого полимера.

nН2С=СR’R’’ → (-Н2С-СR’R’’-)n где R’ = C(O)Н; R’’ = С(О)СН3 (инициатор Н2О2, *t*°)

Другие варианты изомеров С5Н6О2, содержащих >С=С<, C(O)H, >C=O, не подходят по условиям задачи: СН3СН=СНС(О)С(О)Н, СН2=СНС(О)СН2С(О)Н, СН2=СНСН2С(О)С(О)Н, СН3С(О)-СН=СН-С(О)Н.

**Разбалловка**

За вывод брутто-формулы вещества А С5Н6О2 2б

За структурную формулу вещества А СН3С(О)-С(=СН2)-С(О)Н 2б

За ур. 7 реакций с верными структурными формулами А и продуктов по 3б 21б

**Итого 25 баллов**

**Задача 11-4**

Смесь бутадиена-1,3 с водородом (75% водорода по объему) нагрели над некоторым катализатором в замкнутом сосуде. При этом 28.571% бутадиена осталось непрореагировавшим. Объем смеси уменьшился на 28.571% (при той же температуре). Определить состав конечной смеси в мольных процентах.

**Решение**

Поскольку катализатор гидрирования не указан, предположим 3 возможных варианта.

Вариант №1. Бутадиен гидрируется сразу до бутана.

 2H2 + C4H6 → C4H10

Было: 0.75 0.25 0

Прореагировало: 2х х -

Выделилось: - - х

Стало: 0.75-2х 0.25-х х

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): 1-2х моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: 0.71429=1-2х, отсюда: 0.28571=2х, х=0.14286

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет 0.28571⋅0.25=0.071428 моль.

Получаем уравнение №2: 0.071428=0.25-х отсюда: х=0.178572, это противоречит решению уравнения №1. Следовательно, вариант №1 ошибочный.

Вариант №2. Бутадиен гидрируется лишь до бутенов.

 H2 + C4H6 → C4H8

Было: 0.75 0.25 0

Прореагировало: х х -

Выделилось: - - х

Стало: 0.75-х 0.25-х х

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): 1-х моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: 0.71429=1-х, отсюда: х=0.28571

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет 0.28571⋅0.25=0.071428 моль.

Получаем уравнение №2: 0.071428=0.25-х отсюда: х=0.178572, это противоречит решению уравнения №1. Следовательно, вариант №2 тоже ошибочный.

Вариант №3. Бутадиен гидрируется до смеси бутана и бутенов (бутен-1 или цис-бутен-2 или транс-бутен-2).

2H2 + C4H6 → C4H10 и H2 + C4H6 → C4H8 Представим их одной схемой:

 H2 + C4H6 → C4H8 + C4H10

Было: 0.75 0.25 0 0

Прореагировало: х+2у х+у - -

Выделилось: - - х у

Стало: 0.75-х-2у 0.25-х-у х у

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): 1-х-2у моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: 0.71429=1-х-2у или: **0.28571=х+2у**

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет 0.28571⋅0.25=0.071428 моль.

Получаем уравнение №2: 0.071428=0.25-х-у или: **0.178572=х+у**

Решаем систему полученных двух уравнений и находим неизвестные х и у:

у=0.28571-0.178572=0.107138 х=0.178572-0.107138=0.071434

Общее количество продуктов равно: 1-х-2у=1-0.071434-0.21428=0.71429 моль

Состав конечной смеси:

n(Н2) =0.75-х-2у= 0.75-0.071434-0.21428= 0.46429 моль. χ(Н2) = 0.46429/0.71429= 0.65 (65%).

n(бутана)=0.10714 моль. χ(бутана)= 0.10714/0.71429= 0.15 (15%).

n(смеси бутенов)=0.071434 моль. Мольная доля χ(С4Н8) = 0.071434/0.71429= 0.1 (10%).

n(С4Н6) = 0.071428 моль. χ(С4Н6) = 0.071428/0.71429= 0.1 (10%).

Ответ: В состав продуктов входят водород (65%), бутан (15%), смесь бутенов (10%) и бутадиен (10%). Всего 100%. Возможные изомеры бутена: бутен-1 или цис-бутен-2 или транс-бутен-2.

**Разбалловка**

За 2 уравнения гидрирования С4Н6 до С4Н8 и С4Н10 по 2б 4 б

За определение Н2 65%), С4Н10 (15%), С4Н8 (10%), С4Н6 (10%) по 4 б 16 б

За анализ возможности гидрирования только до С4Н10, только до С4Н8 по 2 б 4 б

За указание возможных изомеров бутена 1 б

**Итого 25 баллов**

**БИБН 2021-22**

1. **«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»**

**ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР**

**(13 ФЕВРАЛЯ 2022 года)**

**10 класс**

**Задача 10-1**

Вещество **A** является кислотой и представляет собой легкорастворимые бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Эту кислоту можно получить действием хлора на суспензию йода в воде при нагревании (способ 1) или взаимодействием йода с горячей концентрированной азотной кислотой (способ 2). При нагревании **A** до 250°С образуется белый кристаллический порошок соответствующего ангидрида кислоты **A**.

1. О каком веществе идет речь? Поясните свой ответ.

2. Запишите уравнения протекающих реакций.

3. Рассчитайте объем хлора (давление 101325 Па, температура 305 К), необходимого для получения 5.00 г вещества **A** первым способом. Выход реакции составляет 87%, йод находится в избытке.

4. Какая масса йода необходима для получения 7.00 г ангидрида кислоты **A**, если кислоту получают вторым способом? Выход реакции на стадии получения кислоты составляет 84%, на стадии синтеза ангидрида – 80%.

**Решение**

1. Исходя из условия задачи, можно сделать вывод, что речь идет о кислотах с общей формулой HIOx. Из таких кислот известны HIO, HIO3 и HIO4. HIO не подходит, поскольку существует только в растворах. HIO4 можно выделить из раствора в виде бесцветных кристаллов HIO4·2H2O, но подходящий ангидрид неизвестен. Следовательно, А – HIO3, а ангидрид – I2O5.

2.

I2 + 5Cl2 + 6H2O = 2HIO3 + 10HCl;

I2 + 10HNO3 = 2HIO3 + 10NO2 + 4H2O;

2HIO3 = I2O5 + H2O.

3.

; ;

;

4.

; ;

; ;

; .

**Разбалловка:**

За установление вещества А 6 б

За написание уравнений реакций по 3 б 9 б

За расчет объема хлора 5 б

За расчет массы йода 5 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 10-2**

Титриметрия – это классический метод анализа, широко используемый в химии. В этом методе к известному объему анализируемого раствора небольшими порциями приливают раствор реагента известной концентрации, то есть титруют. Процесс титрования заканчивают в тот момент, когда количество прилитого реагента становится эквивалентным количеству определяемого вещества. Этот момент называют точкой эквивалентности и фиксируют с помощью специально подобранного индикатора. Индикатор подбирают таким образом, чтобы он изменял свою окраску при кислотности, соответствующей кислотности раствора в точке эквивалентности. Наиболее распространенными индикаторами в кислотно-основном титровании являются фенолфталеин, который изменяет свою окраску в слабощелочной среде, и метиловый оранжевый, который изменяет окраску в слабокислой среде.

Анализируемая смесь содержит в своем составе ацетальдегид, этилацетат и некоторые другие вещества. Пробу этой смеси объемом 10.00 мл смешали с 20.00 мл 0.05 моль/л раствора щелочи и 60 мл водного раствора пероксида водорода (избыток), прокипятили в колбе с обратным холодильником в течение 30 минут и охладили. На титрование полученного раствора с фенолфталеином потребовалось 12.10 мл 0.05 моль/л раствора HCl. Вторую пробу исходной смеси объемом 50 мл подвергли реакции серебряного зеркала, масса полученного при этом осадка составила 221 мг.

1. Напишите уравнения протекающих реакций. Рассчитайте массовые доли ацетальдегида и этилацетата в пробе, если плотность анализируемой смеси 0.9 г/мл.

2. Какие вещества содержатся в растворе в момент окончания титрования? Как изменился бы состав раствора, если бы вместо фенолфталеина в качестве индикатора при титровании использовали метиловый оранжевый? Ответ поясните.

При расчете учтите, что другие вещества исходной смеси остаются химически инертными во всех изложенных экспериментах. Все изложенные в условии реакции протекают количественно (необратимо).

**Решение**

1. Уравнения реакций:

CH3COOC2H5 + NaOH = CH3COONa + C2H5OH (*t*°); (1)

CH3CHO + H2O2 = CH3COOH + H2O; (2)

2H2O2 = O2↑ + 2H2O (*t*°); (3)

CH3COOH + NaOH = CH3COONa + H2O; (4)

NaOH + HCl = NaCl + H2O; (5)

CH3CHO + Ag2O = 2Ag0↓ + CH3COOН (NH4OH, *t*°). (6)

Количество NaOH, добавленного к анализируемой пробе объемом 10 мл:

n(NaOH) = 20⋅10-3 л ⋅0.05 моль/л = 0.001 моль.

Количество NaOH, оттитрованного HCl:

n(NaOH) = n(HCl) = 12.1⋅10-3 л ⋅0.05 моль/л = 0.000605 моль.

Количество NaOH, прореагировавшего с CH3COOC2H5 и CH3COOH (CH3CHO) в пробе 10 мл:

n(NaOH) = 0.001 − 0.000605 = 0.000395 моль.

Общее количество ацетальдегида и этилацетата в пробе объемом 10 мл:

n(CH3COOC2H5) + n(CH3CHO) = 0.000395 моль.

Количество ацетальдегида в 50 мл смеси:

n(CH3CHO в 50 мл) = 0.5·n(Ag) = 0.5·0.221/107.9 = 0.001024 моль

Количество ацетальдегида в 10 мл смеси:

n(CH3CHO) = n(CH3CHO в 50 мл) /5 = 0.000205 моль.

Количество этилацетата в 10 мл смеси:

n(CH3COOC2H5) = 0.000395 − 0.000205 = 0.00019 моль.

Массы ацетальдегида и этилацетата в пробе объемом 10 мл:

m(CH3CHO) = 0.000205 моль ⋅ 44 г/моль = 0.00902 г;

m(CH3COOC2H5) = 0.00019 моль ⋅ 88 г/моль = 0.01672 г.

Масса 10 мл пробы:

m(пробы) = 10 мл ⋅ 0.9 г/мл = 9 г.

Массовые доли:

ω(CH3CHO) = 0.00902 г / 9 г = 0.001002 или ≈ 0.1%;

ω(CH3COOC2H5) = 0.01672 г / 9 г = 0.001858 или ≈ 0.19%.

2. В момент окончания титрования с фенолфталеином в растворе находятся следующие вещества:

CH3COONa + C2H5OH + H2O + NaCl – среда слабощелочная из-за гидролиза CH3COONa:

CH3COONa + H2O = CH3COOH + NaOH.

(*В растворе также присутствует небольшое количество продуктов гидролиза CH3COONa*).

Если титрование проводить с метиловым оранжевым, то после оттитровывания NaOH начнет титроваться CH3COONa:

CH3COONa + HCl = CH3COOН + NaCl − в точке эквивалентности среда слабокислая из-за присутствия CH3COOН (эта точка эквивалентности фиксируется метиловым оранжевым).

При титровании с метиловым оранжевым в момент окончания реакции в растворе будут следующие вещества:

CH3COOН + C2H5OH + H2O + NaCl.

**Разбалловка:**

За уравнения реакций (3) и (5) в п. 1 1 б⋅2= 2 б

За уравнения реакций (1), (2), (4) и (6) в п. 1 2 б⋅4= 8 б

За расчет массовой доли ацетальдегида и этилацетата 4 б⋅2 = 8 б

За указания состава раствора в момент окончания титрования с фенолфталеином 2 б

За указания состава раствора при использовании метилоранжа 2 б

За пояснение состава раствора при использовании разных индикаторов 3 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 10-3**

Кристаллогидрат некоторой соли с одной молекулой кристаллизационной воды содержит 39.51% кислорода по массе. Насыщенный водный раствор этой соли разделили на три части. Первую часть обработали концентрированным раствором щелочи и нагрели до кипения, выделившийся бесцветный газ изменил цвет водного раствора лакмуса на синий. При смешивании этого газа с газообразным HBr при комнатной температуре выпадает твердый продукт с массовыми долями водорода 5.36% и брома 71.43%.

Вторую часть обработали концентрированной соляной кислотой. Выделившийся бесцветный газ вызывает помутнение известковой воды; не горит; вызывает изменение окраски щелочного (КОН) раствора перманганата калия в зеленый цвет.

Третью часть выпарили и белый остаток прокалили при высокой температуре, после чего стакан оказался пустым.

Определите состав соли. Приведите краткие пояснения, напишите уравнения реакций.

**Решение**

Анализируемая соль – моногидрат сульфита метиламмония (СН3NH3)2SO3⋅Н2О.

При нагревании со щелочью выделяется газ метиламин, водный раствор которого аналогично NH3 имеет щелочную среду. При действии HBr дает соль бромид метиламмония СН3NH3+ Br-.

(СН3NH3)2SO3 + 2NaOH → 2СН3NH2↑ + 2H2O + Na2SO3; (1)

СН3NH2 + НBr → СН3NH3+ Br−. (2)

По массовой доле брома определяем молярную массу бромида: 80/0.7143 = 112 г/моль. По содержанию водорода определяем наличие 6 атомов Н в молекуле бромида:

112·0.0536 = 6.

Оставшаяся масса 112 – 80 − 6 = 26 г/моль приходится на атомы С и N.

При действии HCl выделяется бесцветный сернистый газ:

(СН3NH3)2SO3 + 2HCl → 2СН3NH3Cl + H2O + SO2↑; (3)

SO2 + Ca(OH)2 → CaSO3↓ + H2O (помутнение известковой воды); (4)

SO2 + 2KMnO4 + 4KOH → K2SO4 + 2K2MnO4 + 2H2O (зеленый рраствор). (5)

Нельзя предположить вместо сульфита карбонат, так как он бы при действии HCl выделил СО2, который не дал бы цветную реакцию с перманганатом.

Нельзя предположить место сульфита сульфид, так как он бы выделил H2S, который является горючим газом.

Нельзя предположить нитрит аммония NH4NO2, так как он бы дал смесь неокрашенного NO и окрашенного NO2.

Прокаливание твердого сульфита метиламмония приводит к разложению без остатка:

(СН3NH3)2SO3 → SO2↑ + H2O↑ + 2СН3NH2↑. (6)

Содержание кислорода подтверждает состав кристаллогидрата (СН3NH3)2SO3⋅Н2О:

ω(O) = 64/162 = 0.3951 (39.51%).

Гидросульфит метиламмония СН3NH3НSO3⋅Н2О, который дал бы те же самые качественные реакции, не подходит, так как у него была бы ω(O) = 64/131 = 0.4885 (48.85%).

**Разбалловка**

За определение формулы (СН3NH3)2SO3⋅Н2О 4 б

За определение сульфит аниона 3 б

За 2 уравнения реакций №4,5 по 3 б 6 б

За 4 уравнения реакций 1,2,3,6 по 3 б 12 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 10-4**

Смесь бутадиена-1,3 с водородом (75% водорода по объему) нагрели над некоторым катализатором в замкнутом сосуде. При этом 28.571% бутадиена осталось непрореагировавшим. Объем смеси уменьшился на 28.571% (при той же температуре). Определить состав конечной смеси в мольных процентах.

**Решение**

Поскольку катализатор гидрирования не указан, предположим 3 возможных варианта.

Вариант №1. Бутадиен гидрируется сразу до бутана.

 2H2 + C4H6 → C4H10

Было: 0.75 0.25 0

Прореагировало: 2х х -

Выделилось: - - х

Стало: 0.75-2х 0.25-х х

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): 1-2х моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: 0.71429=1-2х, отсюда: 0.28571=2х, х=0.14286

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет 0.28571⋅0.25=0.071428 моль.

Получаем уравнение №2: 0.071428=0.25-х отсюда: х=0.178572, это противоречит решению уравнения №1. Следовательно, вариант №1 ошибочный.

Вариант №2. Бутадиен гидрируется лишь до бутенов.

 H2 + C4H6 → C4H8

Было: 0.75 0.25 0

Прореагировало: х х -

Выделилось: - - х

Стало: 0.75-х 0.25-х х

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): 1-х моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: 0.71429=1-х, отсюда: х=0.28571

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет 0.28571⋅0.25=0.071428 моль.

Получаем уравнение №2: 0.071428=0.25-х отсюда: х=0.178572, это противоречит решению уравнения №1. Следовательно, вариант №2 тоже ошибочный.

Вариант №3. Бутадиен гидрируется до смеси бутана и бутенов (бутен-1 или цис-бутен-2 или транс-бутен-2).

2H2 + C4H6 → C4H10 и H2 + C4H6 → C4H8 Представим их одной схемой:

 H2 + C4H6 → C4H8 + C4H10

Было: 0.75 0.25 0 0

Прореагировало: х+2у х+у - -

Выделилось: - - х у

Стало: 0.75-х-2у 0.25-х-у х у

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): 1-х-2у моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: 0.71429=1-х-2у или: **0.28571=х+2у**

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет 0.28571⋅0.25=0.071428 моль.

Получаем уравнение №2: 0.071428=0.25-х-у или: **0.178572=х+у**

Решаем систему полученных двух уравнений и находим неизвестные х и у:

у=0.28571-0.178572=0.107138 х=0.178572-0.107138=0.071434

Общее количество продуктов равно: 1-х-2у=1-0.071434-0.21428=0.71429 моль

Состав конечной смеси:

n(Н2) =0.75-х-2у= 0.75-0.071434-0.21428= 0.46429 моль. χ(Н2) = 0.46429/0.71429= 0.65 (65%).

n(бутана)=0.10714 моль. χ(бутана)= 0.10714/0.71429= 0.15 (15%).

n(смеси бутенов)=0.071434 моль. Мольная доля χ(С4Н8) = 0.071434/0.71429= 0.1 (10%).

n(С4Н6) = 0.071428 моль. χ(С4Н6) = 0.071428/0.71429= 0.1 (10%).

Ответ: В состав продуктов входят водород (65%), бутан (15%), смесь бутенов (10%) и бутадиен (10%). Возможные изомеры бутена: бутен-1 или цис-бутен-2 или транс-бутен-2.

**Разбалловка**

За 2 уравнения гидрирования С4Н6 до С4Н8 и С4Н10 по 2 б 4 б

За определение Н2 (65%), С4Н10 (15%), С4Н8 (10%), С4Н6 (10%) по 4 б 16 б

За анализ возможности гидрирования только до С4Н10, только до С4Н8 по 2 б 4 б

За указание возможных изомеров бутена 1 б

**Итого 25 баллов**

**БИБН 2021-22**

1. **«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»**

**ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР**

**(13 февраля 2022 года)**

**9 класс**

**Задача 9-1**

Живые организмы в течение длительной эволюции приспособились к различным условиям существования. Одним из самых интересных и наименее исследованных на данный момент остается водный мир. В воде присутствуют те же газы, что и в воздухе, но в другом соотношении. Растворимость газов в воде и их давление над раствором связаны между собой законом Генри: молярная концентрация растворенного газа прямо пропорциональна его парциальному давлению. Именно наличие растворенных газов в воде и позволяет существовать живым организмам в водной среде. Информация о растворимости основных компонентов воздуха в воде при парциальном давлении соответствующего газа 1 атм и температуре окружающей среды 0°С приведена ниже (указан объем газа в мл, который поглощается 1 л дистиллированной воды):

|  |  |
| --- | --- |
| Газ | Растворимость |
| Азот | 42 |
| Аргон | 102 |
| Углекислый газ | 1712 |
| Кислород | 53 |

1. Рассчитайте содержание углекислого газа в атмосфере (в мольных и массовых долях), если при нормальных условиях массовая доля растворенного углекислого газа составляет 0.0001%.

2. Предложите состав газовой смеси (в мольных долях), которая состоит из четырех основных компонентов воздуха, если при ее растворении в чистой воде образуется раствор, в котором массовые доли этих газов равны между собой.

Среднюю молярную массу воздуха считайте равной 29 г/моль.

**Решение**

1. Вычислим молярную концентрацию углекислого газа в насыщенном растворе.

*.*

Эта концентрация углекислого газа в растворе создается при его парциальном давлении 1 атм.

Молярная концентрация углекислого газа в рассматриваемом растворе:

.

Эта концентрация создается давлением

Мольная доля углекислого газа в атмосфере составляет:

.

Массовая доля углекислого газа в атмосфере составляет:

.

2. Вычислим молярную концентрацию каждого газа в насыщенном растворе.

;

;

;

*.*

Допустим, что в 1 л воды растворено по 0.001 г каждого газа. Найдем молярную концентрацию каждого газа в таком растворе.

;

;

;

.

Для создания такой концентрации газов необходимо следующее парциальное давление каждого газа:

;

;

;

;

*.*

Мольная доля каждого газа составляет:

;;

; *.*

**Разбалловка:**

За расчет мольной доли углекислого газа 6 б

За расчет массовой доли углекислого газа 7 б

За расчет мольных долей газов 3⋅4= 12 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 9-2**

В таблице приведена растворимость оксида бария в воде при разной температуре:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура, °С | 0 | 20 | 50 | 80 |
| Растворимость, г на 100 г воды | 1.5 | 3.84 | 11.75 | 90.8 |

При охлаждении насыщенного при 80°С раствора до более низкой температуры в осадок выпадает только продукт **Х** (массовые доли: ω(Ba) = 43.49%, ω(O) = 50.79%).

1. Установите формулу **Х**. Ответ подтвердите соответствующими расчетами.

2. Вычислитн растворимость Ba(OH)2 и **Х** в г на 100 г воды при 0°С, 20°С, 50°С, 80°С.

3. Какая масса **Х** образуется при охлаждении 100 г насыщенного раствора Ba(OH)2 от 70°С до 10°С?

При расчете примите, что температурная зависимость растворимости Ba(OH)2 от 0°С до 30°С и от 50°С до 90°С является линейной.

**Решение**

1.

*.*

BaO10H18 или Ba(OH)2⋅8H2O

2. При растворении оксида бария в воде образуется гидроксид: BaO + H2O = Ba(OH)2, поэтому часть воды переходит в состав гидроксида бария.

Рассмотрим пример расчета для температуры 20°С.

;

;;

;

;

 *–* растворимость Ва(ОН)2 в 100 г воды.

Для Ba(OH)2⋅8H2O:

;;

;

;

 *–* растворимость Ba(OH)2⋅8H2O в 100 г воды.

В целом расчет можно проводить по следующей общей формуле:

 – растворимость Ba(OH)2 в 100 г Н2О;

 – растворимость Ba(OH)2⋅8H2O в 100 г Н2О.

Результаты:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура, °С | 0 | 20 | 50 | 80 |
| Растворимость Ba(OH)2, г на 100 г воды | 1.68 | 4.31 | 13.32 | 113.62 |
| Растворимость Ba(OH)2⋅8H2O, г на 100 г воды | 3.14 | 8.24 | 27.63 | > 200, нельзя точно установить |

3. Воспользуемся линейностью зависимости растворимости Ba(OH)2 от 0°С до 30°С и от 50°С до 90°С:

S(10°С) = (1.68 + 4.31) / 2 = 3.0 г / 100 г воды; ω(10°С) = 3/103 = 0.0291;

S(70°С) = 113.62 − (113.62 – 13.32) / 3 = 80.2 г / 100 г воды; ω(70°С) = 80.2/180.2 = 0.445.

Массовая доля Ba(OH)2 в Ba(OH)2⋅8H2O:

.

Для 100 г исходного раствора составим выражение для массовой доли Ba(OH)2:

 ;

m(Ba(OH)2⋅8H2O) = 80.93 г.

**Разбалловка:**

За установление формулы Х 7 б

За расчет растворимости Ba(OH)2 и Ba(OH)2⋅8H2O

(по 1 б для каждого соединения для каждой температуры) 8 б

За расчет массы выпавшего осадка 10 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 9-3**

Некоторая соль содержит 41.38% кислорода по массе. Насыщенный водный раствор этой соли разделили на три части. Первую часть обработали концентрированным раствором щелочи и нагрели до кипения, выделившийся бесцветный газ изменил цвет водного раствора лакмуса на синий.

Вторую часть обработали концентрированной соляной кислотой. Выделившийся бесцветный газ вызывает помутнение известковой воды; не горит; вызывает изменение фиолетовой окраски щелочного (КОН) раствора перманганата калия в зеленый цвет.

Третью часть выпарили и белый остаток прокалили при высокой температуре, после чего стакан оказался пустым.

Определите состав соли. Приведите краткие пояснения, напишите уравнения реакций.

**Решение**

Анализируемая соль – сульфит аммония (NH4)2SO3.

При нагревании со щелочью выделяется аммиак, водный раствор которого имеет щелочную среду и изменяет цвет лакмуса на синий.

(NH4)2SO3 + 2NaOH → 2NH3↑ + 2H2O + Na2SO3;

NH3 + H2O ↔ NH4+ + OH−.

При действии HCl выделяется бесцветный сернистый газ:

(NH4)2SO3 + 2HCl → 2NH4Cl + 2H2O + SO2↑;

SO2 + Ca(OH)2 → CaSO3↓ + H2O (помутнение известковой воды);

SO2 + 2KMnO4 + 4KOH → K2SO4 + 2K2MnO4 + 2H2O (зеленый р-р).

Нельзя было предположить карбонат аммония (NH4)2СO3, но он бы выделил СО2, который не дал бы цветную реакцию с перманганатом.

Нельзя было предположить сульфид аммония (NH4)2S, но он бы выделил H2S, который является горючим газом.

Нельзя было предположить нитрит аммония NH4NO2, он бы дал смесь неокрашенного NO и окрашенного NO2.

Нагревание твердого сульфита аммония приводит к возгонке, либо к разложению без остатка:

(NH4)2SO3 → SO2↑ + H2O↑ + 2NH3↑.

Содержание кислорода подтверждает состав (NH4)2SO3:

ω(O) = 48/116 = 0.4138 (41.38%).

Гидросульфит аммония NH4НSO3, который дал бы те же самые качественный реакции, не подходит, так как у него ω(O) = 48/99 = 0.4848 (48.48%).

**Разбалловка**

За определение формулы (NH4)2SO3 5б

За 5 уравнений реакций по 4б 20б

**Итого 25 баллов**

**Задача 9-4**

Стальной замкнутый сосуд объемом 134.4 л разделен пополам непроницаемой перегородкой. В первом отсеке находится смесь гелия и фтороводорода с равными массовыми долями. Во втором – смесь гелия и фосфина с равными мольными долями. Условия в сосуде нормальные. Не открывая сосуд, открыли перегородку и дождались прекращения выпадения осадка. Какие вещества, в каком агрегатном состоянии, в каком количестве будут находиться в конечном состоянии в сосуде? Какое давление стало в сосуде, если температура сохранилась?

**Решение**

Определим количественный состав газов в первом отсеке.

V1 = 67.2 л, значит n(He) + n(HF) = 67.2/22.4 = 3 моль. Пусть m(He) = m(HF) = х (г).

Тогда х/4 + х/20 = 3. Отсюда х=10. n(He) = 2.5 моль, n(HF) = 0.5 моль.

Определим количественный состав газов во втором отсеке.

V2=67.2 л, значит n(He) = n(РH3) = 1.5 моль.

Фосфин, являясь основанием подобно аммиаку, реагирует с HF с образованием твердого фторида фосфония РH4F:

РH3 + HF → РH4F.

HF в недостатке, прореагирует полностью. Фосфин − в избытке.

Состав конечной смеси:

РH3 газ, n(РH3) = 1.5-0.5 = 1 моль.

He газ, n(He) = 2.5+1.5 = 4 моль.

РH4F твердый n(РH4F) = 0.5 моль.

Давление снизится, так как в замкнутом сосуде при постоянных температуре и объеме снижение количества газообразных веществ (было 6 моль, стало 5 моль) приведет к снижению давления. Р = 5/6 = 0.833 атм (84383 Па).

**Разбалловка**

За уравнение 5 б

За указание на твердый продукт РH4F (0.5 моль) 5 б

За указание на газы (1 моль РH3 и 4 моль Не) по 5б 10 б

За расчет Р = 0.833 атм (84383 Па) 5 б

**Итого 25 баллов**

**БИБН 2021-22**

1. **«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»**

**ОЧНЫЙ ОТБОРОЧНЫЙ ТУР**

**(13 февраля 2022 года)**

**8 класс**

**Задача 8-1**

Распространенный в природе оксид неметалла **А** имеет огромное практическое значение и широко используется в хозяйстве. Юный химик проанализировал оксид **А** и установил, что массовая доля **А** в этом оксиде составляет 46±2%. Известно, что указанный оксид не реагирует с водой, а элемент **А** находится в 14-й группе Периодической системы элементов.

1. Установите формулу оксида. Ответ подтвердите соответствующими расчетами.

2. Напишите по одному уравнению реакции этого оксида с металлом, неметаллом, кислотой и солью. Укажите, где используются эти реакции.

**Решение**

1. Формулу оксида неметалла в общем виде можно записать как А2Оn или AО0.5*n*, где *n* – валентность неметалла. Установим формулу оксида А.

.

Отсюда:

.

Для n = 4 получаем M(A) = 27.3. С учетом погрешности анализа можно записать, что молярная масса А должна находиться в интервале (27.3 ± 1.2) г/моль или от 26.1 до 28.5 г/моль. Этим условиям соответствует кремний (28.1 г/моль). Формула оксида SiO2.

2. Возможные реакции:

2Mg + SiO2 = 2MgO + Si (получение кремния);

2C + SiO2 = 2CO + Si или 3C + SiO2 = 2CO + SiC (получение карборунда);

4HF + SiO2 = 2H2O + SiF4 (травление стекла);

CaCO3 + SiO2 = СaSiO3 + CO2 (производство стекла).

**Разбалловка:**

За установление формулы оксида (из них 5 б за расчеты) 9 б

За уравнения реакций по 3 б 12 б

За применение реакций по 1 б 4 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 8-2**

В таблице приведена растворимость оксида бария в воде при разной температуре:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Температура, °С | 20 | 50 |
| Растворимость, г на 100 г воды | 3.84 | 11.75 |

При охлаждении насыщенного при 50°С раствора до температуры 20°С в осадок выпадает только продукт **Х** (массовая доля ω(Ba) = 43.49%, ω(O) = 50.79%).

1. Установите формулу **Х**. Ответ подтвердите расчетами.

2. Рассчитайте растворимость Ba(OH)2 и **Х** при 20°С и 50°С.

3. Какая масса **Х** образуется при охлаждении 100 г насыщенного раствора Ba(OH)2 от 50°С до 20°С?

**Решение**

1.

*.*

BaO10H18 или Ba(OH)2⋅8H2O.

2. При растворении оксида бария в воде образуется гидроксид: BaO + H2O = Ba(OH)2, поэтому часть воды переходит в состав гидроксида бария.

Рассмотрим пример расчета для температуры 20°С.

;

;;

;

;

 *–* растворимость Ва(ОН)2 в 100 г воды.

Для Ba(OH)2⋅8H2O:

;;

;

;

 *–* растворимость Ba(OH)2⋅8H2O в 100 г воды.

В целом расчет можно проводить по следующей общей формуле:

 – растворимость Ba(OH)2 в 100 г Н2О;

 – растворимость Ba(OH)2⋅8H2O в 100 г Н2О.

Результаты:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Температура, °С | 20 | 50 |
| Растворимость Ba(OH)2, г на 100 г воды | 4.31 | 13.32 |
| Растворимость Ba(OH)2⋅8H2O, г на 100 г воды | 8.24 | 27.63 |

3.

ω(20°С) = 4.31/104.31 = 0.0413;

ω(50°С) = 13.32/113.32 = 0.1175.

Для 100 г исходного раствора составим выражение для массовой доли Ba(OH)2:

 ;

m(Ba(OH)2⋅8H2O) = 15.19 г.

**Разбалловка:**

За установление формулы Х 7 б

За расчет растворимости Ba(OH)2 и Ba(OH)2⋅8H2O (по 2 б) 8 б

За расчет массы выпавшего осадка 10 б

**Итого 25 баллов**

**Задача 8-3**

Некоторая соль серосодержащей кислоты содержит 41.38% кислорода по массе. Насыщенный водный раствор этой соли разделили на три части. Первую часть обработали концентрированным раствором щелочи и нагрели до кипения, выделившийся бесцветный газ изменил цвет водного раствора лакмуса на синий.

Вторую часть обработали концентрированной соляной кислотой. Выделившийся бесцветный газ вызывает помутнение известковой воды; не горит; вызывает обесцвечивание фиолетовой окраски подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия.

Третью часть выпарили и белый остаток прокалили при 200°С, после чего стакан оказался пустым. Определите состав соли.

Приведите краткие пояснения, напишите уравнения реакций.

**Решение**

Анализируемая соль – сульфит аммония (NH4)2SO3.

При нагревании со щелочью выделяется аммиак, водный раствор которого имеет щелочную среду и изменяет цвет лакмуса на синий.

(NH4)2SO3 + 2NaOH → 2NH3↑ + 2H2O + Na2SO3;

NH3 + H2O ↔ NH4+ + OH−.

При действии HCl выделяется бесцветный сернистый газ:

(NH4)2SO3 + 2HCl → 2NH4Cl + 2H2O + SO2↑;

SO2 + Ca(OH)2 → CaSO3↓ + H2O (помутнение известковой воды);

5SO2 + 2KMnO4 + 2H2O → K2SO4 + 2MnSO4 + 2H2SO4.

Нельзя было предположить карбонат аммония (NH4)2СO3, так как он бы выделил СО2, который не дал бы цветную реакцию с перманганатом.

Нельзя предположить сульфид аммония (NH4)2S, так как он бы выделил H2S, который является горючим газом.

Нельзя предположить нитрит аммония NH4NO2, так как он бы дал cмесь неокрашенного NO и окрашенного NO2.

Нагревание твердого сульфита аммония приводит к разложению без остатка:

(NH4)2SO3 → SO2↑ + H2O↑ + 2NH3↑.

Содержание кислорода подтверждает состав (NH4)2SO3:

ω(O) = 48/116 = 0.4138 (41.38%).

Гидросульфит аммония NH4НSO3, который дал бы те же самые качественный реакции, не подходит, так как у него ω(O) = 48/99 = 0.4848 (48.48%).

**Разбалловка**

За определение формулы (NH4)2SO3 5б

За 5 уравнений реакций по 4б 20б

**Итого 25 баллов**

**Задача 8-4**

Стальной замкнутый сосуд объемом 134.4 л разделен пополам непроницаемой перегородкой. В первом отсеке находится смесь гелия и фтороводорода с равными массовыми долями. Во втором – смесь гелия и аммиака с равными мольными долями. Условия в сосуде нормальные. Не открывая сосуд, открыли перегородку и дождались прекращения всех изменений. Какие вещества, в каком агрегатном состоянии, в каком количестве будут находиться в конечном состоянии в сосуде? Если температура сохранилась, то давление останется неизменным, или понизится, или повысится? Почему?

**Решение**

Определим количественный состав газов в первом отсеке.

V1 = 67.2 л, значит n(He) + n(HF) = 67.2/22.4 = 3 моль. Пусть m(He) = m(HF) = х (г).

Тогда х/4 + х/20 = 3. Отсюда х=10. n(He) = 2.5 моль, n(HF) = 0.5 моль.

Определим количественный состав газов во втором отсеке.

V2=67.2л, значит n(He) = n(NH3) = 1.5 моль.

Аммиак реагирует с HF с образованием твердого фторида аммония NH4F:

NH3 + HF → NH4F

HF в недостатке, прореагирует полностью. Аммиак в избытке.

Состав конечной смеси:

NH3 газ, n(NH3) = 1.5-0.5 = 1 моль.

He газ, n(He) = 2.5+1.5 = 4 моль.

NH4F твердый n(NH4F) = 0.5 моль.

Давление снизится, так как в замкнутом сосуде при постоянных температуре и объеме снижение количества газообразных веществ (было 6 моль, стало 5 моль) приведет к снижению давления.

**Разбалловка**

За уравнение 5 б

За указание на твердый продукт NH4F (0.5 моль) 5 б

За указание на газы (1 моль NH3 и 4 моль Не) по 5б 10 б

За указание на снижение Р и причину – уменьшение n газов 5 б

**Итого 25 баллов**