



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2020-2021 учебный год. Заключительный этап

## Решения задач для 8 класса с критериями

### Задача 8.1

**Пункт 1.** Установим формулу соли **A**. Поскольку при добавлении хлорида бария к раствору этой соли выпадает осадок, а атомные массы всех элементов в **A** лежат в интервале от 15 до 36 а.е.м. остается не так много вариантов – силикат, фосфат, сульфат или сульфит, при этом катион металла, входящий в состав соли – Na, Mg или Al. Зная массовую долю металла легко установить соль. Запишем формулу в общем виде:  $\text{Na}_x\text{EO}_y$ ,  $\text{Mg}_x(\text{EO}_y)_2$  или  $\text{Al}_x(\text{EO}_y)_3$  в случае алюминия.

$$\text{Для первого случая: } w(\text{Na}) = \frac{M(\text{Na}) \cdot x}{M(\text{соли})} = \frac{23x}{23x + 32 + 16y} = 0,3651$$

$x=1$  или  $2$ , перебирая у находим молярную массу элемента. Решение получается в случае  $y=3$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

**Пункт 2.** Теперь установим формулу антидота **X**. Центральный элемент в **A** – сера, ее массовая доля 25,4% в сульфите натрия, следовательно, массовая доля серы в **X** 40,5%. Тогда аналогично можно формулу **X**:

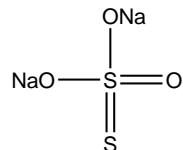
$$w(S) = \frac{M(S)}{M(\text{соли})} = \frac{32 \cdot x}{23} = 0,3651$$

При  $x=2$  получаем формулу **X** –  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ , тиосульфат натрия.

Определим формулу кристаллогидрата **X**<sub>1</sub>. Количество вещества **Y** (серы):  $4,16/32 = 0,13$  моль. По реакции 2 количество тиосульфата натрия такое же, так как Петя получил по массе больше, то излишек – это масса воды в кристаллогидрате, ее количество  $11,7/18 = 0,65$  моль.

Отношение количеств тиосульфата натрия к воде составляет  $0,13:0,65 = 1:5$ , то есть формула **X**<sub>1</sub>  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**Пункт 3.** Структурная формула:



**Пункт 4.** Второй способ получения антидота **X** – кипячение серы в растворе соли **B**, с массовой долей натрия 33,3%. Легко определить, что это **B** – нитрит натрия (Молярная масса этой соли 69 г/моль). Газ **Z** - веселящий газ  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Пункт 5.** Применяется в качестве легкого анестезирующего вещества в медицине (другие газообразные соединения азота, которые могли бы выделиться в этой реакции, в медицине не применяются).

**Пункт 6.** При желании все формулы веществ можно подтвердить или определить с помощью приведённых массовых долей

**K**  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

**G**  $\text{NaSCN}$

**D**  $\text{SO}_2$

**F**  $\text{NaCN}$

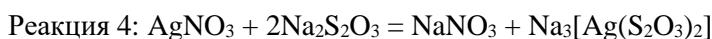
**E**  $\text{HgS}$

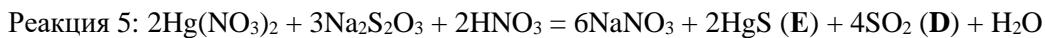
**I**  $\text{Cl}_2$

**H**  $\text{Fe}$

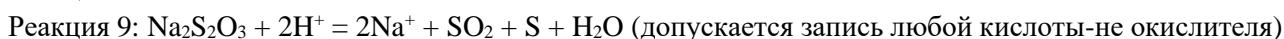
**Пункт 7.** Количество  $\text{KI}_3$ :  $0,02\text{л} \cdot 0,1\text{M} = 0,002$  моль. По уравнению реакции 8, количество тиосульфата натрия в 2 раза больше, 0,004 моль. Тогда его молярная концентрация  $C_m = n/V = 0,004/0,01 = \mathbf{0,4 \text{ моль/л}}$ .

**Пункт 8.** Реакции:





Реакция 6:  $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SNC})_n]^{3-n}$ , (любой варианта для  $n = 3-6$ , допускается запись этого уравнения в молекулярной форме).



### Критерии

Установлены молекулярные формулы **A, X, X<sub>1</sub>**

**$3 \times 2 = 6$  баллов**

Без расчета 1 балл за вещество

Приведена структурная формула **X**

**1 балл**

Установлены молекулярные формулы **B, Z**

**$2 \times 1 = 2$  балла**

Указано применение **Z** в медицине

**1 балл**

Установлены зашифрованные вещества **K, D-I**

**$7 \times 2 = 14$  баллов**

Определена молярная концентрация раствора **X**

**3 балла**

Написаны уравнения реакций 1-9

**$9 \times 2 = 18$  баллов**

Сумма: **45 баллов**

### Задача 8.2

Решение легче всего начинать с определения вещества **IV**. Найдем количество вещества  $n=V/V_m=50/22,4=2,23$  моль.  $M(\text{IV})=m/n=38/2.23=17$  г/моль. Так как по условию в состав входят 4 атома, а один из элементов - водород, то единственным подходящим вариантом остается **NH<sub>3</sub>**. Далее вычислим на основании данных об относительной плотности веществ **M(I), M(III), M(IX), M(V)**:

$$M(\text{I}) = D_{\text{IV}}(\text{I}) * M(\text{IV}) = 4,94 * 17 = 84 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{III}) = D_{\text{I}}(\text{III}) * M(\text{I}) = 0,762 * 84 = 64 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{IX}) = D_{\text{III}}(\text{IX}) * M(\text{III}) = 0,656 * 64 = 42 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{V}) = D_{\text{IX}}(\text{V}) * M(\text{IX}) = 2,48 * 42 = 104 \text{ г/моль}$$

**I:** в состав входит только один элемент с молекулярной массой 84 г/моль, значит формула **Kr**

**III:** в состав входит кислород, и молекула состоит из 3ех атомов, которые в сумме дают массу 64 г/моль, значит формула **SO<sub>2</sub>**

**IX:** состоит из С и Н, в сумме 9 атомов дают массу 42 г/моль. Из вариантов CH<sub>30</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Реальной молекулой, подходящей под описание, является только **C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

**V:** **AB<sub>4</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>** возможные формулы вещества **V**. Так как мы не знаем какой из элементов тяжелее, то составим 2 системы уравнений:

$$\begin{cases} |M(A) - M(B)| = 9 \\ M(A) + 4M(B) = 104 \end{cases}$$

$$\begin{cases} |M(A) - M(B)| = 9 \\ 2M(A) + 3M(B) = 104 \end{cases}$$

При раскрытии модуля получаются 4 системы с соответствующими решениями:

$$\begin{cases} Mr(A) - Mr(B) = 9 \\ Mr(A) + 4Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=28, Mr(B)=19$$

$$\begin{cases} Mr(B) - Mr(A) = 9 \\ Mr(A) + 4Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=13.6, Mr(B)=22.6$$

$$\begin{cases} Mr(A) - Mr(B) = 9 \\ 2Mr(A) + 3Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=26.2, Mr(B)=17.2$$

$$\begin{cases} Mr(B) - Mr(A) = 9 \\ 2Mr(A) + 3Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=15.4, Mr(B)=24.4$$

Таким образом, подходящий вариант **SiF<sub>4</sub>**

Теперь перейдем к определению молекулярных масс **VI, VII, X**. Для этого решаем систему из 3ех уравнений:

$$\begin{cases} Mr(VI) + Mr(VII) = 438.5 \\ Mr(VII) + Mr(X) = 450 \quad \text{Таким образом, } Mr(VI)=208.5, Mr(VII)=230, Mr(X)=220 \\ Mr(X) + Mr(VI) = 428.5 \end{cases}$$

**VI:** Содержит фосфор,  $Mr(VI)=208.5$ , в сумме 6 атомов. Факты наводят на общую формулу  $\text{PHal}_5$ , а молекулярная масса ограничивает нас вариантом  $\text{PCl}_5$

**VII:** Оксид неизвестного неметалла с массой 230. Т.к. число атомов = 7, то речь идет об оксиде элемента из пятой группы. Ответ:  $\text{As}_2\text{O}_5$

**X:** Оксид фосфора, включающий 10 атомов, значит формула  $\text{P}_4\text{O}_6$

Далее определим оставшиеся 2 вещества **II** и **VIII**

$$Mr(II) = Mr(VIII) = \frac{Mr(VI) + Mr(VII) + Mr(X)}{23.5} = 28$$

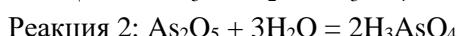
**II:** Так как это оксид углерода, то подходит только **CO**

**VIII:** Водородное соединение неизвестного элемента Y, имеет массу 28 и включает 8 атомов. Можно составить несколько виртуальных формул  $\text{H}_2\text{Y}_6$ ,  $\text{H}_6\text{Y}_2$ ,  $\text{H}_3\text{Y}_5$ ,  $\text{H}_5\text{Y}_3$ ,  $\text{HY}_7$ ,  $\text{H}_7\text{Y}$ . Под описание подходит  $\text{H}_6\text{Y}_2$ ,  $Ar(Y)=11$ , тогда ответ  $\text{B}_2\text{H}_6$

**Пункт 1.** Молекулярные формулы и массы зашифрованных веществ:

№	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Mr	84	28	64	17	104	208,5	230	28	42	220
Ф-ла	<b>Kr</b>	<b>CO</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>SiF<sub>4</sub></b>	<b>PCl<sub>5</sub></b>	<b>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>P<sub>4</sub>O<sub>6</sub></b>

**Пункт 2.** Реакции:



### Критерии

Установлены молекулярные массы I-X	<b>1 × 10 = 10 баллов</b>
Установлены молекулярные формулы I-X	<b>1 × 10 = 10 баллов</b>
Написаны уравнения реакций 1-3	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>

Сумма: **26 баллов**

## Задача 8.3

**Пункт 1.** Рассчитаем массовую долю NaCl в растворе:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{7,36\text{г}}{184\text{г}} = 0,04$$

По таблице плотностей определяем, что плотность раствора = 1,027 г/мл

**Пункт 2.** Массовая доля соли одинакова для двух случаев:

$$\omega(\text{соли}) = \frac{11\text{г}}{100\text{г} + 11\text{г}} = 0,1$$

А вот объем конечных растворов разный:

$$\begin{aligned} V(\text{NaCl}) &= \frac{m}{\rho} = \frac{111}{1.071} = 103.6 \text{ мл} \\ V(\text{KNO}_3) &= \frac{m}{\rho} = \frac{111}{1.063} = 104.4 \text{ мл} \end{aligned}$$

**Пункт 3.** Основываясь на данных взвешивания,  $m(\text{H}_2\text{O})=150.47\text{г}$ ,  $m(\text{KNO}_3)=9.58\text{ г}$ ,  $m(\text{p-pa}_1)=160,05\text{ г}$ .

$$\omega(\text{соли}) = \frac{9,58\text{г}}{160,05} = 0,06$$

Плотность раствора **1,036 г/мл**

**Пункт 4.** После упаривания масса соли осталась прежней, а вот масса раствора изменилась:

$$m(\text{p-pa}_2) = 119,65 \text{ г}$$

$$\omega(KNO_3) = \frac{9,58\text{г}}{119,65} = 0,08$$

**Плотность раствора 1,049 г/мл**

**Пункт 5.** Так как плотность конечного раствора составляет 1,13 г/мл, то массовая доля соли = 20 %. Составим уравнение, обозначив массу добавленной соли за  $x$ :

$$\omega(KNO_3) = 0,2 = \frac{9,58\text{г} + x}{119,65 + x}$$

$$x = 17,94 \text{ г, а масса раствора = 137,6 г}$$

**Пункт 6.** Теперь обозначим за  $y$  массу добавленной воды.

$$m(\text{раствора})_{\text{стакан1}} = 137,6 + y$$

$$m(\text{раствора})_{\text{стакан2}} = (137,6 + y)/2 + 85$$

$$m(\text{раствора})_{\text{стакан3}} = (137,6 + y)/2 + 5$$

Зная, что  $m(\text{раствора})_{\text{стакан2}} = 2m(\text{раствора})_{\text{стакан3}}$ , составим уравнение:

$$\frac{137,6 + y}{2} + 85 = 2 * \left( \frac{137,6 + y}{2} + 5 \right)$$

$$y = 12,4 \text{ г масса добавленной воды}$$

**Пункт 7.**  $m(\text{соли})_{\text{стакан1}} = 17,94 + 9,58 = 27,5 \text{ г}$ ,

После равногого разлива по новым стаканам масса соли уменьшается вдвое:

$$m(\text{соли})_{\text{стакан1}}/2 = m(\text{соли})_{\text{стакан2}} = m(\text{соли})_{\text{стакан3}} = 13,75 \text{ г},$$

После добавления воды масса раствора в стакане 2 равна 160г:  $m(\text{раствора})_{\text{стакан2}} = (137,6 + 12,4)/2 + 85 = 160 \text{ г}$ . Найдем массовую долю соли в стакане 2:

$$\omega(KNO_3)_{\text{ст. 2}} = \frac{13,75}{160} = 0,086$$

После добавления дополнительной порции соли масса раствора в стакане 3 равна 80г:  $m(\text{раствора})_{\text{стакан3}} = (137,6 + 12,4)/2 + 5 = 80 \text{ г}$ . Найдем массовую долю в стакане 3:

$$\omega(KNO_3)_{\text{ст. 3}} = \frac{13,75 + 5}{80} = 0,234$$

$$\omega(KNO_3)_{\text{ст. 3}} - \omega(KNO_3)_{\text{ст. 2}} = 0,234 - 0,086 = 0,148$$

### Критерии

Определена плотность раствора NaCl	<b>1 балл</b>
Рассчитаны изменения объемов	<b>2 × 1 = 2 балла</b>
Определена плотность до упаривания	<b>2 балла</b>
Определена плотность после упаривания	<b>2 балла</b>
Рассчитана масса добавленной соли и получившегося раствора KNO <sub>3</sub>	<b>7 баллов</b>
Рассчитано, сколько воды добавили	<b>6 баллов</b>
Определена разница в массовых долях	<b>5 баллов</b>

Сумма: **25 баллов**



**Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2020-2021 учебный год. Отборочный этап**

## Решения задач для 9 класса с критериями

### Задача 9.1

**Пункт 1.** Установим формулу соли **A**. Поскольку при добавлении хлорида бария к раствору этой соли выпадает осадок, а атомные массы всех элементов в **A** лежат в интервале от 15 до 36 а.е.м. остается не так много вариантов – силикат, фосфат, сульфат или сульфит, при этом катион металла, входящий в состав соли – Na, Mg или Al. Зная массовую долю металла легко установить соль. Запишем формулу в общем виде:  $\text{Na}_x\text{EO}_y$ ,  $\text{Mg}_x(\text{EO}_y)_2$  или  $\text{Al}_x(\text{EO}_y)_3$  в случае алюминия.

$$\text{Для первого случая: } w(\text{Na}) = \frac{M(\text{Na}) \cdot x}{M(\text{соли})} = \frac{23x}{23x + 32 + 16y} = 0,3651$$

$x=1$  или  $2$ , перебирая у находим молярную массу элемента. Решение получается в случае  $y=3$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

**Пункт 2.** Теперь установим формулу антидота **X**. Центральный элемент в **A** – сера, ее массовая доля 25,4% в сульфите натрия, следовательно, массовая доля серы в **X** 40,5%. Тогда аналогично можно формулу **X**:

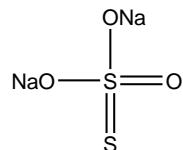
$$w(S) = \frac{M(S)}{M(\text{соли})} = \frac{32 \cdot x}{23} = 0,3651$$

При  $x=2$  получаем формулу **X** –  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ , тиосульфат натрия.

Определим формулу кристаллогидрата **X**<sub>1</sub>. Количество вещества **Y** (серы):  $4,16/32 = 0,13$  моль. По реакции 2 количество тиосульфата натрия такое же, так как Петя получил по массе больше, то излишек – это масса воды в кристаллогидрате, ее количество  $11,7/18 = 0,65$  моль.

Отношение количеств тиосульфата натрия к воде составляет  $0,13:0,65 = 1:5$ , то есть формула **X**<sub>1</sub>  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

**Пункт 3.** Структурная формула:



**Пункт 4.** Второй способ получения антидота **X** – кипячение серы в растворе соли **B**, с массовой долей натрия 33,3%. Легко определить, что это **B** – нитрит натрия (Молярная масса этой соли 69 г/моль). Газ **Z** - веселящий газ  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Пункт 5.** Применяется в качестве легкого анестезирующего вещества в медицине (другие газообразные соединения азота, которые могли бы выделиться в этой реакции, в медицине не применяются).

**Пункт 6.** При желании все формулы веществ можно подтвердить или определить с помощью приведённых массовых долей

**K**  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

**G**  $\text{NaSCN}$

**D**  $\text{SO}_2$

**F**  $\text{NaCN}$

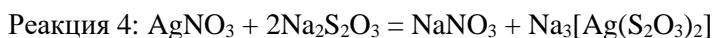
**E**  $\text{HgS}$

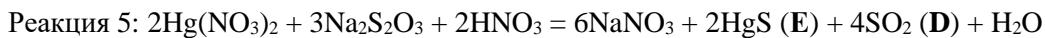
**I**  $\text{Cl}_2$

**H**  $\text{Fe}$

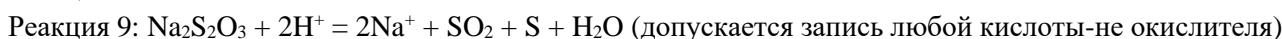
**Пункт 7.** Количество  $\text{KI}_3$ :  $0,02\text{л} \cdot 0,1\text{M} = 0,002$  моль. По уравнению реакции 8, количество тиосульфата натрия в 2 раза больше, 0,004 моль. Тогда его молярная концентрация  $C_m = n/V = 0,004/0,01 = \mathbf{0,4 \text{ моль/л}}$ .

**Пункт 8.** Реакции:





Реакция 6:  $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SNC})_n]^{3-n}$ , (любой варианта для  $n = 3-6$ , допускается запись этого уравнения в молекулярной форме).



### Критерии

Установлены молекулярные формулы **A, X, X<sub>1</sub>**

**$3 \times 2 = 6$  баллов**

Без расчета 1 балл за вещество

Приведена структурная формула **X**

**1 балл**

Установлены молекулярные формулы **B, Z**

**$2 \times 1 = 2$  балла**

Указано применение **Z** в медицине

**1 балл**

Установлены зашифрованные вещества **K, D-I**

**$7 \times 2 = 14$  баллов**

Определена молярная концентрация раствора **X**

**3 балла**

Написаны уравнения реакций 1-9

**$9 \times 2 = 18$  баллов**

Сумма: **45 баллов**

### Задача 9.2

Решение легче всего начинать с определения вещества **IV**. Найдем количество вещества  $n=V/V_m=50/22,4=2,23$  моль.  $M(\text{IV})=m/n=38/2.23=17$  г/моль. Так как по условию в состав входят 4 атома, а один из элементов - водород, то единственным подходящим вариантом остается **NH<sub>3</sub>**. Далее вычислим на основании данных об относительной плотности веществ **M(I), M(III), M(IX), M(V)**:

$$M(\text{I}) = D_{\text{IV}}(\text{I}) * M(\text{IV}) = 4,94 * 17 = 84 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{III}) = D_{\text{I}}(\text{III}) * M(\text{I}) = 0,762 * 84 = 64 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{IX}) = D_{\text{III}}(\text{IX}) * M(\text{III}) = 0,656 * 64 = 42 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{V}) = D_{\text{IX}}(\text{V}) * M(\text{IX}) = 2,48 * 42 = 104 \text{ г/моль}$$

**I:** в состав входит только один элемент с молекулярной массой 84 г/моль, значит формула **Kr**

**III:** в состав входит кислород, и молекула состоит из 3ех атомов, которые в сумме дают массу 64 г/моль, значит формула **SO<sub>2</sub>**

**IX:** состоит из С и Н, в сумме 9 атомов дают массу 42 г/моль. Из вариантов CH<sub>30</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Реальной молекулой, подходящей под описание, является только **C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

**V:** AB<sub>4</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> возможные формулы вещества **V**. Так как мы не знаем какой из элементов тяжелее, то составим 2 системы уравнений:

$$\begin{cases} |M(A) - M(B)| = 9 \\ M(A) + 4M(B) = 104 \end{cases}$$

$$\begin{cases} |M(A) - M(B)| = 9 \\ 2M(A) + 3M(B) = 104 \end{cases}$$

При раскрытии модуля получаются 4 системы с соответствующими решениями:

$$\begin{cases} Mr(A) - Mr(B) = 9 \\ Mr(A) + 4Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=28, Mr(B)=19$$

$$\begin{cases} Mr(B) - Mr(A) = 9 \\ Mr(A) + 4Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=13.6, Mr(B)=22.6$$

$$\begin{cases} Mr(A) - Mr(B) = 9 \\ 2Mr(A) + 3Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=26.2, Mr(B)=17.2$$

$$\begin{cases} Mr(B) - Mr(A) = 9 \\ 2Mr(A) + 3Mr(B) = 104 \end{cases} \quad Mr(A)=15.4, Mr(B)=24.4$$

Таким образом, подходящий вариант **SiF<sub>4</sub>**

Теперь перейдем к определению молекулярных масс **VI, VII, X**. Для этого решаем систему из 3ех уравнений:

$$\begin{cases} Mr(VI) + Mr(VII) = 438.5 \\ Mr(VII) + Mr(X) = 450 \quad \text{Таким образом, } Mr(VI)=208.5, Mr(VII)=230, Mr(X)=220 \\ Mr(X) + Mr(VI) = 428.5 \end{cases}$$

**VI:** Содержит фосфор,  $Mr(VI)=208.5$ , в сумме 6 атомов. Факты наводят на общую формулу  $\text{PHal}_5$ , а молекулярная масса ограничивает нас вариантом  $\text{PCl}_5$

**VII:** Оксид неизвестного неметалла с массой 230. Т.к. число атомов = 7, то речь идет об оксиде элемента из пятой группы. Ответ:  $\text{As}_2\text{O}_5$

**X:** Оксид фосфора, включающий 10 атомов, значит формула  $\text{P}_4\text{O}_6$

Далее определим оставшиеся 2 вещества **II** и **VIII**

$$Mr(\text{II}) = Mr(\text{VIII}) = \frac{Mr(VI) + Mr(VII) + Mr(X)}{23.5} = 28$$

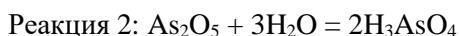
**II:** Так как это оксид углерода, то подходит только **CO**

**VIII:** Водородное соединение неизвестного элемента **Y**, имеет массу **28** и включает **8** атомов. Можно составить несколько виртуальных формул  $\text{H}_2\text{Y}_6$ ,  $\text{H}_6\text{Y}_2$ ,  $\text{H}_3\text{Y}_5$ ,  $\text{H}_5\text{Y}_3$ ,  $\text{HY}_7$ ,  $\text{H}_7\text{Y}$ . Под описание подходит  $\text{H}_6\text{Y}_2$ ,  $Ar(Y)=11$ , тогда ответ  $\text{B}_2\text{H}_6$

**Пункт 1.** Молекулярные формулы и массы зашифрованных веществ:

№	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Mr	84	28	64	17	104	208,5	230	28	42	220
Ф-ла	<b>Kr</b>	<b>CO</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>SiF<sub>4</sub></b>	<b>PCl<sub>5</sub></b>	<b>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>P<sub>4</sub>O<sub>6</sub></b>

**Пункт 2.** Реакции:



### Критерии

Установлены молекулярные массы I-X	<b>1 × 10 = 10 баллов</b>
Установлены молекулярные формулы I-X	<b>1 × 10 = 10 баллов</b>
Написаны уравнения реакций 1-3	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>

Сумма: **26 баллов**

### Задача 9.3

**Пункт 1.** Рассчитаем, например, массовое содержание добавок в белой соли. Для этого выразим их массы в килограммах — тогда масса **A** составит 0.0007 кг, а масса **B** — 0.001 кг. Теперь разделим эти величины на массу взятой для эксперимента белой соли — то есть на 3.5 кг, а затем умножим на 100 % — получим 0.02 % (0,2г) для **A** и примерно 0.03 % (0,3 г) для **B**. Аналогично можно рассчитать, что массовая доля **C** в розовой соли составляет примерно 0.07 % (0,7 г), а массовая доля **D** в черной соли — 0.7 %. (7 г)

**Пункт 2.** Ляпис — это одно из тривиальных названий нитрата серебра. Выпадение белого творожистого осадка (хлорида серебра) при его взаимодействии с **X** свидетельствует о том, что в состав **X** входит хлорид-анион. При внесении **X** в пламя оно окрашивается в желтый цвет, что, в свою очередь, свидетельствует о наличии в составе **X** катиона натрия. Таким образом, можно сделать вывод, что **X** — это хлорид натрия  $\text{NaCl}$ .

Определим вещество **A**. То, что при нагревании оно теряет массу, пока ни о чем не говорит. Однако можно заметить, что перекись водорода — это достаточно сильный окислитель и, соответственно, образование темно-оранжевой окраски раствора **E** после добавления перекиси может свидетельствовать об образовании триоидид-аниона —  $\text{I}_3^-$ . То есть можно сделать вывод, что при добавлении перекиси образуется иод, который реагирует с **E**, поскольку перекись взята в недостатке. Значит, **E** — это некоторый иодид. Относительная атомная масса иода довольно велика, поэтому рассчитаем молекулярную массу **E** в предположении, что массовая доля иода равна 76.51 % — для этого надо поделить  $M(I)/0.7651 = 126.9/0.7651 = 166$ . Вычтем из 166 относительную атомную массу иода и получим 39.1, что соответствует калию. Значит, **E** — это иодид калия. Он образуется при сильном прокаливании 0.700 г **A**, при этом остается 0.543 г **E**. Количество **E**, таким образом, равно 3.27 ммоль. Допустим, что формула **A** — это  $\text{KIY}$ , где **Y** — это некоторый неизвестный фрагмент. Тогда его относительную молекулярную массу можно найти, разделив потерю массы при прокаливании на количество иодида калия —

мы получим 48 а.е.м. Элемента с такой молекулярной массой нет, но если разделить на 3, то получится 16, что соответствует относительной атомной массе кислорода. Таким образом, формула **A** — это  $\text{KIO}_3$ . Черный цвет пищевой соли из третьей пачки, а также то, что из нее было получено простое вещество, дают возможность предположить, что **D** — это уголь. Также об этом свидетельствует то, что при сгорании **D** образуется вещество, которое дает белый осадок с известковым молоком. Тогда смесь газов, которая образовалась при сжигании **D** — это  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , что можно проверить впоследствии.

Бурое бинарное вещество **C** реагирует с углем при нагревании, при этом образуется простое вещество серого цвета. Часто подобная реакция подразумевает восстановление оксидов металлов, соответственно, можно предположить, что **C** — это оксид некоторого металла. Цвет **C** позволяет предположить, что это оксид железа (III), что можно проверить, ведь в задаче указано, что при прокаливании 400 мг **C** с избытком угля происходит потеря массы в 210.5 мг. Количество оксида железа равно 2.5 ммоль, и тогда количество образующегося угарного газа равно 7.5 ммоль (см. реакцию 10), а его масса — как раз 210 мг. Итак, **C** — это оксид железа (III) —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а **G** — это само железо  $\text{Fe}$ . При его растворении в разбавленной серной кислоте образуется сульфат железа (III), который тоже может окислять иодид калия — реакция 3.

Сказано, что при взаимодействии раствора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в серной кислоте с веществом **B** выпадает синий осадок. Эта реакция является качественной на определение ионов железа (III), и реагент, который для нее используется — это желтая кровяная соль. Попробуем рассчитать ее формулу исходя из данного в задаче состава: 42.48 % калия, 19.56 % **D** (углерод), 22.81 % азота и 15.15 % **G** (железо). Поделим эти проценты на молярные массы соответствующих элементов (которые округлены до десятых), тогда получим следующее соотношение — калий : углерод : азот : железо = 1.086 : 1.63 : 1.63 : 0.272. Разделим каждый член этого соотношения на индекс железа (на 0.272), тогда получим, что калий : углерод : азот : железо = 3.993 : 5.99 : 5.99 : 1. Тогда брутто-формулу соединения можно записать как  $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$ , или  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Это соединение и дает с ионами железа (III) синий осадок  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (вещество **F**, реакция 6), массовая доля железа в котором равна 36.39%.

Таким образом, можно однозначно расшифровать все вещества:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>X</b>
$\text{KIO}_3$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	<b>C</b>	KI	$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Fe	NaCl

**Пункт 3.** Запишем все реакции, зашифрованные в задаче, согласно их номерам:

1.  $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$
2.  $2\text{KIO}_3 = \text{KI} + 3\text{O}_2$
3.  $3\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{KI}_3 + 2\text{KOH}$
4.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{KI} = 2\text{FeSO}_4 + \text{KI}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
6.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
7.  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$  (данная реакция может быть под номером 8)
8.  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
9.  $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
10.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$

**Пункт 4.** Состав газовой смеси можно найти двумя способами — рассмотрим оба. С одной стороны, можно найти количество  $\text{CaCO}_3$  — оно равно 0.222 моль. Значит, и количество образовавшегося  $\text{CO}_2$  равно 0.222 моль, а масса углерода в этом газе равна 2.664 г. Значит, масса углерода в угарном газе равна  $3.500 - 2.664 = 0.836$  г, количество углерода равно 0.070 моль, а значит и количество  $\text{CO}$  равно 0.070 моль. Значит, объемная доля  $\text{CO}$  равна  $0.070 / 0.292 = 0.24$ . В таком случае, объемная доля  $\text{CO}_2$  равна 0.76. С другой стороны, зная, что плотность смеси угарного и углекислого газов по воздуху равна 1.42 (а значит молярная масса смеси равна 29 г/моль  $\cdot$  1.42 = 41.18 г/моль), можно составить уравнение, приняв за  $x$ , например, объемную долю угарного газа:

$$28x + 44(1 - x) = 41.18$$

Решение этого уравнения дает те же значения объемных долей.

**Пункт 5.** Иодат калия  $\text{KIO}_3$  добавляется в пищевую соль как иодирующая добавка, предназначенная для восполнения недостатка иода в организме людей. Желтая кровяная соль  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  добавляется затем, чтобы при хранении пищевая соль не слеживалась и не образовывала комочки, поэтому  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  называют антислеживающим агентом.

### Критерии

Рассчитаны массовые содержания четырех добавок	<b><math>1 \times 4 = 4</math> балла</b>
Расшифрованы 8 веществ <b>A – G, X</b> <i>в качестве B и F засчитываются также составы <math>K_4FeC_6N_6</math> и <math>KFe_2C_6N_6</math></i>	<b><math>2 \times 8 = 16</math> баллов</b>
Написаны уравнения реакций <b>1 – 10</b> <i>при ошибке в коэффициентах 0 баллов</i>	<b><math>1 \times 10 = 10</math> баллов</b>
Рассчитан объемный состав смеси угарного и углекислого газа	<b>3 балла</b>
Указано, с какой целью в пищевую соль добавляются $KIO_3$ и $K_4[Fe(CN)_6]$	<b><math>1 \times 2 = 2</math> балла</b>
	Сумма: <b>35 баллов</b>



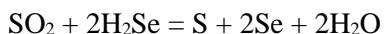
Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

## Решения задач для 10 класса с критериями

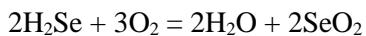
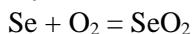
### Задача 10.1

**Пункт 1.** Реакция «дым без огня», при которой из газообразных веществ образуется твердое – образование хлорида аммония из аммиака и хлороводорода. **ABC** –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , **AB** –  $\text{NH}_3$ , **BC** –  $\text{HCl}$  (по условию газ **AB** легче газа **BC**). Желтое твердое вещество **D** – сера, вещество **BE** – вода. Тогда **DE** –  $\text{SO}_2$ , **BD** –  $\text{H}_2\text{S}$ .

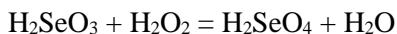
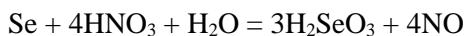
Определим **BG**: это водородное соединение, так как под буквой **B** зашифрован водород, при этом его плотность по водороду 40.5.  $M(\text{BG}) = 81$  г/моль, под такую молярную массу подходит  $\text{H}_2\text{Se}$ . **BG** –  $\text{H}_2\text{Se}$ , **G** – Se.



**Пункт 2.** Определим вещество **1**:  $M(1) = M(\text{BG}) + 30 = 111$  г/моль, это  $\text{SeO}_2$ .



**Пункт 3.** Кислота **2**, очевидно,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . При взаимодействии с перекисью водорода образуется кислота **3** –  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Соль **4** – селенат золота (III), при растворении золота в сильных окислителях образуется соли трехвалентного золота.



#### Критерии

Определены вещества **AB**, **BC**, **ABC**, **BD**, **BE**, **D**, **DE**, **G**, **GB**

**1 × 9 = 9 баллов**

*Если состав вещества **GB** не подтвержден расчетом, то за него 0 баллов*

Определены вещества **1 – 4**

**2 × 4 = 8 баллов**

Написаны уравнения 9 реакций

**1 × 9 = 9 баллов**

*Если реакция не уравнена, то за нее 0 баллов*

Сумма: **26 баллов**

### Задача 10.2

**Пункт 1.**  $I$  — ионная сила имеет размерность [моль/л], т.к. вычисляется из молярной концентрации соответствующих ионов. Если ионная сила электролита равна 0, то  $\log S = \beta$ . Таким образом,  $\beta$  — логарифм растворимости осаждающего вещества в чистом растворителе, логарифм — безразмерная величина, в отличие от параметра  $S_0$ , который обозначает саму растворимость вещества в чистом растворителе и имеет размерность, аналогичную величине  $S$ , [г/мл]. Справа в рассматриваемом выражении должна стоять безразмерная величина, т.к. параметр  $\beta$  безразмерен, то и произведение  $K_s I$  должно быть безразмерной величиной. Следовательно, размерность  $K_s$  — [л/моль].

**Пункт 2.** Молярная концентрация не зависит от объёма раствора. Рассчитаем растворимость uCl в чистом растворителе  $S_0$ , как было определено выше:  $\log S_0 = \beta$ , таким образом  $S_0 = 10^\beta$ , что равно:  $S_0 = 0.565$  г/мл. Для расчёта молярной концентрации воспользуемся следующей формулой:  $C_M(\text{uCl}) = \rho / M_{\text{uCl}}$ , где  $M_{\text{uCl}}$  — молярная масса хлоруридина ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_5$ ), которая равна 276.5 г/моль. Таким образом,  $C_M(\text{uCl}) = 2.04$  моль/л.

**Пункт 3.** Рассчитаем растворимость сульфата аммония при 22 °C по приведённой формуле:

$$P = 70.19 + 0.244 \cdot 22 + 7.21 \cdot 10^{-4} \cdot 22^2 = 75.9 \text{ г}/100 \text{ г воды}$$

Рассчитаем массовую долю соли в данном растворе:

$$\omega = \frac{75.9}{100+75.9} = 0.431$$

Рассчитаем плотность раствора сульфата аммония при 22 °C по приведённой формуле:

$$\rho = 1.00 + 5.57 \cdot 10^{-3} \cdot 75.9 - 1.85 \cdot 10^{-5} \cdot 75.9^2 = 1.316 \text{ г/мл}$$

Рассчитаем молярную концентрацию сульфата аммония в анализируемом растворе:

$$C_M(\text{соли}) = \frac{n_{\text{соли}}}{V_{\Sigma}} = \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}}} \frac{1}{V_{\Sigma}} = \frac{\rho V_{\text{соли}} \omega}{M_{\text{соли}}} \frac{1}{(V_{\text{воды}} + V_{\text{соли}})}$$

$$C_M(\text{соли}) = \frac{1.316 \cdot 4.20 \cdot 0.431}{132} \frac{1}{(8.96 + 4.20)} \cdot 10^3 = 1.37 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ионную силу раствора сульфата аммония:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i = \frac{1}{2} ((+1)^2 \cdot 2 \cdot 1.37 + (-2)^2 \cdot 1.37) = 4.11 \text{ моль/л}$$

Подставим полученное выражение в уравнение Сеченова и выразим растворимость:

$$S = 10^{(\beta - K_s I)} = 10^{(-0.248 - 0.215 \cdot 4.11)} = 10^{-1.13} = 7.4 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$$

Таким образом, растворимость уменьшится в  $S_0/S = 7.6$  раз.

**Пункт 4.** Проанализируем уравнение Сеченова, чем больше ионная сила, тем сильнее проявляется эффект высаливания. Следовательно, нужно увеличить молярную концентрацию соли в анализируемом растворе, это можно сделать 2 способами: 1) добавить больше сульфата аммония, 2) увеличить температуру в разумных пределах, т.к. растворимость сульфата аммония увеличивается с повышением температуры.

### Критерии

Определён физический смысл величины $\beta$	<b>2 балла</b>
Определены размерности величин $\beta$ , $K_s$ и $I$	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Рассчитана молярная растворимость uCl в чистой воде	<b>3 балла</b>
Рассчитана молярная концентрация сульфата аммония в анализируемом растворе	<b>5 баллов</b>
Рассчитана ионная сила раствора	<b>2 балла</b>
Рассчитана растворимость uCl после добавления сульфата аммония	<b>3 балла</b>
Определено, во сколько раз уменьшается растворимость	<b>2 балла</b>
Предложены способы уменьшения растворимости без изменения природы веществ	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>

Сумма: **26 баллов**

### Задача 10.3

**Пункт 1.** Газ, очевидно, CO<sub>2</sub>. Его количество 0.004 моль. Пусть кислота содержит  $n$  атомов углерода,  $n(A) = n(\text{CO}_2)/n = 0.004/n$ ,  $M(A) = 45n$ . При  $n = 2$  получаем щавелевую кислоту,  $A = \text{HOOC}-\text{COOH}$ , H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



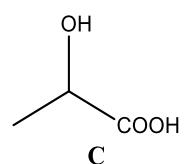
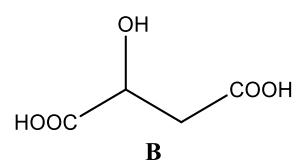
**Пункт 2.** Способность окисляться сернокислым раствором перманганата калия, взаимодействовать с бромоводородом и вступать в реакции поликонденсации свидетельствует о том, что **B** и **C** помимо кислотных содержат также спиртовые группы (аминогруппа невозможна, так как в молекулах содержатся только 3 элемента, это водород, углерод и кислород). Определим **B** по данным титрования:  $n(\text{NaOH}) = 0.00176$  моль,  $n(\mathbf{B}) = n(\text{NaOH})/n = 0.00176/n$ ,  $M(\mathbf{A}) = 67n$ . Видим, что  $n$  должно быть четным, при  $n = 2$ , получаем разумный вариант.

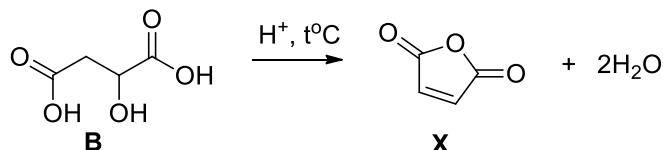
Определим кислоту **C**: на ее нейтрализацию требуется в 2 раза меньше щелочи, скорее всего она имеет такую же молярную массу, как **A**, но при этом является одноосновной. Учитывая, что **C** содержит спиртовой гидроксил, получаем формулу.

Именно 2-гидроксипропановая кислота является продуктом распада глюкозы в организме, а также ее тривиальное название связано с пищевым продуктом.

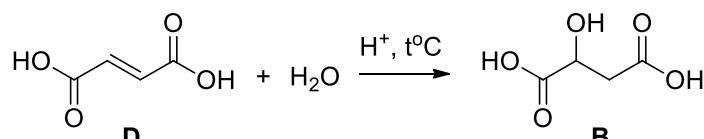
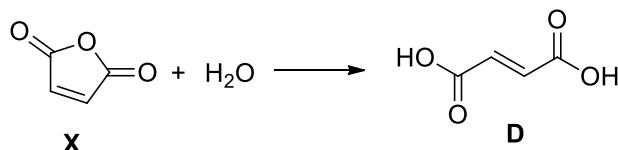
**Пункт 3.** **A** – щавелевая кислота, **B** – яблочная кислота, **C** – молочная кислота.

**Пункт 4.** Потеря массы 26.87% соответствует отщеплению двух молекул воды от одной молекулы кислоты **B**. Это возможно только в том случае, если получится циклический ангидрид, при этом спиртовой гидроксил также отщепится с образованием двойной связи C–C. Соединение **X** – ангидрид малеиновой кислоты.

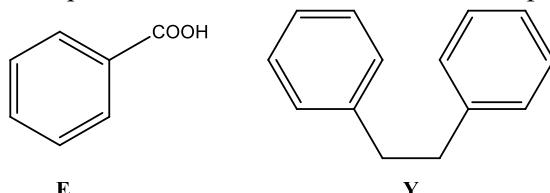




Тогда **D** – малеиновая кислота, которая в сильнокислой среде может присоединить воду и снова превратиться в яблочную кислоту (**B**).



**Пункт 5.** Из данных о массовой доли углерода можно установить, что брутто-формула **У** –  $(\text{CH})_x$ . Зная диапазон молярных масс (168 – 202), видим, что  $x$  может быть равен 13, 14, 15. При этом углеводород не может иметь нечетное число водородов, поэтому **У** –  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ . Скорее всего, соединение содержит ароматические фрагменты, тогда кислота **E** – бензойная кислота, которая часто образуется при окислении ароматических углеводородов и используется в качестве консерванта в пищевой химии. **У** – 1,2-дифенилэтан.



### Критерии

Определены вещества **A – E**

**5 × 4 = 20 баллов**

---

*Если состав веществ **A, B** не подтвержден расчетом, за них 0 баллов*

Определены вещества **X, Y**

**2 × 3 = 6 баллов**

---

*Если состав веществ **X, Y** не подтвержден расчетом, за них 0 баллов*

Указаны условия превращения **D** в **B**

**1 × 1 = 1 балл**

---

Написаны уравнения 3 реакций

**1 × 3 = 3 балла**

---

*Если реакция не уравнена, то за нее 0 баллов*

Сумма: **30 баллов**



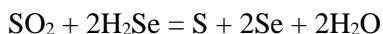
Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2020-2021 учебный год. Отборочный этап

## Решения задач для 11 класса с критериями

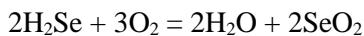
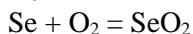
### Задача 11.1

**Пункт 1.** Реакция «дым без огня», при которой из газообразных веществ образуется твердое – образование хлорида аммония из аммиака и хлороводорода. **ABC** –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , **AB** –  $\text{NH}_3$ , **BC** –  $\text{HCl}$  (по условию газ **AB** легче газа **BC**). Желтое твердое вещество **D** – сера, вещество **BE** – вода. Тогда **DE** –  $\text{SO}_2$ , **BD** –  $\text{H}_2\text{S}$ .

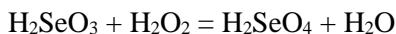
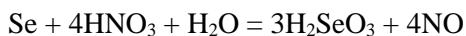
Определим **BG**: это водородное соединение, так как под буквой **B** зашифрован водород, при этом его плотность по водороду 40.5.  $M(\text{BG}) = 81$  г/моль, под такую молярную массу подходит  $\text{H}_2\text{Se}$ . **BG** –  $\text{H}_2\text{Se}$ , **G** – Se.



**Пункт 2.** Определим вещество **1**:  $M(1) = M(\text{BG}) + 30 = 111$  г/моль, это  $\text{SeO}_2$ .



**Пункт 3.** Кислота **2**, очевидно,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . При взаимодействии с перекисью водорода образуется кислота **3** –  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Соль **4** – селенат золота (III), при растворении золота в сильных окислителях образуется соли трехвалентного золота.



#### Критерии

Определены вещества **AB**, **BC**, **ABC**, **BD**, **BE**, **D**, **DE**, **G**, **GB**

**1 × 9 = 9 баллов**

*Если состав вещества **GB** не подтвержден расчетом, то за него 0 баллов*

Определены вещества **1 – 4**

**2 × 4 = 8 баллов**

Написаны уравнения 9 реакций

**1 × 9 = 9 баллов**

*Если реакция не уравнена, то за нее 0 баллов*

Сумма: **26 баллов**

### Задача 11.2

**Пункт 1.**  $I$  — ионная сила имеет размерность [моль/л], т.к. вычисляется из молярной концентрации соответствующих ионов. Если ионная сила электролита равна 0, то  $\log S = \beta$ . Таким образом,  $\beta$  — логарифм растворимости осаждающего вещества в чистом растворителе, логарифм — безразмерная величина, в отличие от параметра  $S_0$ , который обозначает саму растворимость вещества в чистом растворителе и имеет размерность, аналогичную величине  $S$ , [г/мл]. Справа в рассматриваемом выражении должна стоять безразмерная величина, т.к. параметр  $\beta$  безразмерен, то и произведение  $K_s I$  должно быть безразмерной величиной. Следовательно, размерность  $K_s$  — [л/моль].

**Пункт 2.** Молярная концентрация не зависит от объёма раствора. Рассчитаем растворимость uCl в чистом растворителе  $S_0$ , как было определено выше:  $\log S_0 = \beta$ , таким образом  $S_0 = 10^\beta$ , что равно:  $S_0 = 0.565$  г/мл. Для расчёта молярной концентрации воспользуемся следующей формулой:  $C_M(\text{uCl}) = \rho / M_{\text{uCl}}$ , где  $M_{\text{uCl}}$  — молярная масса хлоруридина ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_5$ ), которая равна 276.5 г/моль. Таким образом,  $C_M(\text{uCl}) = 2.04$  моль/л.

**Пункт 3.** Рассчитаем растворимость сульфата аммония при 22 °C по приведённой формуле:

$$P = 70.19 + 0.244 \cdot 22 + 7.21 \cdot 10^{-4} \cdot 22^2 = 75.9 \text{ г}/100 \text{ г воды}$$

Рассчитаем массовую долю соли в данном растворе:

$$\omega = \frac{75.9}{100+75.9} = 0.431$$

Рассчитаем плотность раствора сульфата аммония при 22 °C по приведённой формуле:

$$\rho = 1.00 + 5.57 \cdot 10^{-3} \cdot 75.9 - 1.85 \cdot 10^{-5} \cdot 75.9^2 = 1.316 \text{ г/мл}$$

Рассчитаем молярную концентрацию сульфата аммония в анализируемом растворе:

$$C_M(\text{соли}) = \frac{n_{\text{соли}}}{V_{\Sigma}} = \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}}} \frac{1}{V_{\Sigma}} = \frac{\rho V_{\text{соли}} \omega}{M_{\text{соли}}} \frac{1}{(V_{\text{воды}} + V_{\text{соли}})}$$

$$C_M(\text{соли}) = \frac{1.316 \cdot 4.20 \cdot 0.431}{132} \frac{1}{(8.96 + 4.20)} \cdot 10^3 = 1.37 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ионную силу раствора сульфата аммония:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i = \frac{1}{2} ((+1)^2 \cdot 2 \cdot 1.37 + (-2)^2 \cdot 1.37) = 4.11 \text{ моль/л}$$

Подставим полученное выражение в уравнение Сеченова и выразим растворимость:

$$S = 10^{(\beta - K_s I)} = 10^{(-0.248 - 0.215 \cdot 4.11)} = 10^{-1.13} = 7.4 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$$

Таким образом, растворимость уменьшится в  $S_0/S = 7.6$  раз.

**Пункт 4.** Проанализируем уравнение Сеченова, чем больше ионная сила, тем сильнее проявляется эффект высаливания. Следовательно, нужно увеличить молярную концентрацию соли в анализируемом растворе, это можно сделать 2 способами: 1) добавить больше сульфата аммония, 2) увеличить температуру в разумных пределах, т.к. растворимость сульфата аммония увеличивается с повышением температуры.

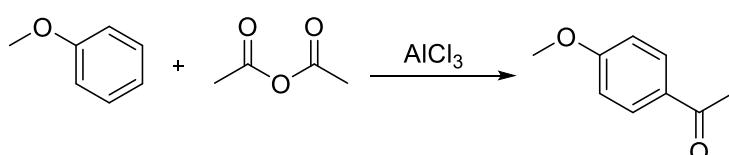
### Критерии

Определён физический смысл величины $\beta$	<b>2 балла</b>
Определены размерности величин $\beta$ , $K_s$ и $I$	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Рассчитана молярная растворимость uCl в чистой воде	<b>3 балла</b>
Рассчитана молярная концентрация сульфата аммония в анализируемом растворе	<b>5 баллов</b>
Рассчитана ионная сила раствора	<b>2 балла</b>
Рассчитана растворимость uCl после добавления сульфата аммония	<b>3 балла</b>
Определено, во сколько раз уменьшается растворимость	<b>2 балла</b>
Предложены способы уменьшения растворимости без изменения природы веществ	<b>2 × 3 = 6 баллов</b>

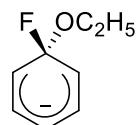
Сумма: **26 баллов**

### Задача 11.3

**Пункт 1.** Классическое электрофильное замещение:



**Пункт 2.** Комплекс Мезенгеймера – первый атом углерода находится в  $\text{sp}^3$ -гибридизации, а отрицательный заряд делокализован по кольцу.



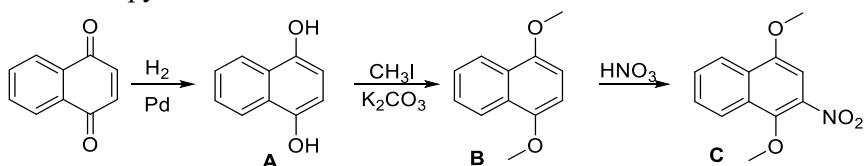
**Пункт 3.** Нуклеофильное замещение значительно облегчается, если в бензольном ядре присутствует достаточно сильный электроноакцепторный заместитель ( $-M$  и  $-I$ -заместители). Таким образом, заместители, дезактивирующие арены к электрофильному замещению, активируют его к нуклеофильному замещению, и наоборот.

В зачёт идут любые ответы с корректным описанием того, что  $-M$  и  $-I$ -заместители облегчают протекание нуклеофильного замещения.

**Пункт 4.** Первая стадия – восстановление нафтохинона. Формально может получиться несколько продуктов его восстановления. Чтобы определить правильный, надо: а) посмотреть на структуру вещества X; б) сравнить молекулярную формулу вещества C с формулой исходного соединения и проанализировать реакции его получения.

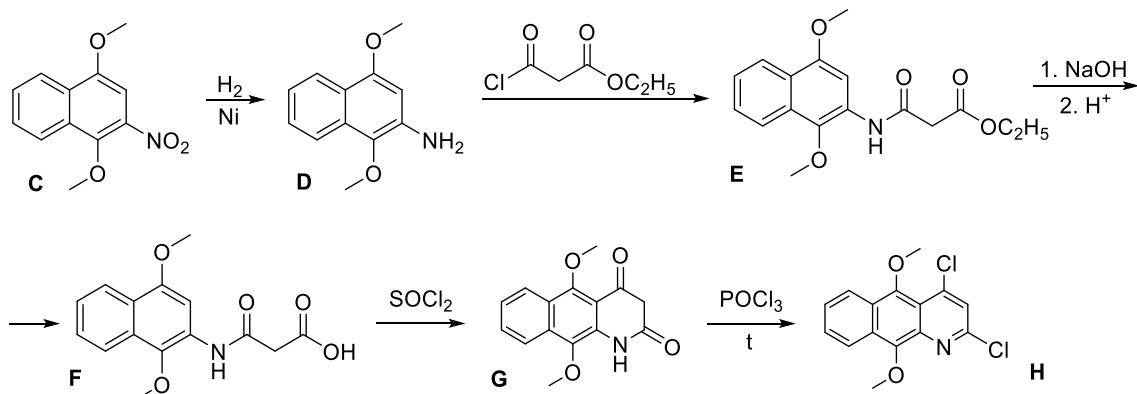
Формула нафтохинона –  $C_{10}H_6O_2$ . Соединение C содержит на два атома углерода больше. Введение новых атомов углерода возможно только на стадии метилирования, следовательно, в реакцию вступило 2 экв.  $CH_3I$ . При этом метильные группы замещают атомы водорода, т. е. «прирост» в молекулярной формуле –  $C_2H_4$ . На стадии нитрования в молекулу вводится одна нитрогруппа (один атом азота в C) вместо атома водорода. Тогда молекулярная формула A –  $C_{10}H_8O_2$ . То есть прогидрировалась одна двойная связь. Очевидно, это связь  $C=C$  в хиноидном цикле.

Вследствие кето-енольной таутомерии кето-группы в гидрированном нафтохиноне могут изомеризоваться в енольные. При этом происходит ароматизация второго 6-членного цикла, что и является движущей силой процесса. Итак, A – 1,4-дигидроксинафталин, B – 1,4-диметокси-нафталин, а C – 2-нитро-1,4-диметокси-нафталин. Действительно, X содержит фрагмент диметокси-нафталина, содержащего атом азота в том же кольце, что и метокси-группы.

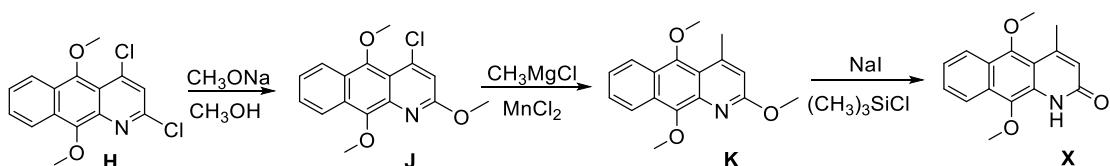


Аналогичное сравнение формул C и E, а также общая логика позволяют сделать вывод, что D – продукт восстановления нитрогруппы до аминогруппы, а E образуется в результате ацилирования аминогруппы ацилхлоридом.

Соединение H ( $C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$ ) содержит на два атома углерода меньше, чем E. Это – результат гидролиза сложноэфирной функции на стадии образования F ( $C_{15}H_{15}NO_5$ ). Различие в молекулярных формулах F и H обусловлено: а) отщеплением еще одной молекулы воды; б) замещением двух групп  $-OH$  на  $Cl$ . Опять же, из приведенной структуры соединения X логично сделать вывод, что образование H включает в себя циклизацию с образованием третьего, пиридиневого цикла, протекающую с отщеплением молекулы воды. При этом должен образоваться диметокси-нафтопиридин-2,4(1H,3H)-дион, таутомерной формой которого является 2,4-дигидрокси-пиридин. Формальное замещение этих  $-OH$  групп на атомы хлора и дает H (на самом деле  $POCl_3$  реагирует именно с кето-группами, но с образованием именно двойной связи  $C=C$  или  $C=N$ ).



Завершает синтез X нуклеофильное замещение одного из атомов хлора на метокси-группу, а второго – на метильную группу. Какой из атомов замещается в каждом случае, легко понять, посмотрев на структуру X. Наконец, обработка K иодидом натрия и  $Me_3SiCl$  приводит к отщеплению метила из метокси-группы с образованием X.



**Критерии**

Верная реакция электрофильного замещения в пункте 1	<b>1 балла</b>
Правильная структура комплекса Мейзенгеймера	<b>2 балла</b>
Корректное обоснование природы заместителей в пункте 3	<b>2 балла</b>
Приведены верные формулы соединений <b>A-E</b> (5 штук)	<b>2 × 5 = 10 баллов</b>
Приведены верные формулы соединений <b>F-K</b> (5 штук)	<b>3 × 5 = 15 баллов</b>

Сумма: **30 баллов**