БИБН 2022-23

«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ» ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР

(5 февраля 2023 года)

11 класс

Задача 11-1

В 1990 г. известный органик синтетик Элайас Кори (США) получил Нобелевскую премию по химии за разработку ретросинтетического анализа. Это такой подход к планированию органического синтеза, когда целевое сложное вещество постадийно «превращается» в более простые предшественники. Например, 3-стадийный метод получения нитробензола из этилена может быть представлен как привычной цепочкой органического синтеза:

$$= \rightarrow = \rightarrow \bigcirc \longrightarrow \bigcirc \bigcirc$$

так и цепочкой ретросинтетического анализа:

Расшифруйте схему ретросинтетического анализа для получения 1,1,7,7-тетра(аминокарбонил)гептан-4-имина А ($C_{11}H_{19}N_5O_4$) в 2 стадии из исходных С и D через промежуточный продукт В ($C_{15}H_{22}O_9$):

$$A \implies B \implies C+2D$$

Определите структурные формулы A, B, C, D. Превращение B в A происходит при нагревании с аммиаком под давлением.

Одно из исходных веществ (С или D) имеет формулу $C_5H_8O_4$ и способно гидролизоваться горячим водным раствором NaOH с выделением 2 моль метанола. Другое исходное вещество содержит все атомы углерода в sp^2 -гибридном состоянии, не реагирует с реактивом Толленса [Ag(NH₃)₂]OH, но может присоединить до 2 моль брома при обработке бромной водой. При полном сгорании 10.25 г этого вещества выделяются только 6.75 г воды и 27.5 г CO_2 . Если 1 моль паров этого вещества разбавить в 2 раза водородом, то полученная смесь будет иметь плотность по водороду 21.

Взаимодействие соединений С и D представляет широко распространенную реакцию Михаэля (нуклеофильное присоединение CH-реагента, активированного имеющимися в молекуле рядом с C-H связью одной или несколькими электроноакцепторными группами, к α,β -непредельному карбонильному соединению в присутствии основания в качестве катализатора):

где EWG – электроноакцепторная группа, base – основание.

Напишите уравнения для каждой стадии получения вещества А и для указанных выше

реакций с участием водной щелочи и брома.

Решение

Вещество D $(C_5H_8O_4)$ — диметилмалонат — диметиловый эфир пропандиовой кислоты, это активированный двумя электроноакцепторными сложноэфирными группами CH-реагент реакции Михаэля.

$$CH_3O-C(O)-CH_2-C(O)-OCH_3 + 2NaOH \rightarrow NaO-C(O)-CH_2-C(O)-ONa + 2CH_3OH$$
 (1)

Определим формулу соединения С по результатам сгорания 10.25 г его:

 $C_xH_vO_z + O_2 \rightarrow xCO_2 + 0.5yH_2O$

$$n(CO_2) = 27.5/44 = 0.625$$
 моль. $m(C) = 0.625 \cdot 12 = 7.5$ г.

$$n(H_2O) = 6.75/18 = 0.375$$
 моль. $m(H) = 0.375 \cdot 2 = 0.75$ г.

m(C)+m(H)=7.5+0.75=8.25. Это меньше, чем 10.25 г. Значит, вещество содержит еще кислород. m(O)=10.25-8.25=2 г. n(O)=2/16=0.125 моль.

n(C):n(H):n(O)=0.625:0.375:0.125=5:6:1. Простейшая формула вещества $C-C_5H_6O$.

Определим молярную массу вещества C. Если пары его разбавить в 2 раза водородом, то $\phi(\text{вещества }C) = \phi(H_2) = 0.5$ $M(\text{смеси}) = 21 \cdot 2 = 42 \text{ г/моль}.$

 $0.5M(\text{вещества C}) + 0.5M(H_2) = 42$

0.5M + 1 = 42

М=82. Значит простейшая

формула вещества $C(C_5H_6O)$ совпадает с искомой.

Вещество С (C_5H_6O) – пентадиен-1,4-он-3, это α , β -непредельный кетон в р. Михаэля.

$$CH_2=CH-C(O)CH=CH_2+2Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-C(O)-CHBr-CH_2Br$$
 (2)

Задача 11-2

Концентрированные водные растворы соединений Б1 [бинарное вещество, $\omega(H) = 1.235\%$] и Б2 [$\omega(H) = 0.775\%$] при 20°C реагируют с образованием соединений К (простое вещество) и Б3 [бинарное вещество, $\omega(H) = 11.11\%$]. Молярные массы веществ Б1, Б2, Б3 относятся как 4.500:7.167:1.000. Расшифруйте вещества, составьте уравнения четырех окислительновосстановительных 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.

Решение

 $\overline{\Pi}$ ростое вещество красного цвета, растворимое в воде, **К** – это бром Br_2 .

Определим Б3 – бинарное соединение водорода.

Представим его формулу как H_nЭ, где n – валентность элемента.

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

- а) пусть n=1, тогда $M(H\Im) = 1/0.1111 = 9$ г/моль, значит $M(\Im) = 8$ г/моль. Нет такого.
- б) пусть n=2, тогда $M(H_2\Theta) = 2/0.1111 = 18$ г/моль, значит $M(\Theta) = 16$ г/моль. Это кислород, а **БЗ** это вода H_2O .
- в) пусть n=3 или 4 или 5, тогда M(H9)=27 или 36 или 45 г/моль. Нет таких водородных соединений.

Бинарное водородное соединение **Б1** – это **HBr**. $\omega(H) = 1/81 = 0.1235 (1.235\%)$. M(HBr)=81 г/моль, что в 4.5 раза превышает M(H₂O) = 18 г/моль.

Схема 1 принимает вид: $HBr + F2 \rightarrow Br_2 + H_2O$, значит водородное соединение F2 должно включать атомы кислорода и иметь $M(F2) = 18 \cdot 7.167 = 129$ г/моль. F2 - 370 F2 - 370 F3 - 370 бромноватая кислота.

$$5HBr + HBrO_3 \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \tag{1}$$

Рассмотрим схему 2. Она включает 3 уже известные вещества:

$$Br_2 + 3 + KOH \rightarrow M1 + H_2O + F4$$

Б4 и 3 — соли одной кислоты, это бромиды. Бесцветный **Б4** — это **КВг**. Зеленый бромид MeBr_n металла в более низкой степени окисления окисляется бромом в щелочной среде до желтого соединения металла в более высокой степени окисления, это соединения Cr(III,VI). Вещество **3** — это **CrBr**₃, M(CrBr₃) = 292 г/моль, ω (Cr) = 52/292 = 0.1781 (17.81%), что в 1.84 раза меньше, чем ω (K) в молекуле KBr = 39/119 = 0.3277 (32.77%).

$$3Br_2 + 2CrBr_3 + 16KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 8H_2O + 12KBr$$
 (2)

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

$$16HBr + 2K_2CrO_4 \rightarrow 2CrBr_3 + 3Br_2 + 8H_2O + 4KBr$$
 (3)

В реакции 4 происходит окисление Cr^{+2} до Cr^{+3} действием Br_2 :

$$Br_2 + 2Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O + 4HBr \rightarrow 2CrBr_3 + 8H_2O$$
 (4)

Задача 11-3

Металл **X** массой 1.44 г сплавили в муфельном печи с твердым тугоплавким оксидом $\mathbf{YO_n}$. При этом образовалась гомогенная смесь серого цвета массой 2.34 г, которая содержала лишь оксид металла **X** и продукт состава $\mathbf{YX_n}$, причем вещества прореагировали полностью. При действии на сплав разбавленной (10–15%-ной) соляной кислоты среди продуктов реакции обнаружены четыре вещества $\mathbf{A_1}$ - $\mathbf{A_4}$, принадлежащие к одному гомологическому ряду и имеющие одинаковый качественный состав (два из которых при н.у. являются газами). Массовые доли элемента **Y** в этих соединениях составляют: 87.5%, 90.3%, 91.3%, 91.8% соответственно. Вещества $\mathbf{A_1}$ - $\mathbf{A_4}$ очень легко загораются на воздухе, активно реагируют с водой и галогенами.

- 1. Расшифруйте элементы X, Y и вещества A_1 – A_4 , если известно, что эти соединения бинарные. Ответ подтвердите необходимыми расчетами.
- 2. На примере вещества A_2 опишите химические свойства этого класса соединений, подтвердив их уравнениями химических реакций, упомянутых в задаче.
- 3. Каково геометрическое строение и состояние гибридизации центрального атома в соединениях A_3 и A_4 ?
 - 4. Какова общая формула гомологического ряда для соединений A_1 – A_4 ?

Решение

1. Высокое содержание **Y** в бинарных соединениях указывает на то, что A_1 – A_4 – это соединения водорода. Наименьшее содержание **Y** соответствует соединению YH_x : M(Y)/(M(Y)+x) = 0.875, M(Y) = 7x, где x – степень окисления **Y** в соединении A_1 .

	() .) [1	F1 1
Степень окисления х	M(Y)	элемент
1	7	
2	14	С – углерод – не подходит по условию задачи
3	21	
4	28	Si – кремний
5	35	
6	42	
7	49	

Единственный подходящий вариант **Y** – это кремний. Бинарные соединения **A**₁, **A**₂, **A**₃ и **A**₄ имеют формулы: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 и Si_4H_{10} . Этот состав подтверждают и расчеты:

$$\omega(\text{Si B Si}_2\text{H}_6) = 28.2 / (28.2 + 6.1) = 0.903;$$

$$\omega(\mathrm{Si}\; {}_{B}\mathrm{Si}_{3}H_{8}) = 28.3 / (28.3 + 8.1) = 0.913;$$

$$\omega(\text{Si B Si}_4\text{H}_{10}) = 28.4 / (28.4 + 10.1) = 0.918.$$

В муфельной печи протекает реакция:

$$4X + SiO_2 = 2XO + SiX_2.$$

Установим природу X, для этого найдем его молярную массу. Учитывая, что масса X равна 1.44 г, то количество X, вступившего в реакцию равно 1.44 / M(X) моль. В результате реакции образовалось $[0.5 \cdot 1.44$ / M(X)] моль XO и $[0.25 \cdot 1.44$ / M(X)] моль SiX_2 . Выразим массы образовавшихся веществ:

$$m(XO) = [0.5 \cdot 1.44 / M(X)] \cdot (M(X) + 16) = 0.5 \cdot 1.44 \cdot (M(X) + 16) / M(X) = 0.72 + 11.52 / M(X);$$

$$m(SiX_2) = [0.25 \cdot 1.44 \ / \ M(X)] \cdot (28 + 2 \cdot M(X)) = 0.25 \cdot 1.44 \cdot (28 + 2 \cdot M(X)) \ / \ M(X) = 0.25 \cdot 1.4$$

= 10.08 / M(X) + 0.72.

C другой стороны, масса смеси равна 2.34 г. Из следующего уравнения находим молярную массу X.

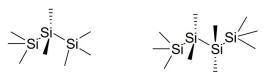
$$0.72+11.52$$
 / M(X) + 10.08 / M(X) + $0.72=2.34$; 21.6 / M(X) = 0.9 , отсюда M(X) = 24 г/моль, то есть X – это магний.

2.

$$2Si_2H_6+7O_2 = 4SiO_2+6H_2O;$$

 $Si_2H_6+6H_2O = 2H_2SiO_3+7H_2;$
 $2Si_2H_6+14Cl_2 = 4SiCl_4+12HCl.$

3. Гибридизация у всех атомов кремния sp^3 . Геометрическое строение A_3 и A_4 :



4. Формула гомологического ряда силанов: Si_nH_{2n+2} .

Задача 11-4

Во время электролиза 50%-ного раствора хлорной кислоты в течение 1 часа 15 минут при силе тока 2A на аноде выделилось 516 мл газовой смеси 1 (температура 298К, нормальное давление). Газовую смесь пропустили через избыток подкисленного водного раствора КІ, на титрование выделившегося йода пошло 5.00 мл 0.2 моль/л раствора тиосульфата натрия. Если начальную смесь 1 ввести в реакцию с газом, который выделился на катоде, то образуется чистая вода (при этом наблюдается очень сильный взрыв), а газы из смеси 1 и катода реагируют полностью.

- 1. Установите качественный и количественный состав (в мол. %) газовой смеси 1, если в нее входят два компонента.
- 2. Запишите уравнения процессов, которые происходят на электродах. Какой газ выделяется при этом на катоде? Рассчитайте его объем.
 - 3. Рассчитайте выходы продуктов на каждом из электродов.
- 4. Почему для проведения анализа использовали именно подкисленный раствор КІ? Запишите уравнения реакций, протекающих при пропускании газовой смеси 1 через избыток подкисленного раствора КІ и титровании выделившегося йода.

Решение

1. На электродах протекают следующие реакции:

```
Катод: 2H^+ + 2e = H_2,

Анод: 2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2,

3H_2O - 6e = 6H^+ + O_3.
```

Реакции, протекающие в электролизере:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2,$$

 $3H_2O = 3H_2 + O_3.$

Об образовании озона, свидетельствует несколько данных в условии задачи:

- 1) на катоде образуется смесь газов;
- 2) при взаимодействии этой смеси газов с газом, выделившемся на катоде, образуется только вода, при этом наблюдается взрыв:

```
2H_2 + O_2 = 2H_2O; 3H_2 + O_3 = 3H_2O; 3) реакция с KI: O_3 + 2\Gamma + 2H^+ = O_2 + I_2 + H_2O; I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.
```

4) приведенные ниже расчеты.

Найдем количество газа, выделившегося на аноде:

$$n(\text{смесь 1}) = PV/RT = 101.3 \cdot 0.516/(8.314 \cdot 298) = 0.0211$$
 моль; $n(O_3) = n(I_2) = n(Na_2S_2O_3) \ / \ 2 = 0.005 \cdot 0.2 \ / \ 2 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль.

Рассчитаем состав этой смеси.

$$\chi(O_3) = 5 \cdot 10^{-4} / 0.0211 = 0.0237 (2.37\%);$$

 $\chi(O_2) = 100 - 2.37 = 97.63\%,$

2. Реакции, протекающие на электродах, представлены выше. На катоде выделяется водород. Найдем его объем.

```
n(H_2)=(n(O_3)\cdot \bar{3}+n(O_2)\cdot 2)=(5\cdot 10^{-4}\cdot 3+(0.0211 - 5\cdot 10^{-4})\cdot 2)=0.0427 моль; V(H_2)=0.0427\cdot 22.4\cdot 298/273=1.044 л.
```

3. Выходы на катоде и аноде одинаковы, что следует из эквивалентности количества газов смеси 1 (газов из анода) и катодного газа (вещества прореагировали полностью). Поэтому теоретическое количество пропущенного электричества:

```
n(\text{теор.}) = I \cdot t/(F \cdot n) = 2 \cdot 75 \cdot 60/(96500 \cdot 2) = 0.0466 (моль); практически получено:
```

 $n(\text{практ.}) = (n(O_3) \cdot 3 + n(O_2) \cdot 2) = (5 \cdot 10^{-4} \cdot 3 + (0.0211 - 5 \cdot 10^{-4}) \cdot 2) = 0.0427$ моль. Выход продуктов на электродах: 0.0427/0.0466 = 91.6%

4. Подкисленный раствор KI используют для предотвращения процессов частичного растворения йода, количество которого прямо влияет на точность дальнейших измерений и расчетов. В отсутствие кислоты будут протекать следующие реакции:

$$O_3 + 2I^{-} + H_2O = I_2 + O_2 + 2OH^{-},$$

$$3I_2 + 6OH^- = 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$$
,

$$4IO_3^- + 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O = 4I^- + 6SO_4^{2-} + 6H^+.$$

Реакции, протекающие при пропускании газовой смеси 1 через избыток подкисленного водного раствора KI и при титровании выделившегося йода, представлены ниже: $O_3 + 2\Gamma + 2H^+ = O_2 + I_2 + H_2O;$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$
.

<u>БИБН 2022-23</u>

«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°С, отличаются в 1.545 раза. Углеводород А не реагирует с раствором КМпО₄ в обычных условиях, но при длительном действии кипящего раствора КМпО₄ 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 $C_x H_y O_z K_\kappa$.

 $x:y:z:\kappa=52.50/12:3.125/1:20.00/16:24.375/39=4.375:3.125:1.25:0.625=7:5:2:$ Формула продукта $C_7H_5O_2K$. Это бензоат калия. Следовательно, неизвестный углеводород - монозамещенный гомолог бензола C_6H_5R .

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

$$C_6H_5CH_3 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O_3$$

По условию при сгорании 1 моль неизвестного гомолога бензола A должно получаться газообразных продуктов либо 11/1.545 = 7.120 моль, либо $11\cdot1.545 = 17$ моль.

Первый вариант должен соответствовать только бензолу (n<7), но C_6H_6 бы дал 9 моль продуктов. Это не бензол.

$$C_6H_6 + 7.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

Второй вариант должен соответствовать гомологу C_nH_{2n-6} , где n>7. Определим его.

$$C_nH_{2n-6} + (1.5n-1.5)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-3)H_2O$$

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

Состав углеводорода $C_{10}H_{14}$. Это вторичный бутилбензол $C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$. Только он существует в виде 2 оптических антиподов, так как содержит один асимметрический атом углерода, имеющий 4 разных заместителя.

$$C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5 + 8KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + 8MnO_2 \downarrow + 3K_2CO_3 + KOH + 4H_2O$$

Втор-бутилбензол получается по известной одностадийной методике алкилированием бензола 1-бромбутаном в присутствии катализатора Фриделя-Крафтца AlCl₃ при нагревании. В ходе этой реакции на промежуточной стадии быстро происходит изомеризация первичного бутильного карбкатиона в более стабильный втор-бутильный:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + AlCl_3 \rightarrow (CH_3CH_2CH_2CH_2^+)(AlCl_3Br)^- \rightarrow (CH_3CH_2CH^+CH_3)(AlCl_3Br)^- (CH_3CH_2CH^+CH_3)(AlX_4)^- + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5 + HX + AlX_3$$

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

$$CH_3CH_2CH_2Br + NaOH(cпирт.) \rightarrow CH_3CH_2CH=CH_2 + NaBr + H_2O$$
 (t°)
 $CH_3CH_2CH=CH_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$ (H_2SO₄ кат., t°)

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

$$\begin{array}{c} CH_3CH_2CH_2CH_2Br + NaOH(cпирт.) \rightarrow CH_3CH_2CH=CH_2 + NaBr + H_2O \qquad (t^o) \\ CH_3CH_2CH=CH_2 + HBr \rightarrow BrCH(CH_3)C_2H_5 \qquad \qquad (t^o) \\ BrCH(CH_3)C_2H_5 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5 + HBr \qquad (AlCl_3 \ \mbox{кат.}, \ t^o) \end{array}$$

Задача 10-2

Концентрированные водные растворы соединений Б1 [бинарное вещество, $\omega(H) = 1.235\%$] и Б2 [$\omega(H) = 0.775\%$] при 20°C реагируют с образованием соединений К (простое вещество) и Б3 [бинарное вещество, $\omega(H) = 11.11\%$]. Молярные массы веществ Б1, Б2, Б3 относятся как 4.500:7.167:1.000. Расшифруйте вещества, составьте уравнения четырех окислительновосстановительных 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

 $\overline{\Pi}$ ростое вещество красного цвета, растворимое в воде, **К** – это бром Br_2 .

Определим Б3 – бинарное соединение водорода.

Представим его формулу как H_nЭ, где n – валентность элемента.

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

- а) пусть n=1, тогда $M(H\Im) = 1/0.1111 = 9$ г/моль, значит $M(\Im) = 8$ г/моль. Нет такого.
- б) пусть n=2, тогда $M(H_2\Theta)=2/0.1111=18$ г/моль, значит $M(\Theta)=16$ г/моль. Это кислород, а $\mathbf{ 63}-\mathbf{ 970}$ вода $\mathbf{ H_2O}$.
- в) пусть n=3 или 4 или 5, тогда M(H9)=27 или 36 или 45 г/моль. Нет таких водородных соединений.

Бинарное водородное соединение **Б1** – это **HBr**. $\omega(H) = 1/81 = 0.1235 (1.235\%)$. M(HBr)=81 г/моль, что в 4.5 раза превышает M(H₂O) = 18 г/моль.

Схема 1 принимает вид: $HBr + E2 \rightarrow Br_2 + H_2O$, значит водородное соединение E2 должно включать атомы кислорода и иметь $M(E2) = 18 \cdot 7.167 = 129$ г/моль. E2 - 370 E2 - 370 E3 - 370 бромноватая кислота.

$$5HBr + HBrO_3 \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \tag{1}$$

Рассмотрим схему 2. Она включает 3 уже известные вещества:

$$Br_2 + 3 + KOH \rightarrow W1 + H_2O + F4$$

Б4 и 3 — соли одной кислоты, это бромиды. Бесцветный **Б4** — это **КВг**. Зеленый бромид 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 3 — это $CrBr_3$, M($CrBr_3$) = 292 г/моль, $\omega(Cr)$ = 52/292 = 0.1781 (17.81%), что в 1.84 раза меньше, чем $\omega(K)$ в молекуле KBr = 39/119 = 0.3277 (32.77%).

$$3Br_2 + 2CrBr_3 + 16KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 8H_2O + 12KBr$$
 (2)

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

$$16HBr + 2K_2CrO_4 \rightarrow 2CrBr_3 + 3Br_2 + 8H_2O + 4KBr$$
 (3)

В реакции 4 происходит окисление Cr^{+2} до Cr^{+3} действием Br_2 :

$$Br_2 + 2Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O + 4HBr \rightarrow 2CrBr_3 + 8H_2O$$
 (4)

Задача-3

При 600° С 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 А-Е.
- 2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
- 3. Как можно погасить горящий металл А?

Решение

1. Сначала определим кислоту С (H_xAn) . Для этого найдем молярную массу кислотного остатка:

$$\omega(H) = M(H) \cdot x / (M(H) \cdot x + M(An)) = x / (x + M(An)) = 0.0274;$$
 отсюда получаем:

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

При сгорании металл $\bf A$ дает соединение $\bf F$, которое растворяется в соляной кислоте. Можно представить, что $\bf D$ — это хлорид металла $\bf A$, то есть ACl_y . Количество вещества HCl_y , прореагировавшего с $\bf F$: $n(HCl) = 100 \cdot 0.1219$ / 36.5 = 0.334 моль. Количество образовавшегося вещества $\bf D$ (ACl_y) равно (0.334 / y) моль. Количество металла $\bf A$ также равно (0.334 / y) моль, тогда его масса равна [(0.334 / $y) \cdot M(A)$] или 4 г: [(0.334 / $y) \cdot M(A)$] = 4, отсюда M(A) / y = 12 г/моль

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

Степень	окисления А	M(A), г/моль	металл
	у		
	1	12	
	2	24	магний
	3	36	
	4	48	титан
	5	60	
	6	72	
	7	84	

Найдем массу хлорида металла **D** (ACl_v).

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

Масса раствора хлорида: $m(p-pa\ ACl_y) = m(ACl_y) / \omega(ACl_y) = 15.865 / 0.1487 = 106.69\ г.$

Тогда масса вещества \mathbf{F} , образованного при сгорании металла \mathbf{A} в газе \mathbf{B} , $\mathbf{m}(\mathbf{F}) = 106.69 - 100 = 6.69$ г, а молярная масса \mathbf{F} равна: $\mathbf{M}(\mathbf{F}) = 6.69 / [0.334 / y] = [20 \cdot y]$ г/моль. Для $\mathbf{y} = 2$ получаем $\mathbf{M}(\mathbf{F}) = 40$ г/моль, 40-24 = 16 — это кислород, а соединение \mathbf{F} — оксид магния $\mathbf{M}\mathbf{gO}$. Для $\mathbf{y} = 4$ получаем $\mathbf{M}(\mathbf{F}) = 80$ г/моль, 80-48 = 32 — это два атома кислорода, а соединение \mathbf{F} — оксид магния $\mathbf{T}\mathbf{iO}_2$. Однако оксид титана не растворяется в соляной кислоте, поэтому соединение \mathbf{F} это однозначно оксид магния, а металл \mathbf{A} — магний.

Из условия следует, что газ является бинарным оксидом. Массовая доля кислорода в газе **B** равна: $\omega(O) = (6.69 - 4) / (1 + 6.69 - 4) = 0.729$, что соответствует CO_2 . Вещество **E** – это углерод.

- 2. Уравнения реакций: $2Mg + CO_2 = 2MgO + C$; $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$.
- 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. A Mg; $B CO_2$; C HCl; $D MgCl_2$; E C; F MgO.

Задача 10-4

При нагревании 14.30 г кристаллического соединения **A** до 32° С образовался только раствор средней соли **B** с массовой долей растворенного вещества 37.06%. Полученный раствор разделили поровну на две пробирки. К первой пробирке добавили избыток раствора $Ca(OH)_2$, а ко второй — избыток раствора $Ba(OH)_2$. 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 B с гидроксидами кальция и магния образуются соединения, которые в общем виде можно записать $Ca(An)_x$ и $Ba(An)_x$.

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

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

 $n(Ca(An)_x) = n(Ba(An)_x)$ — так как гидроксиды были в избытке и количество образовавшегося осадка определялось количеством B.

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

Отсюда $x \cdot M(An) = 60$ г/моль, для $x = 1$ получаем 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.

$$m(B) = 14.3 \cdot 0.3706 = 5.3 \text{ }\Gamma.$$

M(B) = 5.3 / 0.05 = 106 г/моль. Вещество B – это карбонат натрия Na_2CO_3 .

Поскольку при разложении соединения A образовался только раствор соли B, то A – кристаллогидрат состава $B \cdot nH_2O$.

```
n= [(100-37.06)/18]/[37.06/106]=10, тогда A-Na_2CO_3\cdot 10H_2O. 2.
```

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = Na_2CO_3 + 10H_2O;$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaOH;$$

$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 \downarrow + 2NaOH.$$

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

$$Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaOH$$
 или $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^{-} + OH^{-}$.

БИБН 2022-23

«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ» ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР

(5 февраля 2023 года)

9 класс

Задача 9-1

Пигмент железный сурик имеет красно-коричневый цвет, представляет собой оксид железа с массовой долей железа 70.0%. Оранжевый пигмент свинцовый сурик — тоже оксид, но массовая доля металла в 1.29514 раза больше.

- Выведите формулы этих оксидов.
- К какому еще классу химических соединений можно отнести оксид свинцовый сурик?
- При взаимодействии железного и свинцового сурика в определенных условиях с NaOH и HCl можно получить соли. Напишите уравнения и условия протекания реакций.

Атомные массы металлов округляйте до целых чисел.

Решение

Определим формулу железного сурика Fe₂O_x.

n(Fe): n(O) = 70/56: 30/16 = 1.25: 1.875 = 1:1.5 = 2:3. Формула Fe_2O_3 . $M(Fe_2O_3) = 160$

г/моль. Массовая доля свинца в свинцовом сурике равна 70·1.29514 = 90.66%.

n(Pb): n(O) = 90.66/207: 9.34/16 = 0.4380: 0.5838 = 1: 1.33 = 3: 4.

Относится к классу оксидов [оксид Pb(II,IV)] и к классу солей

 $Pb^{+2}_{2}Pb^{+4}O_{4}$ — соль гидроксида свинца(II) и ортосвинцовой кислоты $H_{4}Pb^{+4}O_{4}$.

Формула РЬ₃О₄.

 $Fe_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaFeO_2 + H_2O$ (сплавление при $600^{\circ}C$) $Pb_3O_4 + 6NaOH + 4H_2O \rightarrow 2Na_2Pb(OH)_4 + Na_2Pb(OH)_6$ (нагревание с конц. p-ром NaOH) $Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$ (20°C) $Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$ (нагревание с конц. p-ром HCl)

Задача 9-2

Концентрированные водные растворы соединений Б1 [бинарное вещество, $\omega(H) = 1.235\%$] и Б2 [$\omega(H) = 0.775\%$, $\omega(O) = 37.21\%$] при 20°C реагируют с образованием соединений К (простое вещество) и Б3 [бинарное вещество, $\omega(H) = 11.11\%$]. 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. В чистом виде Б1 – газообразное вещество, Б3 и К – жидкие. Из всех веществ не растворяется в воде только Ж2, оно является кристаллогидратом – тетрагидратом гидроксида металла с содержанием металла 32.91%. Бинарные вещества Б4 и 3 – соли разных металлов и одной кислоты, причем массовые доли металлов в них отличаются в 1.84 раза. Вещества Ж1, Ж2 и 3 содержат один и тот же металл в трех различных степенях окисления.

$$51 + 52 \rightarrow K + 53$$
 (20°C)
 $K + 3 + KOH \rightarrow Ж1 + 53 + 54$ (t°, KOH – гидроксид калия)
 $51 + Ж1 \rightarrow 3 + K + 53 + 54$ (t°)
 $K + Ж2 + Б1 \rightarrow 3 + Б3$ (t°)

Решение

Простое вещество красного цвета, жидкое, растворимое в воде, \mathbf{K} – это бром $\mathbf{Br_2}$. $\mathbf{K}\mathbf{B}\mathbf{3}$ – жидкое бинарное соединение водорода должно обязательно содержать кислород и водород, причем $\omega(\mathbf{H})=11.11\%$. $\mathbf{K}\mathbf{3}$ – это вода $\mathbf{H_2O}$.

Б1 - бинарное газообразное водородное соединение - это **HBr**. $\omega(H) = 1/81 = 0.1235$ (1.235%). M(HBr)=81 г/моль, что в 4.5 раза превышает M(H₂O) = 18 г/моль.

Схема 1 принимает вид: $HBr + E2 \rightarrow Br_2 + H_2O$, соединение E2 включает атомы E3, E4, E5, E

$$5HBr + HbrO_3 \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \tag{1}$$

Рассмотрим схему 2. Она включает 3 уже известные вещества: ${\rm Br_2} + 3 + {\rm KOH} \to {\rm Ж1} + {\rm H_2O} + {\rm F4}$

Бесцветная соль **Б4** – это **KBr**. ω (K) в молекуле KBr = 39/119 = 0.3277 (32.77%).

Б4 и 3 — соли одной кислоты, это бромиды. Зеленый бромид MeBr_n металла в более низкой степени окисления окисляется бромом в щелочной среде до желтого соединения металла в более высокой степени окисления, это соединения Cr(III,VI). Вещество 3 — это $CrBr_3$, $M(CrBr_3) = 292$ г/моль, $\omega(Cr) = 52/292 = 0.1781$ (17.81%), что в 1.84 раза меньше, чем $\omega(K)$ в молекуле KBr.

$$3Br_2 + 2CrBr_3 + 16KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 8H_2O + 12KBr$$
 (2)

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

$$16HBr + 2K_2CrO_4 \rightarrow 2CrBr_3 + 3Br_2 + 8H_2O + 4KBr$$
 (3)

В реакции 4 происходит окисление Cr^{+x} до Cr^{+3} действием Br_2 в кислой среде HBr. Обозначим формулу X2 за $Cr^{+n}(OH)_n \cdot 4H_2O$ и выразим массовую долю хрома: $\omega(Cr) = 52/(52+17n+72) = 0.3291$, значит 124+17n=158, n=2. $\qquad \textbf{Ж2} - \textbf{это } Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

$$Br_2 + 2Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O + 4HBr \rightarrow 2CrBr_3 + 8H_2O$$
 (4)

Задача 9-3

На Земле в свободном состоянии встречаются три оксида железа: минералы иоцит FeO, магнетит Fe₃O₄ и гематит (α -Fe₂O₃).

- 1. Определите степени окисления железа в этих соединениях. Приведите уравнения реакций получения этих соединений, в которых не участвует свободный кислород.
- 2. Прокаливание как иоцита, так и магнетита в атмосфере кислорода приводит к образованию гематита. Соответствующие стандартные значения мольных энтальпий для этих реакций составляют -292.6 и -232.4 кДж/моль (продукта). Определите стандартную энтальпию реакции окисления иоцита в магнетит.

Решение

 $Fe^{2+}O$, $(Fe^{2+})(Fe^{3+})_2O_4$, $(Fe^{3+})_2O_3$.

 $FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2$ (термическое разложение),

 $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ (нагревание с нагретым водяным паром),

 $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$ (дегидратация).

2.

$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$	$\Delta H^{\circ}_{1} = -585.2 \text{ кДж}$
$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$	$\Delta H^{\circ}_{2} = -1394.4 \text{ кДж}$
$6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4$	$\Delta H^{\circ}_{3} = 3/2\Delta H^{\circ}_{1} - 1/2\Delta H^{\circ}_{2} = -877.8 + 697.2 = -180.6$ кДж

Задача 9-4

При нагревании 14.30 г кристаллического соединения **A** до 32° С образовался только раствор средней соли **B** с массовой долей растворенного вещества 37.06%. Полученный раствор разделили поровну на две пробирки. К первой пробирке добавили избыток раствора $Ca(OH)_2$, а ко второй — избыток раствора $Ba(OH)_2$. 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 Ca(An)_x и Ba(An)_x.

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

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

 $n(Ca(An)_x) = n(Ba(An)_x)$ — так как гидроксиды были в избытке и количество образовавшегося осадка определялось количеством B.

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

Отсюда $x \cdot M(An) = 60$ г/моль, для $x = 1$ получаем 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.

$$m(B) = 14.3 \cdot 0.3706 = 5.3 \text{ }\Gamma.$$

M(B) = 5.3 / 0.05 = 106 г/моль. Вещество B – это карбонат натрия Na_2CO_3 .

Поскольку при разложении соединения A образовался только раствор соли B, то A – кристаллогидрат состава $B \cdot nH_2O$.

```
n= [(100-37.06)/18]/[37.06/106]=10, тогда A – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O. 2.
```

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = Na_2CO_3 + 10H_2O;$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaOH;$$

$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 \downarrow + 2NaOH.$$

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

$$Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaOH$$
 или $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^{-} + OH^{-}$.

БИБН 2022-23

«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ» ОЧНЫЙ ОТБОРОЧНЫЙ ТУР

(5 февраля 2023 года) 8 класс

Задача 8-1

Воздушный шар заполнили 400 граммами водорода, полученного растворением магния в соляной кислоте. Напишите уравнение реакции. Определите необходимые массы магния и 35%-ного раствора соляной кислоты. Определите объем шара (условия нормальные), а также массу объема гелия, равного объему водорода.

Решение

```
Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2 \uparrow n(H_2) = 400/2 = 200 моль. n(Mg) = n(H_2) = 200 моль. m(Mg) = 200 \cdot 24 = 4800 г. n(He) = n(H_2) = 200 моль. m(He) = 200 \cdot 4 = 800 г. n(HCl) = 2n(H_2) = 400 моль. m(HCl) = 400 \cdot 36.5 = 14600 г. m(HCl_{p-pa}) = 14600/0.35 = 41714 г. V(\text{шара}) = 200 моль \cdot 22.4 л/моль = 4480 л.
```

Задача 8-2

Твердое вещество $\bf A$ хорошо растворяется в жидком веществе $\bf B$, и полученный раствор содержит только водород, кислород и калий, газы и осадки при растворении не образуются. Газообразное вещество $\bf B$ тоже хорошо растворяется в веществе $\bf B$, и полученный раствор содержит только водород, кислород и бром. При сливании этих растворов происходит химическая реакция с разогреванием. При добавлении к раствору $\bf B$ твердого вещества $\bf \Gamma$ выпадает осадок, содержащий только свинец и бром, газы не образуются. Предложите варианты, какими веществами могут быть $\bf A$, $\bf B$, $\bf B$ и $\bf \Gamma$? Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение

A – КОН или
$$K_2O$$
, **Б** - H_2O , **B** - HBr , Γ – PbO или $Pb(OH)_2$. $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$ $KOH + HBr \rightarrow KBr + H_2O + Q$ $PbO + 2HBr \rightarrow PbBr_2 + H_2O$ $Pb(OH)_2 + 2HBr \rightarrow PbBr_2 + 2H_2O$

Задача 8-3

На Земле в свободном состоянии встречаются три оксида железа: минералы иоцит FeO, магнетит Fe_3O_4 и гематит (α- Fe_2O_3).

- 1. Определите степени окисления железа в этих соединениях. Приведите уравнения реакций получения этих соединений, в которых не участвует свободный кислород.
- 2. Навеску железа растворили в соляной кислоте и получили раствор с одинаковой процентной концентрацией соли и хлороводорода, равной 10%. Вычислите массовую долю хлороводорода в исходном растворе кислоты.

Решение

1.
$$Fe^{2+}O$$
, $(Fe^{2+})(Fe^{3+})_2O_4$, $(Fe^{3+})_2O_3$.

```
FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2 (термическое разложение), 3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 (нагревание с нагретым водяным паром), 2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O (дегидратация).
```

2. Пусть было 100 г раствора кислоты, в котором содержалось х г хлороводорода, и прореагировало у г железа.

y x
Fe + 2HCl = FeCl₂ + H₂
$$\uparrow$$

56 73 127 2

В ходе реакции выделилось 2y/56 г водорода и образовалось 127y/56 г хлорида железа. При этом прореагировало 73y/56 г хлороводорода и осталось (x-73y/56) г. Масса раствора после опыта составляла (100-2y/56+y) г. Составляем систему уравнений:

```
(127 \text{ y} / 56) : (100 - 2 \text{ y} / 56 + \text{y}) = 0.1;
(x - 73 \text{ y} / 56) : (100 - 2 \text{ y} / 56 + \text{y}) = 0.1.
```

Решив первое уравнение, получаем: y = 4.6 г. Подставив значение во второе уравнение, получаем x = 16.43 г. Итак, массовая доля в исходном растворе $\omega(HCl) = 16.43\%$.

Задача 8-4

- $\overline{\ B}$ четырех неподписанных пробирках находятся разбавленные растворы Na_2S , Na_2CO_3 , HCl, H_2SO_4 .
- 1. Предложите такую последовательность действий, благодаря которой, совершив не больше четырех опытов, можно однозначно определить, раствор какого вещества находится в каждой пробирке. Из дополнительных реагентов можно использовать только раствор Ba(OH)₂ и металлический порошок Mg. Приведите объяснение своих действий. Под опытом следует понимать смешивание порции раствора одной из пробирок только с одним из дополнительных реагентов или с порцией раствора из другой неподписанной пробирки.
 - 2. Напишите уравнение всех реакций, происходящих во время опытов.

Решение

1. Ниже описан один из возможных алгоритмов.

Пронумеруем пробирки.

Опыт 1. Смешаем порции из пробирок 1 и 2.

Вариант 1. Если при смешивании не наблюдается выделение газа, то (а) в пробирках 1 и 2 находятся HCl и H_2SO_4 (тогда в 3 и $4 - Na_2S$ и Na_2CO_3) или наоборот (б) в пробирках 1 и 2 находятся Na_2S и Na_2CO_3 (тогда в 3 и 4 - HCl и H_2SO_4).

- **Опыт 2.** Добавляем в порцию из пробирки 1 металлический магний. Если наблюдается выделение газа, то верно утверждение (а), если нет утверждение (б). Теперь известно точно, в каких двух пробирках находятся растворы. солей, а в которых растворы кислот. Пусть для определенности оказалось, что растворы кислоты содержатся в пробирках 1 и 2.
- **Опыт 3.** К порции одной из пробирок, содержащих кислоты (пробирки 1), добавляем раствор $Ba(OH)_2$. Если наблюдается выпадение осадка тогда в пробирке 1 раствор H_2SO_4 (тогда во 2 раствор HCl). Если же выпадение осадка не наблюдается, то в 1 находится раствор HCl (тогда во 2 раствор H_2SO_4). Таким образом, четко определяется, в какой из пробирок находится раствор HCl, а в какой раствор H_2SO_4 . Остается определить, в каких пробирках находятся растворы Na_2S и Na_2CO_3 .
- **Опыт 4.** К порции одной из пробирок с солью, для определенности пусть будет пробирка 3, добавляем порцию из пробирки, содержащей H_2SO_4 (или HCl). Если наблюдается выделение газа с запахом тухлых яиц (H_2S), то в 3 находится раствор Na_2S (а в 4 Na_2CO_3), а если наблюдается выделение газа без запаха (CO_2), то в 3 находится раствор Na_2CO_3 (а в 4 Na_2S).

Вариант 2. Если при смешивании наблюдается выделение газа, тогда в одной из

пробирок 1 и 2 (как и в одной из пробирок 3 и 4) находится кислота, а в другой соль. Если выделившийся газ не имеет запаха, то соль в случае пробирок 1 и 2 — Na_2CO_3 (соответственно в случае пробирок 3 и 4 — Na_2S). Если же газ имеет запах тухлых яиц, то наоборот соль в случае пробирок 1 и 2 — Na_2S (соответственно в случае пробирок 3 и 4 — Na_2CO_3).

- **Опыт 2.** Добавляем в порцию из пробирки 1 порошок металлического магния. Если наблюдается выделение газа, то в пробирке 1 кислота, а в 2 известная соль, если газ не выделяется, то в пробирке 1 соль, а в пробирке 2 кислота. Пусть для определенности кислота оказалась в пробирке 1.
- **Опыт 3.** К пробирке, содержащей кислоту (1), добавляем раствор $Ba(OH)_2$. Если наблюдается выпадение осадка, то кислота в $1-H_2SO_4$ (тогда в одной из пробирок 3 и 4 содержится раствор HCl). Если выпадение осадка не наблюдается, то, наоборот, в 2-HCl (тогда в одной из пробирок 3 и 4 содержится раствор H_2SO_4). Понятно, что в другой пробирке содержится раствор уже определенной соли. Таким образом, становится известно содержимое пробирок 1 и 2. Остается узнать, в какой из пробирок 3 и 4 находится другая кислота, в которой другая соль.
- **Опыт 4.** К порции из пробирки 3 добавляем порцию из пробирки 1 (содержащую кислоту). Если наблюдается выделение газа (при этом выделяющийся газ будет отличаться от того, который выделялся в опыте 1), тогда в 3 уже определенная после опыта 1 соль (в пробирке 4 определенная кислота). Если же выделение газа не наблюдается, то в пробирке 3 определенная кислота, а в 4 определенная после опыта 1 соль.
- 2. При идентификации могут протекать следующие реакции: $2HCl + Mg = MgCl_2 + H_2\uparrow; \\ H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2\uparrow; \\ Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_2O; \\ Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S\uparrow; \\ Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S\uparrow; \\ Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O; \\ Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O.$