

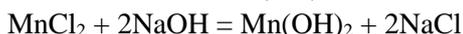
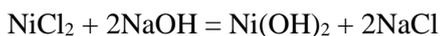
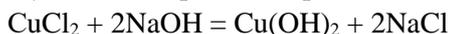


Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019–2020 учебный год. Отборочный этап

## Решения задач для 8 класса с критериями

### Задача 8.1

**Пункт 1.** Уравнения реакций, в которых выпадает осадок:



**Пункт 2.**  $w_1(\text{CuSO}_4) = m/m_{\text{раств}} = 23,94/323,94 = \mathbf{0,0739}$

**Пункт 3.**  $w_2(\text{CuSO}_4) = m/m_{\text{раств}} = 23,94/233,26 = 0,1026$

$w_2(\text{CuSO}_4) - w_1(\text{CuSO}_4) = \mathbf{0,0287}$

**Пункт 4.** Рассчитаем количества реагирующих веществ (поваренная соль – хлорид натрия, NaCl):

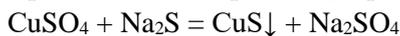
$$n(\text{CuSO}_4) = m/M = 23,94/159,6 = 0,15 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{S}) = m_{\text{р-ра}}/M = 108,4 \cdot 0,18/78,05 = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaCl}) = V\rho w/M = 12,73 \cdot 0,2 \cdot 1,1478/58,44 = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = V\rho w/M = 88,66 \cdot 0,6 \cdot 1,9160/169,9 = 0,60 \text{ моль}$$

При смешении первых двух растворов будет протекать следующая реакция:



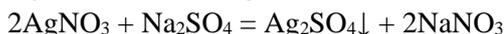
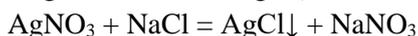
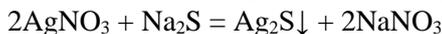
$$n(\text{CuS}) = n(\text{CuSO}_4) = 0,15 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{Na}_2\text{S}) = n(\text{Na}_2\text{S}) - n(\text{CuSO}_4) = 0,25 - 0,15 = 0,10 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{CuSO}_4) = 0,15 \text{ моль}$$

При добавлении NaCl не будет протекать никаких реакций.

При добавлении AgNO<sub>3</sub> выпадет три осадка: AgCl, Ag<sub>2</sub>S и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, рассчитаем их количества.



$$n(\text{Ag}_2\text{S}) = n_{\text{ост}}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,10 \text{ моль}$$

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{NaCl}) = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,15 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgNO}_3) - 2n(\text{Ag}_2\text{S}) - n(\text{AgCl}) - 2n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,60 - 0,20 - 0,05 - 0,30 = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaNO}_3) = 2n(\text{Ag}_2\text{S}) + n(\text{AgCl}) + 2n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,20 + 0,05 + 0,30 = 0,55 \text{ моль}$$

Таким образом, в растворе будет  $n_{\text{ост}}(\text{AgNO}_3) = 0,05$  моль и  $n(\text{NaNO}_3) = 0,55$  моль.

Осадок будет содержать  $n(\text{CuS}) = 0,15$  моль,  $n(\text{Ag}_2\text{S}) = 0,10$  моль,  $n(\text{AgCl}) = 0,05$  моль и  $n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,15$  моль.

Для расчёта концентрации ионов вычислим общий объём раствора:

$$V_{\text{общ}} = V_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) + V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{S}) + V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) + V_{\text{р-ра}}(\text{AgNO}_3)$$

Рассчитаем неизвестные:

$$V_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) = [m_{\text{упарен. р-ра}}(\text{CuSO}_4) - m(\text{CuSO}_4)]/\rho = (233,26 - 23,94)/1 = 209,32 \text{ мл}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{S}) = m_{\text{р-ра}}/\rho = 108,4/1,2140 = 89,29 \text{ мл}$$

$$\text{Следовательно, } V_{\text{общ}} = 209,32 + 89,29 + 12,73 + 88,66 = 400,00 \text{ мл.}$$

Тогда молярные концентрации (моль/л) будут равны:

$$C_{\text{M}}(\text{AgNO}_3) = n/V = 0,0500/0,4000 = \mathbf{0,125} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{M}}(\text{NaNO}_3) = n/V = 0,5500/0,4000 = \mathbf{1,375} \text{ моль/л}$$

Для расчёта массовых долей веществ, образующих осадок, рассчитаем массы осадков:

$$m(\text{CuS}) = n \cdot M = 0,15 \cdot 95,61 = 14,34 \text{ г}$$

$$m(\text{Ag}_2\text{S}) = n \cdot M = 0,10 \cdot 247,8 = 24,78 \text{ г}$$

$$m(\text{AgCl}) = n \cdot M = 0,05 \cdot 143,3 = 7,165 \text{ г}$$

$$m(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = n \cdot M = 0,15 \cdot 311,8 = 46,77 \text{ г}$$

$$m_{\text{общ}} = m(\text{CuS}) + m(\text{Ag}_2\text{S}) + m(\text{AgCl}) + m(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 14,34 + 24,78 + 7,165 + 46,77 = 93,055 \text{ г}$$

Тогда массовые доли составят:

$$w(\text{CuS}) = m/m_{\text{общ}} = 14,34/93,055 = \mathbf{0,1541}$$

$$w(\text{Ag}_2\text{S}) = m/m_{\text{общ}} = 24,78/93,055 = \mathbf{0,2663}$$

$$w(\text{AgCl}) = m/m_{\text{общ}} = 7,165/93,055 = \mathbf{0,0770}$$

$$w(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1 - w(\text{CuS}) - w(\text{Ag}_2\text{S}) - w(\text{AgCl}) = \mathbf{0,5026}$$

**Пункт 5.** В растворе осталось 0,05 моль  $\text{Ag}^+$ , для его осаждения необходимо 0,05 моль  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ ), так как реакция проходит 1:1. Рассчитаем объём:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) = nM/(\rho w) = 0,05 \cdot 58,44/(1,1478 \cdot 0,2) = \mathbf{12,73 \text{ мл.}}$$

После полного осаждения в растворе останется только  $n(\text{NaNO}_3) = 0,6$  моль.

**Пункт 6.** При термическом разложении протекает реакция:  $2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ . Таким образом,  $\mathbf{X - O_2}$ .

$$n(\text{O}_2) = 0,5n(\text{NaNO}_3) = 0,3 \text{ моль}$$

$$V(\text{O}_2) = nV_m = 0,3 \cdot 22,4 = 6,72 \text{ л}$$

### Критерии

Записаны три реакции ионного обмена	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Рассчитана массовая доля $\text{CuSO}_4$	<b>2 балла</b>
Рассчитано изменение массовой доли $\text{CuSO}_4$	<b>2 балла</b>
Записаны реакции, происходящие при последовательном смешении	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
Рассчитаны молярные концентрации ионов в растворе	<b>6 баллов</b>
Рассчитаны массовые доли веществ, образующих осадок	<b>5 баллов</b>
Рассчитан объём добавки $\text{NaCl}$	<b>4 балла</b>
Определен <b>X</b>	<b>2 балла</b>
Определен <b>объём X</b>	<b>2 балла</b>

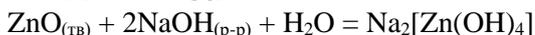
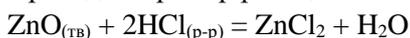
Сумма: **30 баллов**

Итого: **30 × 1,5 = 45 баллов**

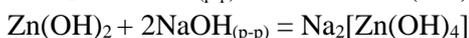
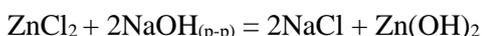
### Задача 8.2

**Пункт 1.** Амфотерные свойства проявляют соединения таких элементов, как цинк, алюминий, а также большое количество переходных металлов (ванадий, хром и т.д.).

Приведём пример реакций с оксидом цинка:



**Пункт 2.** Соль X должна быть растворимой, при этом содержать в своём составе амфотерный металл. В качестве соли может быть использован  $\text{ZnCl}_2$

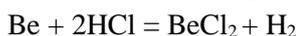
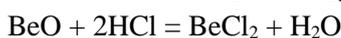
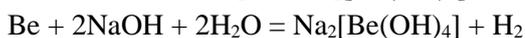
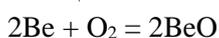


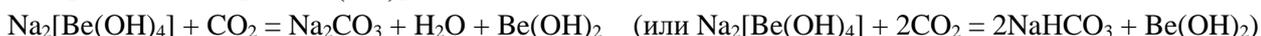
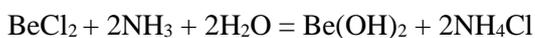
**Пункт 3.** Определим соединение A. Это оксид, причём массовая доля кислорода в нем равна  $1,78/(1,78 + 1) \times 100\% = 64\%$ . Пусть формула оксида  $\text{M}_2\text{O}_n$ . Тогда  $M(\text{M}) = M(\text{O}) \cdot n/w(\text{F}) = 25n = 2M(\text{M}) + 16n$

При  $n = 2$ :  $\mathbf{M = Be}$ ,  $\mathbf{A = BeO}$ .

При реакции оксида бериллия с соляной кислотой образуется хлорид  $\text{BeCl}_2$  (**D**), с щёлочью – гидроксидом  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  (**B**). Определим **C**, зная, что из 10 грамм **D** образуется 5,38 грамм **C**. Если **C** содержит один атом бериллия, то его молярная масса 43 г/моль, это  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Реакции:

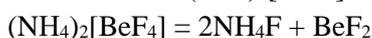
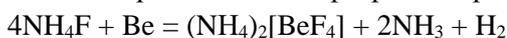




В соединении  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  натрий имеет степень окисления +1, бериллий +2, кислород -2, водород +1.

**Пункт 4.** В ядерной энергетике бериллий используется в качестве отражателя и замедлителя нейтронов.

**Пункт 6.** Сначала определим **F**. Очевидно, что оно содержит фтор и бериллий, по данным о массовой доле фтора можно определить, что это  $\text{BeF}_2$ . Теперь можно определить **E** – зная, что оно похоже на гидроксикомплекс **B** и разлагается на фториды бериллия и аммония, можно сделать вывод, что это  $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ :



**Пункт 5.**  $\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{H}^+$  – окислитель.

### Критерии

Приведён пример амфотерного оксида и 2 реакции с указанием агрегатного состояния реагирующих веществ	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Приведён пример амфотерного оксида без реакций	<b>0 баллов</b>
Определена соль <b>X</b>	<b>2 балла</b>
Определены <b>M, A – D</b>	<b>1 × 5 = 5 баллов</b>
Записаны 7 реакций	<b>1 × 7 = 7 баллов</b>
Определены степени окисления в веществе <b>B</b>	<b>1 балл</b>
Описание роли <b>M</b> в ядерной энергетике	<b>1 балл</b>
Определены <b>E, F</b>	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Записаны 2 реакции с <b>E</b> и <b>F</b>	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>
Определён окислитель	<b>1 балл</b>
<b>Сумма: 30 баллов</b>	
<b>Итого: 30 × 1,5 = 45 баллов</b>	

### Задача 8.3

Здесь приведены примеры ответов (как правильные засчитывались любые формулировки, не противоречащие химии, физике и условиям задачи):

**Пункт 1.** Азот получают из воздуха. Водород получают восстановлением воды (пара) с помощью метана:



**Пункт 2.**  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ;  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  либо  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ . Исходные газы остаются в смеси, так как реакция обратимая.

В промышленности многие процессы протекают в циклических установках, таким образом, что оставшиеся исходные вещества могут быть введены в реакцию заново, поэтому суммарный выход реакции увеличивается.

**Пункт 3.** Вывод продукта происходит из сепаратора. (также принимается ответ, если указано, что аммиак выводится из холодильника и сепаратора).

В холодильнике происходит конденсация аммиака, а азот и водород остаются в газовой фазе.

В сепараторе происходит отделение жидкости (аммиак) от газа.

**Пункт 4.** Вообще, реакцию проводят при давлениях до 1000 атм. Однако поддержание более высокого давления, чем 350 атм., требует более совершенного и дорогого оборудования.

**Пункт 5.** При увеличении температуры происходит увеличение кинетической энергии молекул, они начинают двигаться быстрее, чаще сталкиваются, скорость реакции увеличивается.

**Пункт 6.** Уравнение синтеза нитрата аммония:  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Задача:

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Так как условия в задаче не уточняют давление и температуру, при котором находятся 500 л аммиака, то можно принять условия нормальными, тогда:

$$n(\text{N}_2) = V/V_m = 500/22,4 = 22,32 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3) = 2n(\text{N}_2) \cdot \eta = 2 \cdot 22,32 \cdot 0,25 = 11,16 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HNO}_3) = 11,16 \text{ моль}$$

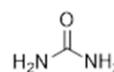
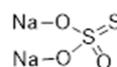
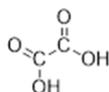
$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = n(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 11,16 \cdot 80,04 = 893,25 \text{ г}$$

## Критерии

Дан правильный ответ на вопрос, как получают азот и водород, используемые для синтеза аммиака	<b>1 балл</b>
Написаны реакции синтеза и разложения аммиака, каждая по 1 баллу	<b>1 × 2 = 2 балла</b>
Дан правильный ответ на вопрос, почему в реакционной смеси остаются непрореагировавшие газы	<b>3 балла</b>
Дан правильный ответ на вопрос, почему установка образует замкнутую систему, а газовая смесь каждый раз возвращается в начало установки	<b>3 балла</b>
Дан правильный ответ на вопрос, в какой части установки происходит вывод продукта реакции из системы	<b>1 балла</b>
Аргументирована необходимость холодильника в установке	<b>4 балла</b>
Аргументирована надобность сепаратора	<b>4 балла</b>
Аргументировано использование давления не выше 350 атм	<b>4 балла</b>
Дан правильный ответ на вопрос, почему увеличение температуры приводит к увеличению скорости химических реакций	<b>4 балла</b>
Написано уравнение синтеза нитрата аммония из аммиака и азотной кислоты	<b>1 балл</b>
Сумма: <b>30 баллов</b>	
Итого: <b>30 × 1,2 = 36 баллов</b>	

## Задача 8.4

**Пункт 1.**  $\text{HClO}_3$     **Пункт 2.**  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$     **Пункт 3.**  $\text{H}_3\text{AsO}_4$     **Пункт 4.**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$     **Пункт 5\*.**  $\text{H}_4\text{CON}_2$



**Пункт 6.**  $\text{HSCN}$   
 $\text{N}\equiv\text{C}-\text{SH}$   
 или  
 $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

**Пункт 7.**  $\text{H}_2\text{S}_6$   
 $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$

**Пункт 8.**  $\text{H}_7\text{P}_5\text{O}_{16}$   
 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

\* В задании оказалась опечатка, и вместо 4-х водородов указано только 2, правильный ответ мочевины:  $\text{H}_4\text{CON}_2$ . Засчитывались как правильные ответы **любые** структуры состава  $\text{H}_2\text{CON}_2$ , не противоречащие валентностям элементов.

**Пункт 9.** 1)  $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{+5}\text{O}^{-2}_3$ , 2)  $\text{H}^{+1}_2\text{C}^{+3}_2\text{O}^{-2}_4$ , 3)  $\text{H}^{+1}_3\text{As}^{+5}\text{O}^{-2}_4$ , 4)  $\text{Na}^{+1}_2\text{S}^{+2}_2\text{O}^{-2}_3$  или  $\text{Na}^{+1}_2\text{S}^{+6}\text{S}^{-2}\text{O}^{-2}_3$  или  $\text{Na}^{+1}_2\text{S}^{+4}\text{S}^0\text{O}^{-2}_3$ , 5)  $\text{H}^{+1}_2\text{C}^{+4}\text{O}^{-2}\text{N}^{-2}_2$  или  $\text{H}^{+1}_2\text{C}^{+4}\text{O}^{-2}\text{N}^{-1}\text{N}^{-3}$ .

**Пункт 10.**  $\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – щавелевая или этандиовая кислота;  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – мышьяковая кислота;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – тиосульфат натрия. Названия для «виртуальных» веществ  $\text{H}_2\text{CON}_2$  в критерии не включены.

**Пункт 11.** Как правильные ответы засчитывались любые структурные формулы, соответствующие  $\text{H}_2\text{CON}_2$ .

В задании требовалось расставить СО в молекулярной формуле, так что правильный ответ здесь дублируется из 1-го пункта ( $\text{H}^{+1}_2\text{C}^{+4}\text{O}^{-2}\text{N}^{-2}_2$  или  $\text{H}^{+1}_2\text{C}^{+4}\text{O}^{-2}\text{N}^{-1}\text{N}^{-3}$ ) и дополнительными баллами не облагается.

**Пункт 12.**  $2\text{HClO}_3 + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2$  или  $12\text{HClO}_3 + 5\text{Zn} = 5\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ .

**Пункт 13.** Выпишем все орбитали для каждого атома, входящего в состав молекулы. Н – 1s; S – 1s, 2s, 3s; C – 1s, 2s; N – 1s, 2s. Всего 8 s-орбиталей.

## Критерии

Записаны 8 структурных формул	<b>8 × 2 = 16 баллов</b>
Расставлены СО для 5 веществ	<b>1 × 5 = 5 баллов</b>
Даны названия 4 веществ	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
Записано уравнение реакции взаимодействия цинка с хлорноватой кислотой	<b>2 балла</b>
Посчитано количество орбиталей в молекуле HSCN	<b>3 балла</b>
Сумма: <b>30 баллов</b>	
Итого: <b>30 × 1 = 30 баллов</b>	

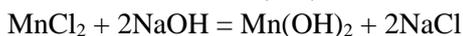
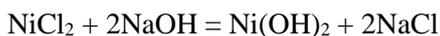
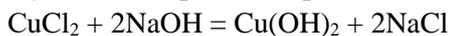


Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019–2020 учебный год. Отборочный этап

## Решения задач для 9 класса с критериями

### Задача 9.1

**Пункт 1.** Уравнения реакций, в которых выпадает осадок:



**Пункт 2.**  $w_1(\text{CuSO}_4) = m/m_{\text{раств}} = 23,94/323,94 = \mathbf{0,0739}$

**Пункт 3.**  $w_2(\text{CuSO}_4) = m/m_{\text{раств}} = 23,94/233,26 = 0,1026$

$w_2(\text{CuSO}_4) - w_1(\text{CuSO}_4) = \mathbf{0,0287}$

**Пункт 4.** Рассчитаем количества реагирующих веществ (поваренная соль – хлорид натрия, NaCl):

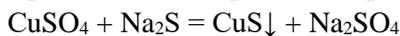
$$n(\text{CuSO}_4) = m/M = 23,94/159,6 = 0,15 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{S}) = m_{\text{р-ра}}/M = 108,4 \cdot 0,18/78,05 = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaCl}) = V\rho w/M = 12,73 \cdot 0,2 \cdot 1,1478/58,44 = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = V\rho w/M = 88,66 \cdot 0,6 \cdot 1,9160/169,9 = 0,60 \text{ моль}$$

При смешении первых двух растворов будет протекать следующая реакция:



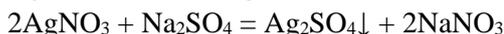
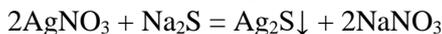
$$n(\text{CuS}) = n(\text{CuSO}_4) = 0,15 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{Na}_2\text{S}) = n(\text{Na}_2\text{S}) - n(\text{CuSO}_4) = 0,25 - 0,15 = 0,10 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{CuSO}_4) = 0,15 \text{ моль}$$

При добавлении NaCl не будет протекать никаких реакций.

При добавлении AgNO<sub>3</sub> выпадет три осадка: AgCl, Ag<sub>2</sub>S и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, рассчитаем их количества.



$$n(\text{Ag}_2\text{S}) = n_{\text{ост}}(\text{Na}_2\text{S}) = 0,10 \text{ моль}$$

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{NaCl}) = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,15 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgNO}_3) - 2n(\text{Ag}_2\text{S}) - n(\text{AgCl}) - 2n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,60 - 0,20 - 0,05 - 0,30 = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaNO}_3) = 2n(\text{Ag}_2\text{S}) + n(\text{AgCl}) + 2n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,20 + 0,05 + 0,30 = 0,55 \text{ моль}$$

Таким образом, в растворе будет  $n_{\text{ост}}(\text{AgNO}_3) = 0,05$  моль и  $n(\text{NaNO}_3) = 0,55$  моль.

Осадок будет содержать  $n(\text{CuS}) = 0,15$  моль,  $n(\text{Ag}_2\text{S}) = 0,10$  моль,  $n(\text{AgCl}) = 0,05$  моль и  $n(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,15$  моль.

Для расчёта концентрации ионов вычислим общий объём раствора:

$$V_{\text{общ}} = V_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) + V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{S}) + V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) + V_{\text{р-ра}}(\text{AgNO}_3)$$

Рассчитаем неизвестные:

$$V_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) = [m_{\text{упарен. р-ра}}(\text{CuSO}_4) - m(\text{CuSO}_4)]/\rho = (233,26 - 23,94)/1 = 209,32 \text{ мл}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{S}) = m_{\text{р-ра}}/\rho = 108,4/1,2140 = 89,29 \text{ мл}$$

$$\text{Следовательно, } V_{\text{общ}} = 209,32 + 89,29 + 12,73 + 88,66 = 400,00 \text{ мл.}$$

Тогда молярные концентрации (моль/л) будут равны:

$$C_{\text{M}}(\text{AgNO}_3) = n/V = 0,0500/0,4000 = \mathbf{0,125 \text{ моль/л}}$$

$$C_{\text{M}}(\text{NaNO}_3) = n/V = 0,5500/0,4000 = \mathbf{1,375 \text{ моль/л}}$$

Для расчёта массовых долей веществ, образующих осадок, рассчитаем массы осадков:

$$m(\text{CuS}) = n \cdot M = 0,15 \cdot 95,61 = 14,34 \text{ г}$$

$$m(\text{Ag}_2\text{S}) = n \cdot M = 0,10 \cdot 247,8 = 24,78 \text{ г}$$

$$m(\text{AgCl}) = n \cdot M = 0,05 \cdot 143,3 = 7,165 \text{ г}$$

$$m(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = n \cdot M = 0,15 \cdot 311,8 = 46,77 \text{ г}$$

$$m_{\text{общ}} = m(\text{CuS}) + m(\text{Ag}_2\text{S}) + m(\text{AgCl}) + m(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 14,34 + 24,78 + 7,165 + 46,77 = 93,055 \text{ г}$$

Тогда массовые доли составят:

$$w(\text{CuS}) = m/m_{\text{общ}} = 14,34/93,055 = \mathbf{0,1541}$$

$$w(\text{Ag}_2\text{S}) = m/m_{\text{общ}} = 24,78/93,055 = \mathbf{0,2663}$$

$$w(\text{AgCl}) = m/m_{\text{общ}} = 7,165/93,055 = \mathbf{0,0770}$$

$$w(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1 - w(\text{CuS}) - w(\text{Ag}_2\text{S}) - w(\text{AgCl}) = \mathbf{0,5026}$$

**Пункт 5.** В растворе осталось 0,05 моль  $\text{Ag}^+$ , для его осаждения необходимо 0,05 моль  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ ), так как реакция проходит 1:1. Рассчитаем объём:

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NaCl}) = nM/(\rho w) = 0,05 \cdot 58,44/(1,1478 \cdot 0,2) = \mathbf{12,73 \text{ мл.}}$$

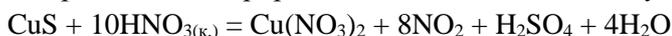
После полного осаждения в растворе останется только  $n(\text{NaNO}_3) = 0,6$  моль.

**Пункт 6.** При термическом разложении протекает реакция:  $2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ . Таким образом,  $\mathbf{X - O_2}$ .

$$n(\text{O}_2) = 0,5n(\text{NaNO}_3) = 0,3 \text{ моль}$$

$$V(\text{O}_2) = nV_m = 0,3 \cdot 22,4 = 6,72 \text{ л}$$

С горячей концентрированной азотной кислотой будут реагировать только  $\text{CuS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ :



Таким образом,  $\mathbf{Y - NO_2}$ .

$$n(\text{NO}_2) = 8[n(\text{CuS}) + n(\text{Ag}_2\text{S})] = 8(0,15 + 0,1) = 2 \text{ моль}$$

$$\text{Так как в газометр отобрали только 75\%, то } n_{\text{отобр}}(\text{NO}_2) = 2 \cdot 0,75 = 1,5 \text{ моль}$$

При пропускании  $\text{NO}_2$  через воду образуется смесь азотной и азотистой кислот, а при пропускании смеси  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$  – только азотная кислота.

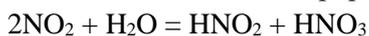


$\text{O}_2$  находится в недостатке, проводим расчёт по нему:

$$n_1(\text{HNO}_3) = 4n(\text{O}_2) = 4 \cdot 0,3 = 1,2 \text{ моль}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2) - 4n(\text{O}_2) = 1,5 - 4 \cdot 0,3 = 0,3 \text{ моль}$$

Тогда оставшийся  $\text{NO}_2$  прореагирует с водой с образованием смеси кислот:



$$n_2(\text{HNO}_3) = 0,5n_{\text{ост}}(\text{NO}_2) = 0,5 \cdot 0,3 = 0,15 \text{ моль}$$

$$n_{\text{общ}}(\text{HNO}_3) = n_1(\text{HNO}_3) + n_2(\text{HNO}_3) = 1,2 + 0,15 = 1,35 \text{ моль}$$

$$n(\text{HNO}_2) = n_2(\text{HNO}_3) = 0,15 \text{ моль}$$

Таким образом, водный раствор представляет из себя смесь 0,15 моль  $\text{HNO}_2$  и 1,35 моль  $\text{HNO}_3$ . Рассчитаем молярные концентрации:

$$C_M(\text{HNO}_2) = n/V = 0,15/0,250 = \mathbf{0,60 \text{ М}}$$

$$C_M(\text{HNO}_3) = n/V = 1,35/0,250 = \mathbf{5,4 \text{ М}}$$

### Критерии

Записаны три реакции ионного обмена	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Рассчитана массовая доля $\text{CuSO}_4$	<b>1 балл</b>
Рассчитано изменение массовой доли $\text{CuSO}_4$	<b>1 балл</b>
Записаны реакции, происходящие при последовательном смешении	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
Рассчитаны молярные концентрации ионов в растворе	<b>4 балла</b>
Рассчитаны массовые доли веществ, образующих осадок	<b>5 баллов</b>
Рассчитан объём добавки $\text{NaCl}$	<b>2 балла</b>
Определены $\mathbf{X, Y}$	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Рассчитан состав раствора после барботирования	<b>6 баллов</b>

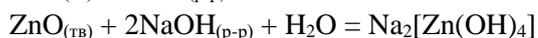
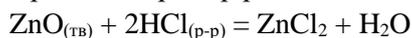
Сумма: **30 баллов**

Итого: **30 × 1 = 30 баллов**

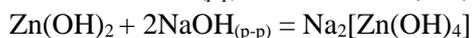
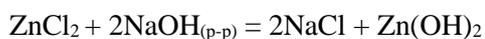
## Задача 9.2

**Пункт 1.** Амфотерные свойства проявляют соединения таких элементов, как цинк, алюминий, а также большое количество переходных металлов (ванадий, хром и т.д.).

Приведём пример реакций с оксидом цинка:



**Пункт 2.** Соль X должна быть растворимой, при этом содержать в своём составе амфотерный металл. В качестве соли может быть использован  $\text{ZnCl}_2$

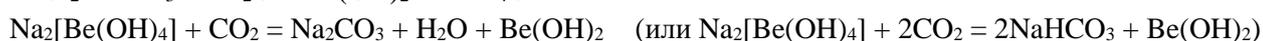
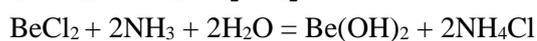
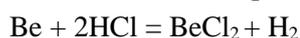
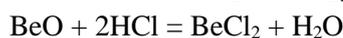
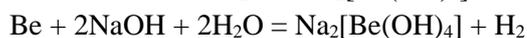
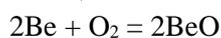


**Пункт 3.** Определим соединение A. Это оксид, причём массовая доля кислорода в нем равна  $1,78/(1,78 + 1) \times 100\% = 64\%$ . Пусть формула оксида  $\text{M}_2\text{O}_n$ . Тогда  $M(\text{M}) = M(\text{O}) \cdot n/w(\text{F}) = 25n = 2M(\text{M}) + 16n$

При  $n = 2$ :  $\text{M} = \text{Be}$ ,  $\text{A} = \text{BeO}$ .

При реакции оксида бериллия с соляной кислотой образуется хлорид  $\text{BeCl}_2$  (D), с щёлочью – гидроксикомплекс  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  (B). Определим C, зная, что из 10 грамм D образуется 5,38 грамм C. Если C содержит один атом бериллия, то его молярная масса 43 г/моль, это  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

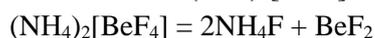
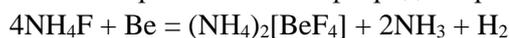
Реакции:



В соединении  $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  натрий имеет степень окисления +1, бериллий +2, кислород -2, водород +1.

**Пункт 4.** В ядерной энергетике бериллий используется в качестве отражателя и замедлителя нейтронов.

**Пункт 6.** Сначала определим F. Очевидно, что оно содержит фтор и бериллий, по данным о массовой доле фтора можно определить, что это  $\text{BeF}_2$ . Теперь можно определить E – зная, что оно похоже на гидроксикомплекс B и разлагается на фториды бериллия и аммония, можно сделать вывод, что это  $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ :



**Пункт 5.**  $\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{H}^+$  – окислитель.

### Критерии

Приведён пример амфотерного оксида и 2 реакции с указанием агрегатного состояния реагирующих веществ	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Приведён пример амфотерного оксида без реакций	<b>0 баллов</b>
Определена соль X	<b>2 балла</b>
Определены M, A – D	<b>1 × 5 = 5 баллов</b>
Записаны 7 реакций	<b>1 × 7 = 7 баллов</b>
Определены степени окисления в веществе B	<b>1 балл</b>
Описание роли M в ядерной энергетике	<b>1 балл</b>
Определены E, F	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Записаны 2 реакции с E и F	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>
Определён окислитель	<b>1 балл</b>

Сумма: **30 баллов**

Итого: **30 × 1 = 30 баллов**

## Задача 9.3

**Пункт 1.** Определим формулу соединения A: запишем его, как  $\text{XF}_n$ . Массовая доля X равна 21,9%, соответственно, на фтор приходится 78,1%.  $M(\text{XF}_n) = M(\text{F}) \cdot n/w(\text{F}) = 24,33n = M(\text{X}) + 19n$ .

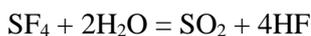
$M(\mathbf{X}) = 5,33n$ . Перебирая целые значения  $n$ , находим, что при  $n = 6$ ,  $\mathbf{X} = \text{S}$ . Таким образом,  $\mathbf{A} = \text{SF}_6$ .

$\mathbf{B}$  – также фторид серы, при его взаимодействии с парами воды однозначно должен образоваться фтороводород и ещё какое-то серосодержащее соединение (назовём его  $\mathbf{Y}$ ). Причём 80%, вероятно, должно быть именно фтороводорода. Зная плотность по воздуху, определим среднюю молярную массу газовой смеси:  $M(\text{смеси}) = 0,993 \times 29 = 28,8 = \chi(\text{HF}) \cdot M(\text{HF}) + \chi(\mathbf{Y}) \cdot M(\mathbf{Y})$ ,  $\chi$  – мольная (она же объёмная) доля газа в смеси.

$$0,8 \cdot 20 + 0,2 \cdot M(\mathbf{Y}) = 28,8, M(\mathbf{Y}) = 64, \mathbf{Y} = \text{SO}_2.$$

Можно сделать вывод, что соединение  $\mathbf{B}$  –  $\text{SF}_4$ .

Реакции:



**Пункт 2.**  $\text{SF}_6$  значительно тяжелее воздуха, это приводит к тому, что газ практически не будет вытекать из сосуда, а за счёт большой плотности будет создавать значительную выталкивающую силу, соответственно, лёгкие предметы могут оставаться на поверхности сосуда.

Определим плотность  $\mathbf{A}$ :  $P \cdot V = (m/M) \cdot R \cdot T$ . Преобразуем это выражение, зная что  $\rho = m/V$ :  $P = (\rho/M) \cdot R \cdot T$ ,  $\rho = P \cdot M / (R \cdot T)$ .

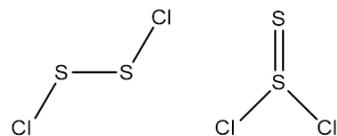
$$\rho = 5870 \text{ г/м}^3 = 5,87 \text{ г/л}$$

Вместо  $\mathbf{A}$  можно использовать другие газы с сопоставимой плотностью (молярной массой). Из неядовитых подойдёт ксенон.

**Пункт 3.** Определим молярную массу  $\mathbf{C}$ :  $P \cdot V = (m/M) \cdot R \cdot T$ ,  $P = (\rho/M) \cdot R \cdot T$ ,  $M = \rho \cdot R \cdot T / P$ .

$M = 0,103 \text{ кг/моль} = 103 \text{ г/моль}$ . Хлорид серы с такой молярной массой –  $\text{SCl}_2$ .

Определим  $\mathbf{D}$ : массовая доля серы в  $\mathbf{B}$  равна 29,63% ( $32 / (32 + 19 \cdot 4) \cdot 100\%$ ), в  $\mathbf{D}$ , соответственно, 47,4%. Тогда его состав  $\text{SCl}$ , но, по условию, в нем должна быть связь (S-S). Значит, оно существует в димерной форме  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Два изомера  $\mathbf{D}$  указаны справа.



**Пункт 4.** При реакции  $\mathbf{C}$  с эквимольным количеством хлора может образоваться только  $\text{SCl}_4$  ( $\mathbf{E}$ ). Попробуем определить строение  $\mathbf{F}$  аналогично пункту 1:  $M(\mathbf{F}) = 43,93 \cdot m$ , где  $m$  – число атомов хлора. При  $m = 7$   $M(\mathbf{F}) = 307,5$ ,  $\mathbf{F} = \text{SAlCl}_7$ , его строение  $(\text{SCl}_3)^+ (\text{AlCl}_4)^-$ .

### Критерии

Определены $\mathbf{A}$ , $\mathbf{B}$ с расчётами	2 × 2 = 4 балла
Определены $\mathbf{A}$ , $\mathbf{B}$ без расчётов	0 баллов
Записаны реакции получения $\mathbf{A}$ , $\mathbf{B}$	1 × 2 = 2 балла
Записана реакция $\mathbf{B}$ с парами воды	1 балл
Дано объяснение эксперимента	3 балла
Рассчитана плотность газа $\mathbf{A}$	2 балла
Приведён подходящий пример газа для эксперимента	2 балла
Приведён пример газа для эксперимента, но газ не отвечает нормам ТБ (ядовитый или взрывоопасный)	0 баллов
Определён состав $\mathbf{C}$ , $\mathbf{D}$	2 × 3 = 6 баллов
Изображены две изомерные формы $\mathbf{D}$	2 балла
Изображена только одна форма $\mathbf{D}$	0 баллов
Определено вещество $\mathbf{E}$	1 балл
Определена молекулярная формула $\mathbf{F}$	2 балла
Установлено строение аддукта $\mathbf{F}$	5 баллов

Сумма: 30 баллов

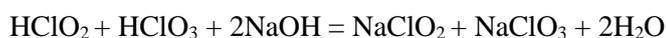
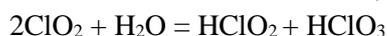
Итого: 30 × 1,5 = 45 баллов

## Задача 9.4

**Пункт 1.** Определим количество щелочи, требующиеся на нейтрализацию раствора:

$$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M = m_{\text{p-ра}} \cdot w(\text{NaOH})/M = 0,148 \text{ моль} = n(\mathbf{B}) + n(\mathbf{C}) \text{ (так как кислоты одноосновные)}$$

Если предположить, что 1 моль каждой кислоты образуется из 1 моль **A**, то тогда  $M(\mathbf{A}) = 145$ , разумных вариантов нет. Если кислоты образуются из двух молей **A**, то  $M(\mathbf{A}) = 67,5$ , **A** = ClO<sub>2</sub>. С самого начала стоило ожидать, что **A** – это кислотный оксид, диспропорционирующий при растворении в воде.



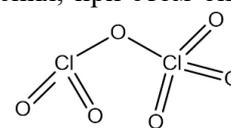
ClO<sub>2</sub> (также как и Cl<sub>2</sub>) используется для отбеливания бумаги, целлюлозы. Связано это с сильно выраженной окислительной активностью этих соединений.

Учитывая, что ClO<sub>2</sub> образуется при восстановлении соли **B** щавелевой кислотой, а также то, что соль **B** получается в результате взаимодействия хлора с щёлочью, можно определить, что **B** – NaClO<sub>3</sub>, **C** – NaClO<sub>2</sub>.



**Пункт 3.** Учитывая, что **D** – также радикал, хлор должен иметь чётную степень окисления, при этом она выше, чем +4, так как озон может быть только окислителем. Тогда **D** – ClO<sub>3</sub>, **D**<sub>2</sub> – Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

ClO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> = ClO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>, так как только в этом случае реакция протекает без изменения числа молекул в газовой фазе. Структура **D**<sub>2</sub> в жидкой фазе на рисунке справа.



Расчёт теплового эффекта:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^\circ(\text{Cl}_2) - 4 \cdot \Delta H^\circ(\text{HCl}) - \Delta H^\circ(\text{ClO}_2) = 2 \cdot (-241,8) - 0 - 4 \cdot (-92,3) + 102,6 = -217 \text{ кДж/моль},$$

в результате реакции выделяется 217 кДж на моль ClO<sub>2</sub>.

**Пункт 5.** Определим молярную массу **E**:  $M(\mathbf{E}) = \rho \cdot V_m = 87 \text{ г/моль}$ , **E** – Cl<sub>2</sub>O. Тогда кислота **F** – HClO.

Кислота **F** – слабый электролит. При растворении **E** в воде её рН понижается, так как образуется кислота.

### Критерии

Определён <b>X</b> с расчётами	<b>1 балл</b>
Определён <b>X</b> без расчётов	<b>0 баллов</b>
Определены <b>A</b> – <b>C</b> с расчётами	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>
Определены <b>A</b> – <b>C</b> без расчётов	<b>0 баллов</b>
Записаны 4 реакции	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
Описана роль/применение <b>A</b> с обоснованием	<b>1 балл</b>
Описана роль/применение <b>A</b> без обоснования	<b>0 баллов</b>
Реакция лабораторного получения <b>A</b>	<b>2 балла</b>
Определено <b>D</b>	<b>3 балла</b>
Записана реакция получения <b>D</b>	<b>1 балл</b>
Определено <b>D</b> <sub>2</sub> с указанием структурной формулы	<b>2 балла</b>
Определено <b>D</b> <sub>2</sub> без указания структурной формулы	<b>0 баллов</b>
Рассчитан тепловой эффект реакции	<b>4 балла</b>
Определены <b>E</b> , <b>F</b>	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Указана сила электролита	<b>1 балл</b>
Указано изменение рН раствора	<b>1 балл</b>

Сумма: **30 баллов**

Итого: **30 × 2 = 60 баллов**



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019–2020 учебный год. Отборочный этап

## Решения задач для 10 класса с критериями

### Задача 10.1

**Пункт 1.** Установим молекулярной формулы алкана **A**. Согласно условию:

$$\frac{Mr(C) - Mr(H)}{Mr(A)} = 0,6902$$

С учётом общей формулы для алканов  $C_nH_{2n+2}$ :

$$\frac{12n - 2n - 2}{14n + 2} = \frac{10n - 2}{14n + 2} = 0,6902 \Leftrightarrow 0,3372n = 3,3804 \Leftrightarrow n = 10.$$

Следовательно,  $C_nH_{2n+2} = C_{10}H_{22}$

**Пункт 2.** Найдём  $Mr(B) = 1,13 \cdot Mr(A) = 1,13 \cdot 142 = 160,5$ .

Щёлочь в спирту – классические условия для проведения реакции дегидрогалогенирования. **C** получается в реакции присоединения **E** к **B**. На основе сказанного выше **C** – галогеналкан, а именно бромалкан (с учётом  $Mr(B) = Mr(Br) = 160$ ).

Итак, составим общую формулу **C**:  $C_nH_{2n+2-y}Br_y$ .

Тогда реакция дегидрогалогенирования запишется следующим образом:



По условию запишем выражение связи молекулярных масс бромалкана и продукта:

$$\frac{12n + 2n + 2 - y + 80y}{12n + 2n + 2 - 2y} = 7,23 \Leftrightarrow 93,46y = 87,22n + 12,46 \Leftrightarrow y = 0,93n + 0,13.$$

Уравнение с двумя переменными. Решаем методом перебора, помня, что  $y$  и  $n$  должны оказаться целыми числами. Находим значения  $n = 2$ ,  $y = 2$ .

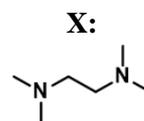
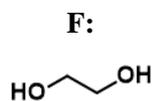
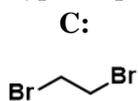
Таким образом, **C** –  $C_2H_4Br_2$ , **D** –  $C_2H_2$ .

Теперь нетрудно догадаться, что вещество **F** – этиленгликоль (содержит 51,61% кислорода по массе).

Вещество **C** получается из **F**, поэтому **C** – 1,2-дибромэтан, а не 1,1-дибромэтан.

При обработке **C** избытком диметиламина получается вещество **X**: тетраметилэтилендиамин (или  $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин). Аббревиатура: TMEДА или TMEDA.

Структурные формулы веществ **C–F** и **X**:

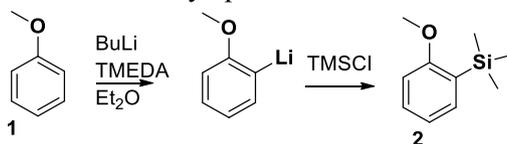


Реагентами для замены гидроксильной группы на бром могут выступать  $HBr$ ,  $PPh_3 + Br_2$  и др.

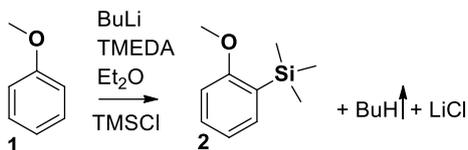
**Пункт 3.**  $BuLi/TMEDA$  является популярной парой, так как TMEDA, комплексуя катионы лития, разрушает агломераты  $BuLi$ , повышая его реакционную способность.

**Пункт 4.** Реакция образования триметилсилиланизола (**2**) протекает в две стадии:

- Депротонирование сильным основанием  $BuLi$  второго положения бензольного кольца.
- $C$ -нуклеофильная атака по атому кремния с замещением хлора.

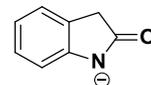


Суммарно реакция записывается:

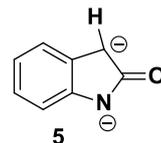


Таким образом вещества **3,1** и **3,2** – это **бутан** и **хлорид лития** (порядок не важен).

**Пункт 5.** Индолинон в первую очередь будет депротонироваться у атома азота, это положение наиболее кислое, так как атом азота довольно электроотрицателен, образующийся анион стабилизирован мезомерным эффектом со стороны бензольного кольца и карбонильной группы (см. рис. справа).

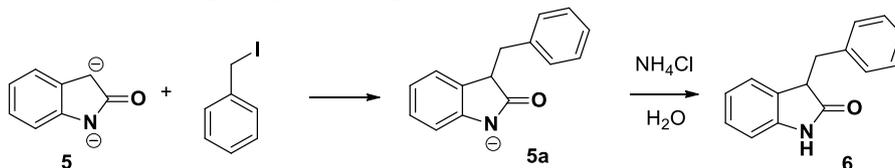


Так как в задаче сказано, что в итоге получается дианион, то стоит оценить остальные положения молекулы на предмет кислотности. Очевидно, что при отрыве любого протона из ароматической части молекулы, получающийся анион не будет стабилизирован мезомерным эффектом. В случае же отрыва протона из метиленовой группы получается дианион, в котором оба анионных центра стабилизированы мезомерным эффектом как бензольного кольца, так и карбонильной группы. Таким образом, структура дианиона такая, как на рисунке справа.

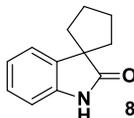


Данный анион является С-нуклеофилом и вступает в реакцию с бензилиодидом по механизму нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ).

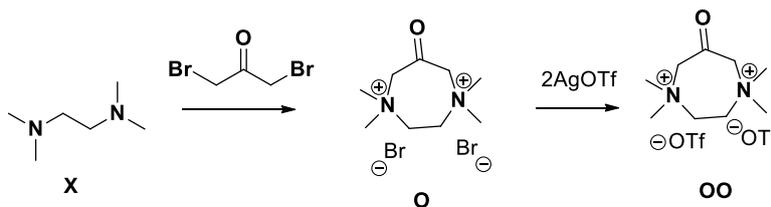
В результате данной реакции получается анион **5a**. Для получения конечного продукта **6** необходимо гидролизовать соль **5a** слабо кислым раствором, роль которого и выполняет  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ .



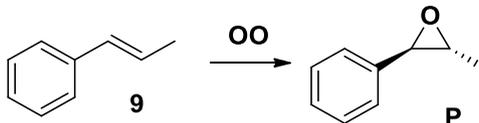
**Пункт 6.** Продукт номер **8** получается аналогично. Двух стадийный процесс, первая стадия – межмолекулярное нуклеофильное замещение, вторая – внутримолекулярное:



**Пункт 7.** Схема образования **OO**:



**Пункт 8.** В результате эпексидирования получается оксиран **P**, причем реакция идет стереоспецифично, а это значит, что из исходного *транс*-алкена **9** получается *транс*-оксиран **P**.



### Критерии

Приведена молекулярная формула вещества <b>A</b>	1 балл
Приведены структурные формулы веществ <b>C – F, X</b> (5 соединений)	2 × 5 = 10 баллов
Указаны реагенты для превращения <b>F</b> в <b>C</b>	2 балла
Названо вещество <b>X</b>	1 балл
Указана аббревиатура вещества <b>X</b>	1 балл
Дано объяснение повышенной активности BuLi в присутствии <b>X</b>	5 баллов
Предложены стадии превращения вещества <b>1</b> в <b>2</b>	5 баллов
Указаны вещества <b>3,1</b> и <b>3,2</b>	2 × 2 = 4 балла

Приведена структурная формула дианиона <b>5</b>	3 балла
Указан механизм реакции дианиона <b>5</b> и бензилиодида	2 балла
Дано объяснение обработки реакционной смеси водным раствором хлорида аммония	3 балла
Определен продукт <b>8</b>	3 балла
Указаны структурные формулы веществ <b>O, OO</b>	2 × 3 = 6 баллов
Указана структурная формула вещества <b>P</b> с учётом стереохимии	4 балла

Сумма: 50 баллов

Итого: 50 × 1,2 = 60 баллов

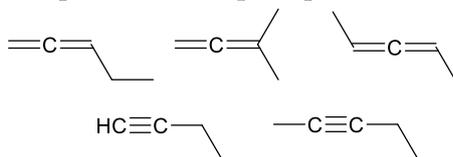
## Задача 10.2

**Пункт 1.** Вычислим степень неопределённости (С. Н.) для вещества с молекулярной формулой  $C_5H_8$ . Для этого запишем молекулярную формулу вещества с пятью атомами углерода, у которого отсутствуют циклические фрагменты и кратные связи:  $C_5H_{12}$ . Тогда С. Н. =  $(12 - 8)/2 = 2$ . Значит, в молекулах вещества могут быть:

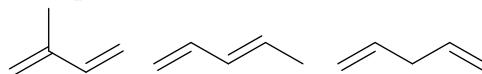
- две двойные связи;
- одна тройная связь;
- два циклических фрагмента;
- один цикл и одна двойная связь.

Исходя из этого, можно предложить следующие структуры для решения задачи (другие варианты, удовлетворяющие условию задачи, тоже являются правильными):

А) Молекулы вещества содержат 1 или 2  $sp$ -гибридных атома углерода (минимум 5 изомеров):



Б) Молекулы вещества содержат две двойные связи (минимум 3 изомера):



В) Молекулы вещества не имеют кратных связей (минимум 2 изомера):



**Пункт 3.** Определим молекулярную формулу углеводорода **A**. При сжигании 10,00 г **A** образуется смесь газов, причём масса смеси уменьшится на 10,00 г, если её пропустить через безводный хлорид кальция. Хлорид кальция – это гигроскопичное вещество, и в данном случае масса смеси газов уменьшается из-за её осушения. Тогда найдём количество водорода, которые было в 10,00 г вещества **A**:

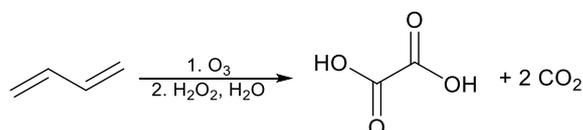
$$n(H) = \frac{10,00}{18,02} \times 2 = 1,11 \text{ моль.}$$

Найдём теперь количество углерода, которые было в 10,00 г **A**:

$$n(C) = \frac{10,00 - 1,11 \times 1,01}{12} = 0,74 \text{ моль.}$$

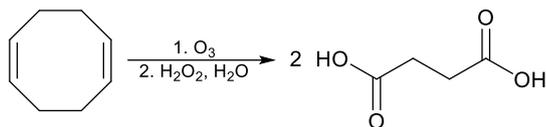
Количества углерода и водорода относятся как 1:1,5. Простейшая молекулярная формула **A** – это  $C_4H_6$  (не  $C_2H_3$ , так как в углеводородах количество атомов водорода всегда чётное), но без дополнительной информации верна будет любая другая брутто-формула, удовлетворяющая приведённому расчёту и где количество атомов водорода чётное.

**Пункт 4.** Исходя из того факта, что **A** взаимодействует с озоном, можно сделать вывод, что оно содержит двойные связи (одну или несколько). При этом при обработке водным раствором  $H_2O_2$  продукта озонирования получается только одно вещество. Значит, формула  $C_4H_6$  не подходит, так как в этом случае на выходе получим несколько веществ:

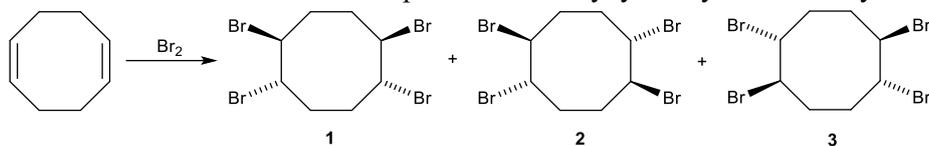


Бута-1,3-диен также не подходит потому, что через его молекулу нельзя провести три плоскости симметрии. Умножим индексы в формуле  $C_4H_6$  на два, получим  $C_8H_{12}$ . Такой формуле соответствует циклооктадиен, а его

структурная формула полностью удовлетворяет условию задачи. Запишем реакцию озонирования этого вещества:

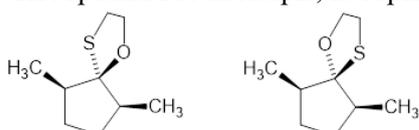


При взаимодействии с избытком бромной воды будут получаться следующие вещества:

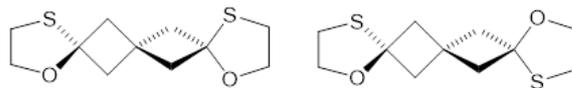


2 и 3 являются оптическими изомерами.

**Пункт 5.** Изобразим все изомеры, которые получаются в Реакции 1 и Реакции 2:



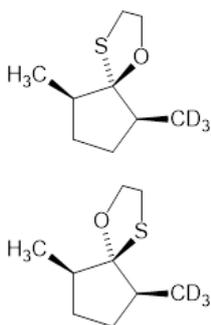
Продукты реакции 1



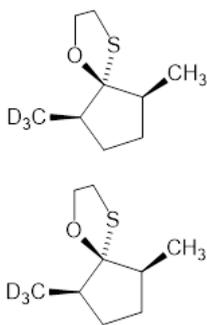
Продукты реакции 2

Продукты Реакции 1 не являются оптическими изомерами, в отличие от продуктов Реакции 2.

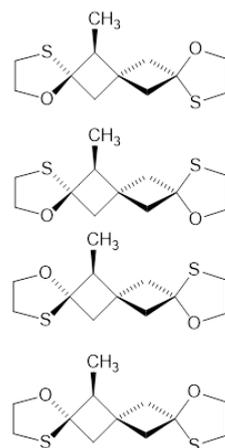
Изобразим теперь структурные формулы продуктов, которые получаются по Реакции 3 и Реакции 4 и соответствующие им оптические изомеры:



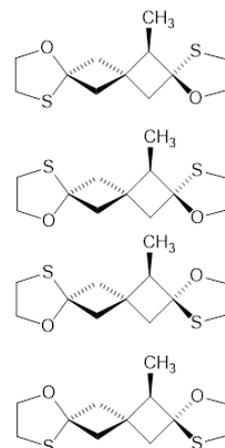
Продукты реакции 3



Оптические изомеры продуктов реакции 3



Продукты реакции 4



Оптические изомеры продуктов реакции 4

### Критерии

Приведены 5 структурных изомеров с 1 или 2 sp-гибридными атомами углерода	1 × 5 = 5 баллов
Приведены 3 структурных изомера с двумя двойными связями	1 × 3 = 3 балла
Приведены 2 структурных формулы без кратных связей	1 × 2 = 2 балла
Определена молекулярная формула А	3 балла
Приведено уравнение реакции озонирования	3 балла
Изображены 3 изомера (включая пару энантиомеров) 1,2,5,6-тетрабромциклооктана	1 × 3 = 3 балла
Изображены 2 диастереомера в реакции 1	1 × 2 = 2 балла
Изображены 2 энантиомера в реакции 2	1 × 2 = 2 балла
Изображены 2 пары энантиомеров в реакции 3	2 × 2 = 4 балла
Изображены 4 пары энантиомеров в реакции 4	2 × 4 = 8 баллов

Сумма: 35 баллов

Итого: 35 × 1,2 = 42 баллов

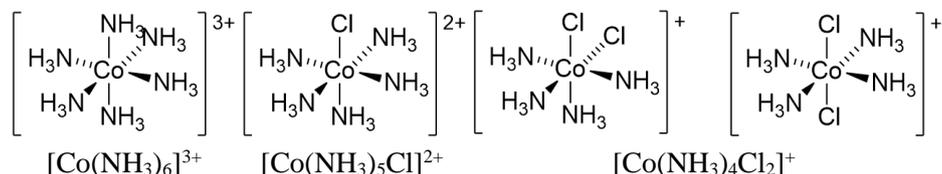
### Задача 10.3

**Пункт 1.** Разные количества осадка в каждой реакции обусловлены прочностью связывания хлоридов с ионами металла: некоторые хлориды являются лигандами и непосредственно связаны с ионом кобальта (входят

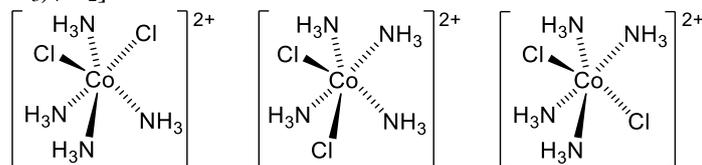
в так называемую *внутреннюю координационную сферу*), а некоторые являются лишь противоионами и входят в т.н. *внешнюю* координационную сферу, то есть связаны с комплексным ионом только электростатически и не образуют с ним химическую связь. Напишем и уравняем указанные в задаче реакции, распределив хлориды во внутреннюю и внешнюю координационные сферы в соответствии с количеством осадка AgCl:

- 1)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{AgNO}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}\downarrow$
- 2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2 + 2\text{AgCl}\downarrow$
- 3)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{AgNO}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3) + \text{AgCl}\downarrow$

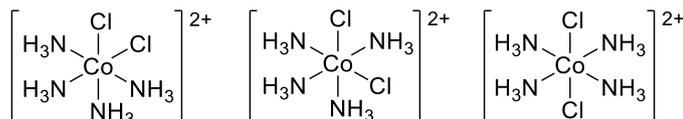
**Пункт 2.** Определим, какую геометрию должны иметь частицы, заключённые в приведённых выше уравнениях в квадратные скобки. Допустим, что они октаэдрические. Изобразим все возможные структуры для каждой из частиц:



Допустим, что частицы могут иметь геометрию тригональной призмы. Но тогда можно изобразить 3 структурные формулы для иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ :

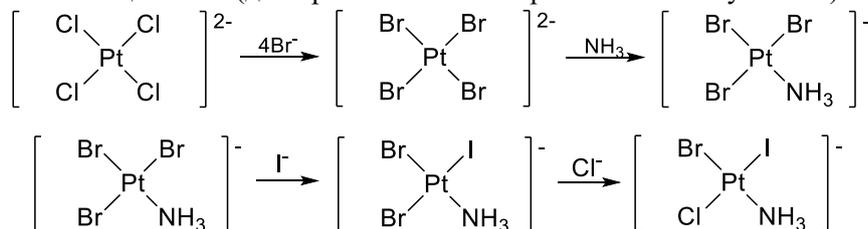


Аналогично, если допустить, что данный ион имеет строение шестиугольника, то можно изобразить три изомерных катиона:



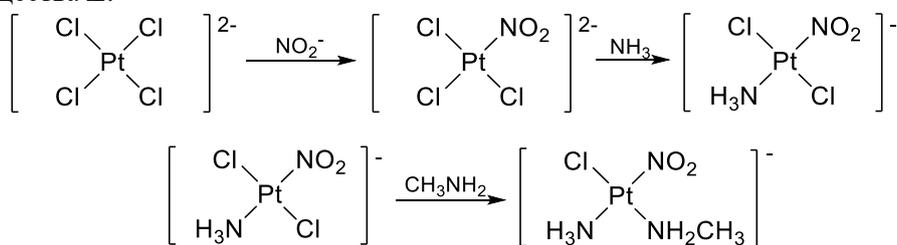
Альфред Вернер выделил только два отличающихся друг от друга вещества, имеющих брутто-формулу  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . Значит, обсуждаемые частицы имеют октаэдрическое строение.

**Пункт 3.** Запишем синтез вещества **D** (для простоты записи противоионы не указаны):

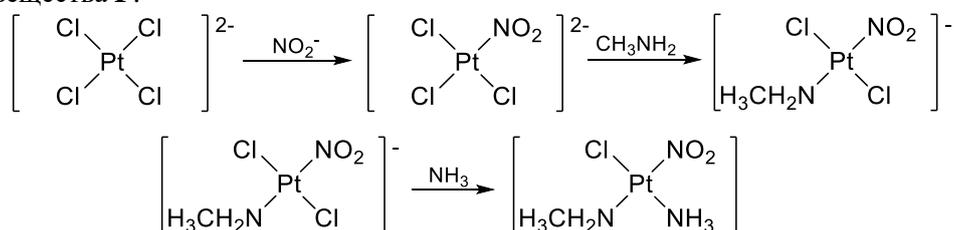


Помимо *транс*-эффекта необходимо учесть большую прочность связи Pt-N, чем Pt-IaI. В данной цепочке это проявляется на третьей стадии.

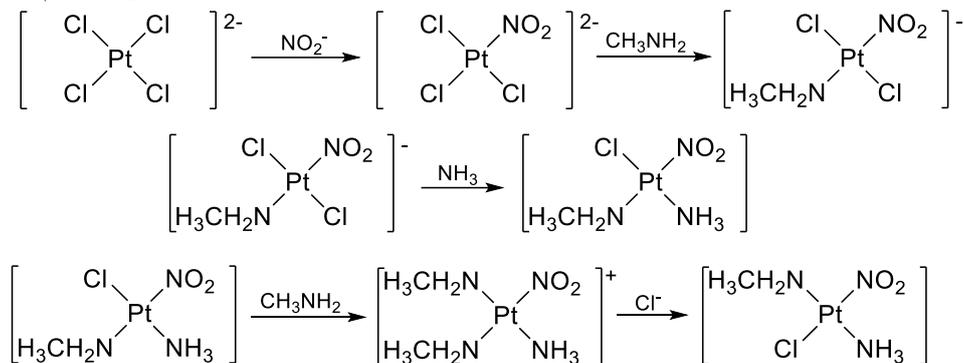
Запишем синтез вещества **E**:



Запишем синтез вещества **F**:



Запишем синтез вещества **G**:



Метильная группа слабо влияет как на поляризуемость, так и на стерическую загруженность атома азота в метиламине по сравнению с аммиаком, потому что транс-эффект метиламина должен быть схож с аммиаком.

### Критерии

Приведены 3 уравнения реакции	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>
Приведено объяснение явления	<b>1 балл</b>
Приведена правильная геометрия соединений <b>A – C<sub>2</sub></b>	<b>2 × 4 = 8 баллов</b>
Определена структура соединений <b>A – C<sub>2</sub></b>	<b>1,5 × 4 = 6 баллов</b>
Приведена правильная аргументация для структуры соединений	<b>1,5 × 4 = 6 баллов</b>
Представлена методика синтеза соединений <b>D – G</b>	<b>1,5 × 4 = 6 баллов</b>
Объяснено положение метиламина в ряду <i>транс</i> -влияния	<b>2 балла</b>

Сумма: **35 баллов**

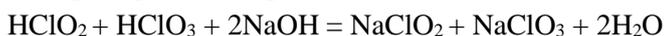
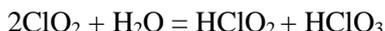
Итого: **35 × 1 = 35 баллов**

### Задача 10.4

**Пункт 1.** Определим количество щелочи, требующиеся на нейтрализацию раствора:

$$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M = m_{\text{p-ра}} \cdot w(\text{NaOH})/M = 0,148 \text{ моль} = n(\mathbf{B}) + n(\mathbf{C}) \text{ (так как кислоты одноосновные)}$$

Если предположить, что 1 моль каждой кислоты образуется из 1 моль **A**, то тогда  $M(\mathbf{A}) = 145$ , разумных вариантов нет. Если кислоты образуются из двух молей **A**, то  $M(\mathbf{A}) = 67,5$ , **A** = ClO<sub>2</sub>. С самого начала стоило ожидать, что **A** – это кислотный оксид, диспропорционирующий при растворении в воде.



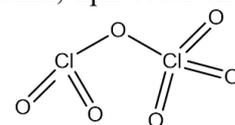
ClO<sub>2</sub> (также как и Cl<sub>2</sub>) используется для отбеливания бумаги, целлюлозы. Связано это с сильно выраженной окислительной активностью этих соединений.

Учитывая, что ClO<sub>2</sub> образуется при восстановлении соли **B** щавелевой кислотой, а также то, что соль **B** получается в результате взаимодействия хлора с щёлочью, можно определить, что **B** – NaClO<sub>3</sub>, **C** – NaClO<sub>2</sub>.



**Пункт 3.** Учитывая, что **D** – также радикал, хлор должен иметь чётную степень окисления, при этом она выше, чем +4, так как озон может быть только окислителем. Тогда **D** – ClO<sub>3</sub>, **D<sub>2</sub>** – Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

ClO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> = ClO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>, так как только в этом случае реакция протекает без изменения числа молекул в газовой фазе. Структура **D<sub>2</sub>** в жидкой фазе – на рисунке справа.



Расчёт теплового эффекта:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^\circ(\text{Cl}_2) - 4 \cdot \Delta H^\circ(\text{HCl}) - \Delta H^\circ(\text{ClO}_2) = 2 \cdot (-241,8) - 0 - 4 \cdot (-92,3) + 102,6 = -217 \text{ кДж/моль},$$

в результате реакции выделяется 217 кДж на моль ClO<sub>2</sub>.

**Пункт 5.** Определим молярную массу **E**:  $M(\mathbf{E}) = \rho \cdot V_m = 87 \text{ г/моль}$ , **E** – Cl<sub>2</sub>O. Тогда кислота **F** – HClO.

Определим её концентрацию ( $V_{\text{p-ра}} = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$ ):  $c(\mathbf{F}) = n(\mathbf{F})/V_{\text{p-ра}} = 2 \cdot n(\mathbf{E})/V_{\text{p-ра}} = 0,12 \text{ моль/л}$ .

Для слабых кислот можно считать, что  $\alpha$  (степень диссоциации) =  $(K_a/c)^{0,5}$ :

$$K_a = \alpha^2 c = 3 \cdot 10^{-8}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(\alpha \cdot c) = -0,51\lg(K_a \cdot c) = 4,22$$

### Критерии

Определён <b>X</b> с расчётами	<b>1 балл</b>
Определён <b>X</b> без расчётов	<b>0 баллов</b>
Определены <b>A – C</b> с расчётами	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>
Определены <b>A – C</b> без расчётов	<b>0 баллов</b>
Записаны 4 реакции	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
Описана роль/применение <b>A</b> с обоснованием	<b>1 балл</b>
Описана роль/применение <b>A</b> без обоснования	<b>0 баллов</b>
Реакция лабораторного получения <b>A</b>	<b>2 балла</b>
Определено <b>D</b>	<b>3 балла</b>
Записана реакция получения <b>D</b>	<b>1 балл</b>
Определено <b>D<sub>2</sub></b> с указанием структурной формулы	<b>2 балла</b>
Определено <b>D<sub>2</sub></b> без указания структурной формулы	<b>0 баллов</b>
Рассчитан тепловой эффект реакции	<b>2 балла</b>
Определено, возможна ли обратная реакция при стандартной температуре с расчётами	<b>4 балла</b>
Определено, возможна ли обратная реакция при стандартной температуре без расчётов	<b>0 баллов</b>
Рассчитана температура, при которой обратная реакция возможна	<b>4 балла</b>
Определены <b>E, F</b>	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Рассчитана константа диссоциации <b>F</b>	<b>3 балла</b>
Рассчитан pH раствора	<b>3 балла</b>

Сумма: **40 баллов**

Итого: **40 × 1,1 = 44 балла**



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019–2020 учебный год. Отборочный этап

## Решения задач для 11 класса с критериями

### Задача 11.1

**Пункт 1.** Установим молекулярной формулы алкана **A**. Согласно условию:

$$\frac{Mr(C) - Mr(H)}{Mr(A)} = 0,6902$$

С учётом общей формулы для алканов  $C_nH_{2n+2}$ :

$$\frac{12n - 2n - 2}{14n + 2} = \frac{10n - 2}{14n + 2} = 0,6902 \Leftrightarrow 0,3372n = 3,3804 \Leftrightarrow n = 10.$$

Следовательно,  $C_nH_{2n+2} = C_{10}H_{22}$

**Пункт 2.** Найдём  $Mr(B) = 1,13 \cdot Mr(A) = 1,13 \cdot 142 = 160,5$ .

Щёлочь в спирту – классические условия для проведения реакции дегидрогалогенирования. **C** получается в реакции присоединения **E** к **B**. На основе сказанного выше **C** – галогеналкан, а именно бромалкан (с учётом  $Mr(B) = Mr(Br) = 160$ ).

Итак, составим общую формулу **C**:  $C_nH_{2n+2-y}Br_y$ .

Тогда реакция дегидрогалогенирования запишется следующим образом:



По условию запишем выражение связи молекулярных масс бромалкана и продукта:

$$\frac{12n + 2n + 2 - y + 80y}{12n + 2n + 2 - 2y} = 7,23 \Leftrightarrow 93,46y = 87,22n + 12,46 \Leftrightarrow y = 0,93n + 0,13.$$

Уравнение с двумя переменными. Решаем методом перебора, помня, что  $y$  и  $n$  должны оказаться целыми числами. Находим значения  $n = 2$ ,  $y = 2$ .

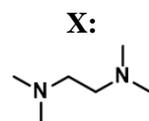
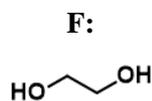
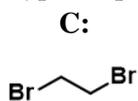
Таким образом, **C** –  $C_2H_4Br_2$ , **D** –  $C_2H_2$ .

Теперь нетрудно догадаться, что вещество **F** – этиленгликоль (содержит 51,61% кислорода по массе).

Вещество **C** получается из **F**, поэтому **C** – 1,2-дибромэтан, а не 1,1-дибромэтан.

При обработке **C** избытком диметиламина получается вещество **X**: тетраметилэтилендиамин (или  $N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин). Аббревиатура: TMEДА или TMEDA.

Структурные формулы веществ **C–F** и **X**:

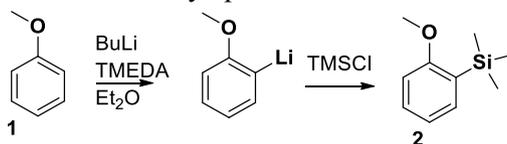


Реагентами для замены гидроксильной группы на бром могут выступать  $HBr$ ,  $PPh_3 + Br_2$  и др.

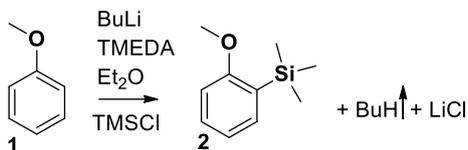
**Пункт 3.**  $BuLi/TMEDA$  является популярной парой, так как TMEDA, комплексуя катионы лития, разрушает агрегаты  $BuLi$ , повышая его реакционную способность.

**Пункт 4.** Реакция образования триметилсилиланизола (**2**) протекает в две стадии:

- Депротонирование сильным основанием  $BuLi$  второго положения бензольного кольца.
- $C$ -нуклеофильная атака по атому кремния с замещением хлора.

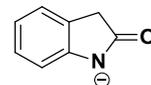


Суммарно реакция записывается:

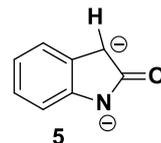


Таким образом вещества **3,1** и **3,2** – это **бутан** и **хлорид лития** (порядок не важен).

**Пункт 5.** Индолинон в первую очередь будет депротонироваться у атома азота, это положение наиболее кислотное, так как атом азота довольно электроотрицателен, образующийся анион стабилизирован мезомерным эффектом со стороны бензольного кольца и карбонильной группы (см. рис. справа).

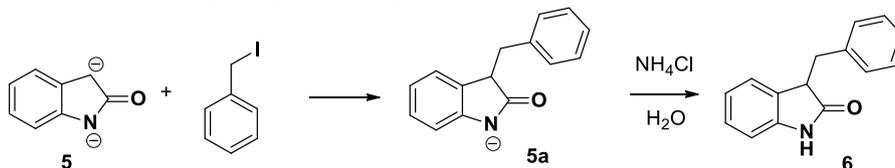


Так как в задаче сказано, что в итоге получается дианион, то стоит оценить остальные положения молекулы на предмет кислотности. Очевидно, что при отрыве любого протона из ароматической части молекулы, получающийся анион не будет стабилизирован мезомерным эффектом. В случае же отрыва протона из метиленовой группы получается дианион, в котором оба анионных центра стабилизированы мезомерным эффектом как бензольного кольца, так и карбонильной группы. Таким образом, структура дианиона такая, как на рисунке справа.

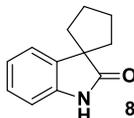


Данный анион является С-нуклеофилом и вступает в реакцию с бензилиодидом по механизму нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ).

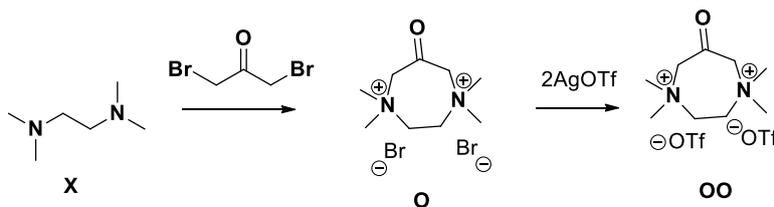
В результате данной реакции получается анион **5a**. Для получения конечного продукта **6** необходимо гидролизовать соль **5a** слабо кислым раствором, роль которого и выполняет  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ .



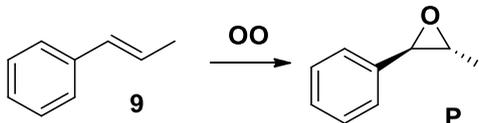
**Пункт 9.** Продукт номер **8** получается аналогично. Двух стадийный процесс, первая стадия – межмолекулярное нуклеофильное замещение, вторая – внутримолекулярное:



**Пункт 10.** Схема образования **OO**:



**Пункт 11.** В результате эпексидирования получается оксиран **P**, причем реакция идет стереоспецифично, а это значит, что из исходного *транс*-алкена **9** получается *транс*-оксиран **P**.



### Критерии

Приведена молекулярная формула вещества <b>A</b>	1 балл
Приведены структурные формулы веществ <b>C – F, X</b> (5 соединений)	2 × 5 = 10 баллов
Указаны реагенты для превращения <b>F</b> в <b>C</b>	2 балла
Названо вещество <b>X</b>	1 балл
Указана аббревиатура вещества <b>X</b>	1 балл
Дано объяснение повышенной активности <b>BuLi</b> в присутствии <b>X</b>	5 баллов
Предложены стадии превращения вещества <b>1</b> в <b>2</b>	5 баллов
Указаны вещества <b>3,1</b> и <b>3,2</b>	2 × 2 = 4 балла

Приведена структурная формула дианиона <b>5</b>	3 балла
Указан механизм реакции дианиона <b>5</b> и бензилиодида	2 балла
Дано объяснение обработки реакционной смеси водным раствором хлорида аммония	3 балла
Определен продукт <b>8</b>	3 балла
Указаны структурные формулы веществ <b>O, OO</b>	2 × 3 = 6 баллов
Указана структурная формула вещества <b>P</b> с учётом стереохимии	4 балла

Сумма: **50 баллов**

Итого: **50 × 1 = 50 баллов**

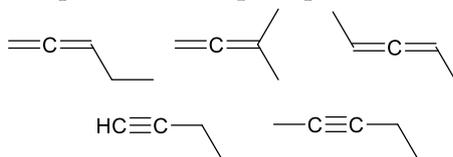
## Задача 11.2

**Пункт 1.** Вычислим степень неопределённости (С. Н.) для вещества с молекулярной формулой  $C_5H_8$ . Для этого запишем молекулярную формулу вещества с пятью атомами углерода, у которого отсутствуют циклические фрагменты и кратные связи:  $C_5H_{12}$ . Тогда  $C. Н. = (12 - 8)/2 = 2$ . Значит, в молекулах вещества могут быть:

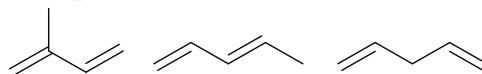
- две двойные связи;
- одна тройная связь;
- два циклических фрагмента;
- один цикл и одна двойная связь.

Исходя из этого, можно предложить следующие структуры для решения задачи (другие варианты, удовлетворяющие условию задачи, тоже являются правильными):

А) Молекулы вещества содержат 1 или 2  $sp$ -гибридных атома углерода (минимум 5 изомеров):



Б) Молекулы вещества содержат две двойные связи (минимум 3 изомера):



В) Молекулы вещества не имеют кратных связей (минимум 2 изомера):



**Пункт 3.** Определим молекулярную формулу углеводорода **A**. При сжигании 10,00 г **A** образуется смесь газов, причём масса смеси уменьшится на 10,00 г, если её пропустить через безводный хлорид кальция. Хлорид кальция – это гигроскопичное вещество, и в данном случае масса смеси газов уменьшается из-за её осушения. Тогда найдём количество водорода, которые было в 10,00 г вещества **A**:

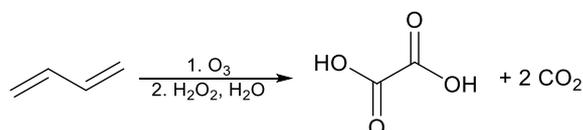
$$n(H) = \frac{10,00}{18,02} \times 2 = 1,11 \text{ моль.}$$

Найдём теперь количество углерода, которые было в 10,00 г **A**:

$$n(C) = \frac{10,00 - 1,11 \times 1,01}{12} = 0,74 \text{ моль.}$$

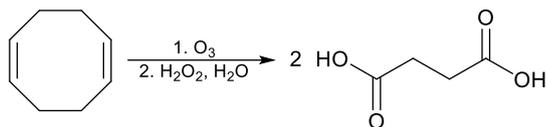
Количества углерода и водорода относятся как 1:1,5. Простейшая молекулярная формула **A** – это  $C_4H_6$  (не  $C_2H_3$ , так как в углеводородах количество атомов водорода всегда чётное), но без дополнительной информации верна будет любая другая брутто-формула, удовлетворяющая приведённому расчёту и где количество атомов водорода чётное.

**Пункт 4.** Исходя из того факта, что **A** взаимодействует с озоном, можно сделать вывод, что оно содержит двойные связи (одну или несколько). При этом при обработке водным раствором  $H_2O_2$  продукта озонирования получается только одно вещество. Значит, формула  $C_4H_6$  не подходит, так как в этом случае на выходе получим несколько веществ:

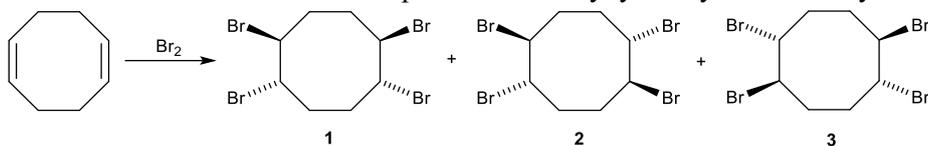


Бута-1,3-диен также не подходит потому, что через его молекулу нельзя провести три плоскости симметрии. Умножим индексы в формуле  $C_4H_6$  на два, получим  $C_8H_{12}$ . Такой формуле соответствует циклооктадиен, а его

структурная формула полностью удовлетворяет условию задачи. Запишем реакцию озонирования этого вещества:

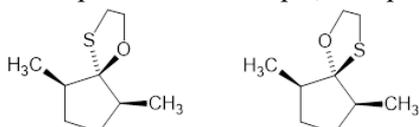


При взаимодействии с избытком бромной воды будут получаться следующие вещества:

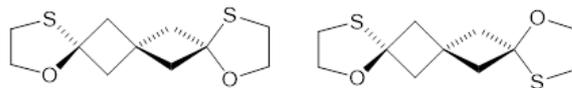


2 и 3 являются оптическими изомерами.

**Пункт 5.** Изобразим все изомеры, которые получаются в Реакции 1 и Реакции 2:



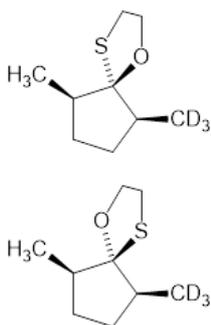
Продукты реакции 1



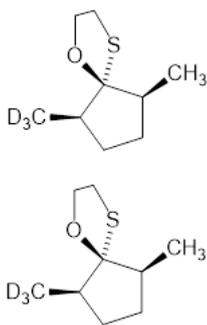
Продукты реакции 2

Продукты Реакции 1 не являются оптическими изомерами, в отличие от продуктов Реакции 2.

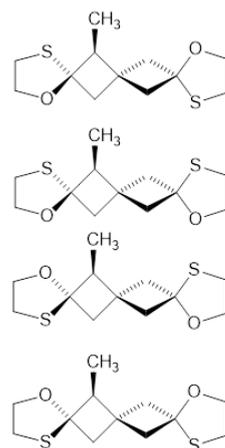
Изобразим теперь структурные формулы продуктов, которые получаются по Реакции 3 и Реакции 4 и соответствующие им оптические изомеры:



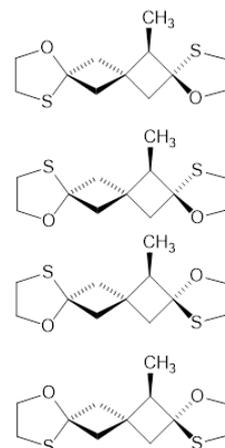
Продукты реакции 3



Оптические изомеры продуктов реакции 3



Продукты реакции 4



Оптические изомеры продуктов реакции 4

### Критерии

Приведены 5 структурных изомеров с 1 или 2 sp-гибридными атомами углерода	1 × 5 = 5 баллов
Приведены 3 структурных изомера с двумя двойными связями	1 × 3 = 3 балла
Приведены 2 структурных формулы без кратных связей	1 × 2 = 2 балла
Определена молекулярная формула А	3 балла
Приведено уравнение реакции озонирования	3 балла
Изображены 3 изомера (включая пару энантиомеров) 1,2,5,6-тетрабромциклооктана	1 × 3 = 3 балла
Изображены 2 диастереомера в реакции 1	1 × 2 = 2 балла
Изображены 2 энантиомера в реакции 2	1 × 2 = 2 балла
Изображены 2 пары энантиомеров в реакции 3	2 × 2 = 4 балла
Изображены 4 пары энантиомеров в реакции 4	2 × 4 = 8 баллов

Сумма: 35 баллов

Итого: 35 × 1 = 35 баллов

### Задача 11.3

**Пункт 1.** Для того, чтобы вывести зависимость межфазного потенциала ( $\varphi_b = \varphi^m - \varphi^{aq}$ ) приравняем электрохимические потенциалы  $i$ -й частицы в двух фазах:

$$\tilde{\mu}_i^{aq} = \tilde{\mu}_i^m$$

$$\mu_i^{o\,aq} + RT \ln a_i^{aq} + z_i F \varphi^{aq} = \mu_i^{o\,m} + RT \ln a_i^m + z_i F \varphi^m$$

Проведём простейшие преобразования:

$$z_i F (\varphi^m - \varphi^{aq}) = \mu_i^{o\,aq} - \mu_i^{o\,m} + RT \ln \frac{a_i^{aq}}{a_i^m}$$

$$\varphi^m - \varphi^{aq} = \frac{\mu_i^{o\,aq} - \mu_i^{o\,m}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{aq}}{a_i^m}$$

Принимая во внимание, что  $\ln k_i = -\frac{\mu_i^{o\,m} - \mu_i^{o\,aq}}{RT}$  или  $\mu_i^{o\,aq} - \mu_i^{o\,m} = RT \ln k_i$ , получим:

$$\varphi_b = \frac{RT}{z_i F} \ln k_i + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^{aq}}{a_i^m} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{k_i a_i^{aq}}{a_i^m}.$$

Таким образом, мы получили выражение  $\varphi_b = f(a_i^{aq}, a_i^m)$ .

**Пункт 2.** Проведём линеаризацию полученного выражения. Для этого преобразуем выражение как:

$$\varphi_b = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{k_i a_i^{aq}}{a_i^m} = \frac{RT}{z_i F} \ln k_i - \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^m + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{aq}$$

Так как в условии сказано, что при введении специального вещества можно считать, что  $a_i^m = const$ , то слагаемое  $\frac{RT}{z_i F} \ln k_i - \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^m$  также является константой. Тогда

$$\varphi_b^o = \frac{RT}{z_i F} \ln k_i - \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^m = const$$

$$\varphi_b = \varphi_b^o + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{aq}$$

Таким образом, мы получили выражение для скачка межфазного потенциала на границе раствор/мембрана ИСЭ. Действительно, это уравнение совпадает с уравнением прямой  $y(x) = kx + b$ , если

$$x = \ln a_i^{aq}, \quad b = \varphi_b^o, \quad k = \frac{RT}{z_i F}.$$

То есть рассматриваемая функция является прямой линией в координатах  $\varphi_b - \ln a_i^{aq}$  с углом наклона, равным  $RT/z_i F$ , при этом отрезок от начала координат до пересечения функции с осью ординат равен  $\varphi_b^o$ .

Тогда наклон кривой равен:

$$k = \frac{RT}{z_i F} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298,15 \text{ К}}{z_i \cdot 96\,485 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{В}}} = \frac{0,02569}{z_i} \text{ В} = \frac{25,69}{z_i} \text{ мВ}.$$

Обычно при потенциометрии используют десятичный логарифм, тогда угол наклона функции будет в  $\lg 10$  раз больше, т.е.

$$S = \lg 10 k = 2,303 \frac{25,69}{z_i} \text{ мВ} = \frac{59,2}{z_i} \text{ мВ}.$$

Таким образом, при  $z_i = 1$  наклон равен **25,69 мВ (59,2 мВ)**; при  $z_i = 2$  наклон – **12,85 мВ (29,6 мВ)**.

**Пункт 3.** Этот пункт можно решить аналитическим или графическим способом. Перед решением нам необходимо убедиться, что нет отклоняющихся значений или выбросов. Построим график зависимости в координатах  $E - \lg a_{Cu^{2+}}$  и проведём линию, наилучшим образом соединяющую градуировочные точки, т.е. проведём линейный фитинг.

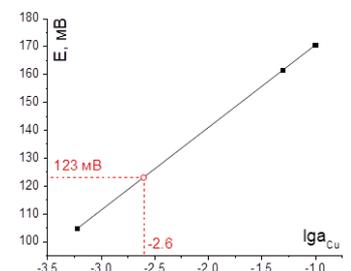
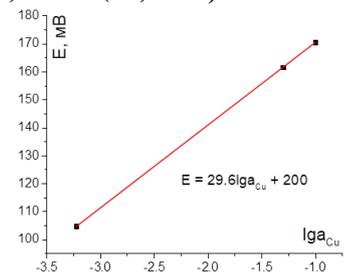
Для аналитического способа подставим значение  $E$  в полученное уравнение (см. график) и найдём активность ионов меди (II). Аналогичное уравнение можно получить, решая систему, состоящую из уравнений прямой для двух точек из таблицы, например:

$$\begin{cases} 170,4 = k \cdot \lg 0,1 + b \\ 104,7 = k \cdot \lg(6 \cdot 10^{-4}) + b \end{cases}$$

Обратим внимание, что получившийся коэффициент  $k$  совпадает с рассчитанным углом наклона для двухзарядного иона (29,6 мВ).

Графически эта задача решается интерполяцией, то есть путём проведения перпендикуляров из точки с известным значением  $E$  до построенной линейной функции и от точки пересечения построенного перпендикуляра и функции до оси абсцисс.

Таким образом, получим  $\lg a_{Cu^{2+}} = -2,6$ , что соответствует активности  $a_{Cu^{2+}} = 2,5 \text{ мМ}$ .



При добавлении сульфида бария протекает реакция:  $\text{CuSO}_4 + \text{BaS} = \text{CuS} + \text{BaSO}_4$ , таким образом, концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшается, а, следовательно, **уменьшается и межфазный потенциал**, так же, как и э.д.с. ячейки в целом.

**Пункт 4.** В выражение электрохимического потенциала  $i$ -й частицы фигурирует электростатический потенциал ( $\varphi^\alpha$ ), который представляет собой характеристику фазы как таковой. Этот потенциал не зависит от какого-то сорта частиц, то есть не зависит от природы или концентрации рассматриваемых частиц. Это связано с определением данного потенциала: внутренний потенциал фазы  $\alpha$  – это работа по переносу пробного (воображаемого единичного положительного) заряда из бесконечно удалённой точки в вакууме в точку, находящуюся внутри фазы  $\alpha$ .

Запишем выражения равенства электрохимических потенциалов  $i$ -й и  $j$ -й частиц в двух фазах:

$$\begin{cases} \mu_i^{o\,aq} + RT \ln a_i^{aq} + z_i F \varphi^{aq} = \mu_i^{o\,m} + RT \ln a_i^m + z_i F \varphi^m \\ \mu_j^{o\,aq} + RT \ln a_j^{aq} + z_j F \varphi^{aq} = \mu_j^{o\,m} + RT \ln a_j^m + z_j F \varphi^m \end{cases}$$

Тогда выразим межфазный потенциал из первого и второго уравнений:

$$\begin{cases} \varphi_b = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{k_i a_i^{aq}}{a_i^m} \\ \varphi_b = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{k_j a_j^{aq}}{a_j^m} \end{cases}$$

Приравняв данные выражения, получим:

$$\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{k_i a_i^{aq}}{a_i^m} = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{k_j a_j^{aq}}{a_j^m}$$

Или в другой форме

$$\left( \frac{k_i a_i^{aq}}{a_i^m} \right)^{\frac{1}{z_i}} = \left( \frac{k_j a_j^{aq}}{a_j^m} \right)^{\frac{1}{z_j}}$$

По условию  $z_i = z_j = 1$ , тогда приведённое выше равенство можно упростить:

$$\frac{k_i a_i^{aq}}{a_i^m} = \frac{k_j a_j^{aq}}{a_j^m}$$

Выразим отношение активностей ионов двух типов в сенсорной фазе:

$$\frac{a_j^m}{a_i^m} = \frac{k_j a_j^{aq}}{k_i a_i^{aq}}$$

Подставив конкретные значения получим:

$$\frac{a_j^m}{a_i^m} = \frac{10^{-5} \cdot 0,1}{10^{-4} \cdot 0,01} = 1$$

Таким образом, в рассматриваемом случае  $a_j^m = a_i^m$ .

Далее, раскрыв понятие активности, как  $a = \gamma C$ , где  $\gamma$  – коэффициент активности, а  $C$  – концентрация, запишем:  $C_j^m \gamma_j^m = C_i^m \gamma_i^m$ . Так как по условию сказано, что  $\gamma_i^\alpha = 1$ , то получим, что  $C_j^m = C_i^m$ . Последнее означает, что **в фазе сенсора ионов типа  $j$  находится столько же, сколько и ионов типа  $i$ .**

### Критерии

Вывод зависимости межфазного потенциала от активностей частицы в двух фазах	<b>6 баллов</b>
Определение координат	<b>3 балла</b>
Расчёт наклона функции	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>
Определение активности аналита в неизвестном образце	<b>3 балла</b>
Качественный характер изменения потенциала	<b>3 балла</b>
Связь активностей определяемого и мешающего ионов	<b>6 баллов</b>
Оценка избытка ионов одного вида над другим	<b>3 балла</b>

Сумма: **30 баллов**

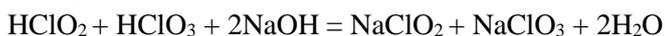
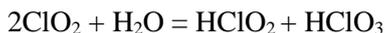
Итого: **30 × 1,5 = 45 баллов**

### Задача 11.4

**Пункт 1.** Определим количество щелочи, требующиеся на нейтрализацию раствора:

$$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M = m_{\text{р-ра}} \cdot w(\text{NaOH})/M = 0,148 \text{ моль} = n(\text{B}) + n(\text{C}) \text{ (так как кислоты одноосновные)}$$

Если предположить, что 1 моль каждой кислоты образуется из 1 моль **A**, то тогда  $M(\mathbf{A}) = 145$ , разумных вариантов нет. Если кислоты образуются из двух молей **A**, то  $M(\mathbf{A}) = 67,5$ ,  $\mathbf{A} = \text{ClO}_2$ . С самого начала стоило ожидать, что **A** – это кислотный оксид, диспропорционирующий при растворении в воде.



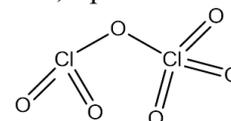
$\text{ClO}_2$  (также как и  $\text{Cl}_2$ ) используется для отбеливания бумаги, целлюлозы. Связано это с сильно выраженной окислительной активностью этих соединений.

Учитывая, что  $\text{ClO}_2$  образуется при восстановлении соли **B** щавелевой кислотой, а также то, что соль **B** получается в результате взаимодействия хлора с щёлочью, можно определить, что **B** –  $\text{NaClO}_3$ , **C** –  $\text{NaClO}_2$ .



**Пункт 3.** Учитывая, что **D** – также радикал, хлор должен иметь чётную степень окисления, при этом она выше, чем +4, так как озон может быть только окислителем. Тогда **D** –  $\text{ClO}_3$ , **D**<sub>2</sub> –  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ .

$\text{ClO}_2 + \text{O}_3 = \text{ClO}_3 + \text{O}_2$ , так как только в этом случае реакция протекает без изменения числа молекул в газовой фазе. Структура **D**<sub>2</sub> в жидкой фазе – на рисунке справа.



**Пункт 4.** Реакция  $\text{ClO}_2$  с  $\text{HCl}$ :  $\text{ClO}_2 + 4\text{HCl} = 2\text{H}_2\text{O} + 2,5\text{Cl}_2$

Расчёт теплового эффекта:

$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^\circ(\text{Cl}_2) - 4 \cdot \Delta H^\circ(\text{HCl}) - \Delta H^\circ(\text{ClO}_2) = 2 \cdot (-241,8) - 0 - 4 \cdot (-92,3) + 102,6 = -217$  кДж/моль, в результате реакции выделяется 217 кДж на моль  $\text{ClO}_2$ .

**Пункт 5.** Определим молярную массу **E**:  $M(\mathbf{E}) = \rho \cdot V_m = 87$  г/моль, **E** –  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Тогда кислота **F** –  $\text{HClO}$ .

Определим её концентрацию ( $V_{\text{р-ра}} = 200$  мл = 0,2 л):  $c(\mathbf{F}) = n(\mathbf{F})/V_{\text{р-ра}} = 2 \cdot n(\mathbf{E})/V_{\text{р-ра}} = 0,12$  моль/л.

Для слабых кислот можно считать, что  $\alpha$  (степень диссоциации) =  $(K_a/c)^{0,5}$ :

$$K_a = \alpha^2 c = 3 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(\alpha \cdot c) = -0,5\lg(K_a \cdot c) = 4,22$$

### Критерии

Определён <b>X</b> с расчётами	1 балл
Определён <b>X</b> без расчётов	0 баллов
Определены <b>A</b> – <b>C</b> с расчётами	2 × 3 = 6 баллов
Определены <b>A</b> – <b>C</b> без расчётов	0 баллов
Записаны 4 реакции	1 × 4 = 4 балла
Описана роль/применение <b>A</b> с обоснованием	1 балл
Описана роль/применение <b>A</b> без обоснования	0 баллов
Реакция лабораторного получения <b>A</b>	2 балла
Определено <b>D</b>	3 балла
Записана реакция получения <b>D</b>	1 балл
Определено <b>D</b> <sub>2</sub> с указанием структурной формулы	2 балла
Определено <b>D</b> <sub>2</sub> без указания структурной формулы	0 баллов
Рассчитан тепловой эффект реакции	2 балла
Определено, возможна ли обратная реакция при стандартной температуре с расчётами	4 балла
Определено, возможна ли обратная реакция при стандартной температуре без расчётов	0 баллов
Рассчитана температура, при которой обратная реакция возможна	4 балла
Определены <b>E</b> , <b>F</b>	2 × 2 = 4 балла
Рассчитана константа диссоциации <b>F</b>	3 балла
Рассчитан pH раствора	3 балла

Сумма: 40 баллов

Итого: 40 × 1 = 40 баллов