



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2021—2022 учебный год. Отборочный этап



## Решения задач для 8 класса с критериями

### Задача 8.1

**Пункт 1** Объем шарика можно находим следующей формуле:  $V = 43R^3$ ,  $V = 4.19 \text{ см}^3$ .

Масса:  $m = V \cdot \rho = 33.1 \text{ г}$

Количество вещества:  $n = m/M$ ,  $n = 0.591 \text{ моль}$ .

Количество атомов железа:  $N = n \cdot N_A$ ,  $N = 3.56 \cdot 10^{23}$ .

По периодической системе определяем, что в ядре  $^{56}\text{Fe}$  присутствует 26 протонов и 30 нейтронов, таким образом, в образце присутствует примерно  $1.07 \cdot 10^{25}$  нейтронов

**Пункт 2** Для магния:  $N_{\text{Mg}} = n \cdot N_A = m/M \cdot N_A = 2.51 \cdot 10^{23}$ , в ядре магния 12 протонов, следовательно  $N(p) = 3.01 \cdot 10^{24}$ .

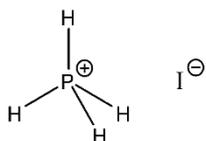
Для NaF:  $N_{\text{NaF}} = n \cdot N_A = m/M \cdot N_A = 1.43 \cdot 10^{23}$  в ядрах натрия и фтора в сумме 20 протонов, следовательно  $N(p) = 2.87 \cdot 10^{24}$ . Аналогичным образом можно получить, что в случае  $\text{I}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  число протонов равно  $2.51 \cdot 10^{24}$  и  $2.98 \cdot 10^{24}$ .

Ответ: NaF.

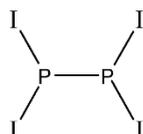
**Пункт 3**  $N_{\text{XY}} = n \cdot N_A = V \cdot \rho \cdot N_A = 1.67 \cdot 10^{24}$ . Можно сделать вывод, что на одну структурную единицу приходится 54 электрона. Аналогично в случае  $\text{ZX}_3$ , на одну структурную единицу приходится 18 электронов. Видим, что **X** не должен содержать больше 5 электронов (иначе на **Z** ничего не останется), при этом существует простое вещество  $\text{X}_2$ , значит **X** – это водород. Тогда **Y** – йод, **Z** – фосфор.

$\text{XY} - \text{HI}$ ,  $\text{ZX}_3 - \text{PH}_3$ ,  $\text{X}_2 - \text{H}_2$ ,  $\text{Y}_2 - \text{I}_2$ , **A** –  $\text{PH}_4\text{I}$ .

**Пункт 4** Строение  $\text{PH}_4\text{I}$  во многом аналогично  $\text{NH}_4\text{I}$ , соединение состоит из катиона  $\text{PH}_4^+$  и аниона  $\text{I}^-$ . В тоже время  $\text{P}_2\text{I}_4$  – соединение, имеющее связь P–P.



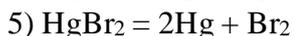
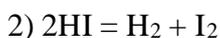
$\text{PH}_4\text{I}$



$\text{P}_2\text{I}_4$

**Пункт 5** По данным о плотности можно определить молярную массу **C**, так как  $M(\text{C})M(\text{HI}) = 1.25$ .  $M(\text{C}) = 160 \text{ г/моль}$ . Теперь определим **B**: учитывая, что бром содержит только 35 протонов, на оставшийся элемент/элементы должно приходиться достаточно много протонов, или в молекуле должно быть много атомов брома. Попробуем перебрать варианты, сделав допущение, что вещество бинарное: если один бром, то **D** –  $\text{McBr}$  (маловероятно), если два, то **D** –  $\text{HgBr}_2$ , что хорошо согласуется с тем, что **B** (металлическая ртуть) жидкая. Вариант  $\text{RhBr}_3$  не подходит именно из-за отсутствия жидкого предшественника. Таким образом, **B** = Hg, **C** = Br, **D** –  $\text{HgBr}_2$ .

**Пункт 6** Уравнения реакций:



**Пункт 7** Ртуть в ряду напряжений стоит правее водорода, поэтому с кислотами-неокислителями (такими как HI) взаимодействовать не может.

A фосфин бромом окисляется:  $\text{PH}_3 + 3\text{Br}_2 = \text{PBr}_3 + 3\text{HBr}$  (вариант  $\text{PH}_3 + 4\text{Br}_2 = \text{PBr}_5 + 3\text{HBr}$  также считается правильным).

### Критерии

Определено количество нейтронов в шарике из железа	$1 \times 2 = 2$ балла
Из ряда веществ выбрано нужное (NaI)	$1 \times 3 = 3$ балла
<i>Если ответ не подтвержден расчетом, за него 0 баллов</i>	
Определены вещества <b>X</b> Y, <b>Z</b> X <sub>3</sub> , <b>X</b> <sub>2</sub> , <b>Y</b> <sub>2</sub> и <b>A</b>	$5 \times 2 = 10$ баллов
Изображены структурные формулы <b>A</b> и <b>Y</b> <sub>4</sub> <b>Z</b> <sub>2</sub>	$2 \times 1 = 2$ балла
Определены вещества <b>B</b> – <b>D</b>	$3 \times 2 = 6$ баллов
Написаны уравнения реакций 1 – 5	$5 \times 1 = 5$ баллов
Указаны правильные ответы с объяснением/уравнением реакции	$2 \times 1 = 2$ балла
<i>Если ответ приведен без объяснения/реакции, то за него 0 баллов</i>	
Сумма: <b>30 баллов</b>	

### Задача 8.2 «Только газы»

**Пункт 1** Определим мольные доли Ar и HF в смеси:  $\phi_{\text{Ar}} = 0,54$ ;  $\phi_{\text{HF}} = 0,46$ . Отсюда  $M_{\text{см}} = 0,54 \cdot 40 + 0,46 \cdot 20 = 30,8$  г/моль, плотность смеси по азоту ( $M = 28$ )  $\sim 1,1$ .

Определим мольные доли Ne и H<sub>2</sub>S во второй смеси:  $\phi_{\text{Ne}} = 0,16$ ;  $\phi_{\text{H}_2\text{S}} = 0,84$  Отсюда  $M_{\text{см}} = 0,16 \cdot 20 + 0,84 \cdot 34 = 31,76$  г/моль, плотность смеси по азоту ( $M = 28$ )  $\sim 1,14$ .

**Пункт 2** Найдём количество вещества в первой смеси:

$$n_1 = 2 / 22,4 = 0,089 \text{ моль.}$$

Аналогично,  $n_2 = 0,134$  моль. Отсюда найдём массы газов:

$$m(\text{Ar}) = 0,54 \cdot 0,089 \cdot 40 = 1,92 \text{ г}$$

$$m(\text{HF}) = 0,46 \cdot 0,089 \cdot 20 = 0,82 \text{ г}$$

$$m(\text{Ne}) = 0,16 \cdot 0,134 \cdot 20 = 0,43 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = 0,84 \cdot 0,134 \cdot 34 = 3,82 \text{ г}$$

Найдём плотность смеси:  $\rho = m/V = (1,92+0,82+0,43+3,82) / 5 = 1,4$  г/л

**Пункт 3** Задачу имеет смысл решать, начиная с того, что оба продукта входят в состав воздуха, то есть это могут быть N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Из них только H<sub>2</sub>O имеет молярную массу меньше, чем  $11,5 \cdot 2 = 23$  г/моль. Поэтому один из продуктов – H<sub>2</sub>O (газ при 250 °C).

Молярная масса смеси  $X + Y - 8 \cdot 2 = 16$  г/моль. Легче по массе только водород и гелий, поэтому вещество X или Y – это водород. Так как X входит в состав двух самых лёгких смесей, то X – H<sub>2</sub>.

Соотношение реагентов в каждой из реакций неизвестно, поэтому начнём с предположения, что в реакции №1,  $W + X$ , стехиометрия простейшая, 1:1. Тогда  $M(W) + M(X) = 23 \cdot 2 = 46$  г/моль, X – это H<sub>2</sub>, отсюда  $M(W) = 44$  г/моль, это может быть CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>O. CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> не дает двух продуктов, входящих в состав воздуха, поэтому  $W - \text{N}_2\text{O}$ .

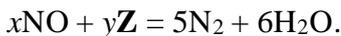
В реакции количество молей не меняется:  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Азот и вода входят в состав воздуха.

В реакции  $X + Y$  образуется смесь N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O со средней молярной массой  $10,67 \cdot 2 = 21,34$  г/моль. Этой молярной массе соответствует мольное соотношение N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:2.

Отсюда находим уравнение реакции:  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Вещество **Y** – NO. Проверяем относительную плотность исходной смеси:  $D_{H_2}(NO, H_2) = (0,5 \cdot 30 + 0,5 \cdot 2) / 2 = 8$ , сходится.

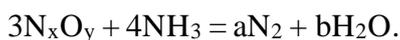
Рассмотрим реакцию  $Y + Z$ .  $M_{cp}(N_2, H_2O) = 11,27 \cdot 2 = 22,54$  г/моль. Найдём мольное соотношение  $N_2:H_2O = (22,54 - 18) : (28 - 22,54) = 5 : 6$ .



Если **Z** не содержит кислорода, то  $x = 6$ , тогда в **Z** на  $10 - 6 = 4$  атома N приходится 12 атомов H, следовательно, **Z** – NH<sub>3</sub>. Уравнение реакции:  $6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O$ .

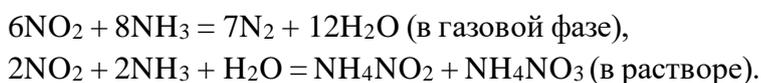
Проверяем относительную плотность исходной смеси:  $D_{H_2}(NO, NH_3) = (0,6 \cdot 30 + 0,4 \cdot 17) / 2 = 12,4$ , все сходится.

**Пункт 4** Пусть вещество **G** содержит кислород и азот:



Из материального баланса по водороду следует  $b = 6$ , следовательно,  $3y = 6$ ,  $y = 2$ . Вещество **G** – NO<sub>2</sub>.

Уравнения реакций:



### Критерии

Расчёт плотности по азоту двух смесей	<b>2 × 1 = 2 балла</b>
Расчёт плотности общей смеси в г/л	<b>2 балла</b>
Определение веществ W, X, Y, Z (с расчётами)	<b>4 × 3 = 12 баллов</b>
3 уравнения реакций (W + X, Y + X, Y + Z)	<b>3 × 3 = 9 баллов</b>
Определение вещества G	<b>3 балла</b>
Уравнения реакций G и Z в газовой фазе и в растворе	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
<b>Сумма: 32 балла</b>	

### Задача 8.3

**Пункт 1** Из 13 кг количество мякоти составляет 65%, или 8 450 г. В этой мякоти содержится  $8450/100 \cdot 360 = 30420$  мг калия (или 30,420 г). Это соответствует 0,778 моль.

**Пункт 2** 5 млрд лет =  $5 \cdot 10^9$  лет или 4 периода полураспада. Соответственно,  $N/N_0 = 2^{-4} = 1/16 = 0.0625$ , или 6.25%.

**Пункт 3** Если масса природного калия составляла 10 000 г, то масса калия-40 в этом образце составляла  $10\,000 \times 0,0001 = 1$  г, при этом 15/16 г распались. Вероятность распада до кальция-40 равна 89%. Соответственно,  $15/16 \cdot 0,89 = 0,834$  г калия распались с образованием <sup>40</sup>Ca, испустив электроны. По данному в условии уравнению количество выделенных электронов совпадает с количеством кальция-40 (или калия-40, распавшегося с образованием кальция-40) и примерно равно  $[0,834/M(^{40}K)] \cdot N_A \approx 1,26 \cdot 10^{22}$  шт. (Расчет по формуле  $[0,834/M(^{40}Ca)] \cdot N_A$  также верен и приведет к тому же ответу).

**Пункт 4** Масса калия, распавшегося с образованием аргона, составит  $15/16 \cdot 0,11 = 0,103$  г. Можно пренебречь изменившейся массой, и тогда количество аргона будет равно  $0,103/39,962 \approx 2,58 \cdot 10^{-3}$  моль, а объем  $2,58 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4 \approx 5,78 \cdot 10^{-2}$  л.

**Пункт 5** Будем считать, что один год состоит из 365 суток. При этом масса калия-40 в одном очищенном банане (без кожуры) будет равна  $(125 \cdot 0,65 / 100) \cdot 360 \cdot 0,0001 \approx 2,93 \cdot 10^{-2}$  мг или  $2,93 \cdot 10^{-5}$  г. Тогда исходное количество ядер калия-40 равно  $7,33 \cdot 10^{-7}$  моль или  $44,1 \cdot 10^{16}$  шт. Используем это в формуле  $N = N_0 \cdot 2^{-t/t_{1/2}}$ , чтобы рассчитать количество распавшихся ядер:

$$N_0 - N = N_0(1 - 2^{-t/t_{1/2}}) = 44,1 \cdot 10^{16}(1 - 2^{-1/(365 \cdot 1,25 \cdot 10^9)}) = 6,70 \cdot 10^5.$$

**Пункт 6.** Согласно условию, банан имеет шанс нанести вред человеку только в течение одних суток. Пускай смертельное количество бананов равно  $n$  – тогда с учетом вероятностей распада калия-40 до кальция-40 и аргона-40 и выделяющихся при этом количеств энергии можно составить следующее уравнение:

$$6,70 \cdot 10^5 \cdot (0,89 \cdot 2,1 \cdot 10^{-13} + 0,11 \cdot 2,4 \cdot 10^{-13}) \cdot \frac{n}{70} = 5,$$

откуда  $n$  будет равно

$$n = 5 \cdot 70 / [6,70 \cdot 10^5 \cdot (0,89 \cdot 2,1 \cdot 10^{-13} + 0,11 \cdot 2,4 \cdot 10^{-13})] = 24,5 \cdot 10^8 \text{ или } 2,45 \text{ млрд штук. Таким образом... бананы совершенно безвредны для человека с точки зрения радиоактивности.}$$

### Критерии

Найдена масса или количество калия, поступающие в организм	<b>3 балла</b>
Рассчитано, сколько процентов калия-40 останется в исходном образце	<b>3 балла</b>
Рассчитано количество штук электронов, испущенных при распаде калия-40 в образце массой 10 000 г за 5 млрд лет	<b>5 баллов</b>
Рассчитан объем образовавшегося аргона-40	<b>3 балла</b>
Рассчитано количество ядер калия-40, распадающихся в банане за 1 сутки	<b>6 баллов</b>
Рассчитано количество бананов, содержащее смертельную однократную дозу ионизирующего излучения	<b>8 баллов</b>
<b>Сумма:</b>	<b>28 баллов</b>



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2021—2022 учебный год. Отборочный этап



## Решения задач для 9 класса с критериями

### Задача 9.1

**Пункт 1** Объем шарика можно находим следующей формуле:  $V = 43R^3$ ,  $V = 4.19 \text{ см}^3$ .

Масса:  $m = V \cdot \rho = 33.1 \text{ г}$

Количество вещества:  $n = m/M$ ,  $n = 0.591 \text{ моль}$ .

Количество атомов железа:  $N = n \cdot N_A$ ,  $N = 3.56 \cdot 10^{23}$ .

По периодической системе определяем, что в ядре  $^{56}\text{Fe}$  присутствует 26 протонов и 30 нейтронов, таким образом, в образце присутствует примерно  $1.07 \cdot 10^{25}$  нейтронов

**Пункт 2** Для магния:  $N_{\text{Mg}} = n \cdot N_A = m/M \cdot N_A = 2.51 \cdot 10^{23}$ , в ядре магния 12 протонов, следовательно  $N(p) = 3.01 \cdot 10^{24}$ .

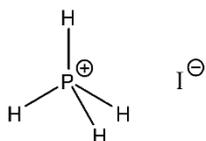
Для NaF:  $N_{\text{NaF}} = n \cdot N_A = m/M \cdot N_A = 1.43 \cdot 10^{23}$  в ядрах натрия и фтора в сумме 20 протонов, следовательно  $N(p) = 2.87 \cdot 10^{24}$ . Аналогичным образом можно получить, что в случае  $\text{I}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  число протонов равно  $2.51 \cdot 10^{24}$  и  $2.98 \cdot 10^{24}$ .

Ответ: NaF.

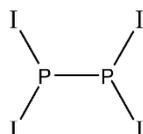
**Пункт 3**  $N_{\text{XY}} = n \cdot N_A = V \cdot \rho \cdot N_A = 1.67 \cdot 10^{24}$ . Можно сделать вывод, что на одну структурную единицу приходится 54 электрона. Аналогично в случае  $\text{ZX}_3$ , на одну структурную единицу приходится 18 электронов. Видим, что **X** не должен содержать больше 5 электронов (иначе на **Z** ничего не останется), при этом существует простое вещество  $\text{X}_2$ , значит **X** – это водород. Тогда **Y** – йод, **Z** – фосфор.

$\text{XY} - \text{HI}$ ,  $\text{ZX}_3 - \text{PH}_3$ ,  $\text{X}_2 - \text{H}_2$ ,  $\text{Y}_2 - \text{I}_2$ , **A** –  $\text{PH}_4\text{I}$ .

**Пункт 4** Строение  $\text{PH}_4\text{I}$  во многом аналогично  $\text{NH}_4\text{I}$ , соединение состоит из катиона  $\text{PH}_4^+$  и аниона  $\text{I}^-$ . В тоже время  $\text{P}_2\text{I}_4$  – соединение, имеющее связь P–P.



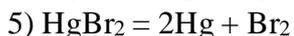
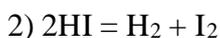
$\text{PH}_4\text{I}$



$\text{P}_2\text{I}_4$

**Пункт 5** По данным о плотности можно определить молярную массу **C**, так как  $M(\text{C})M(\text{HI}) = 1.25$ .  $M(\text{C}) = 160 \text{ г/моль}$ . Теперь определим **B**: учитывая, что бром содержит только 35 протонов, на оставшийся элемент/элементы должно приходиться достаточно много протонов, или в молекуле должно быть много атомов брома. Попробуем перебрать варианты, сделав допущение, что вещество бинарное: если один бром, то **D** –  $\text{McBr}$  (маловероятно), если два, то **D** –  $\text{HgBr}_2$ , что хорошо согласуется с тем, что **B** (металлическая ртуть) жидкая. Вариант  $\text{RhBr}_3$  не подходит именно из-за отсутствия жидкого предшественника. Таким образом, **B** = Hg, **C** = Br, **D** –  $\text{HgBr}_2$ .

**Пункт 6** Уравнения реакций:



**Пункт 7** Ртуть в ряду напряжений стоит правее водорода, поэтому с кислотами-неокислителями (такими как HI) взаимодействовать не может.

A фосфин бромом окисляется:  $\text{PH}_3 + 3\text{Br}_2 = \text{PBr}_3 + 3\text{HBr}$  (вариант  $\text{PH}_3 + 4\text{Br}_2 = \text{PBr}_5 + 3\text{HBr}$  также считается правильным).

### Критерии

Определено количество нейтронов в шарике из железа	<b>1 × 2 = 2 балла</b>
Из ряда веществ выбрано нужное (NaI) <i>Если ответ не подтвержден расчетом, за него 0 баллов</i>	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Определены вещества <b>X</b> Y, <b>Z</b> X <sub>3</sub> , <b>X</b> <sub>2</sub> , <b>Y</b> <sub>2</sub> и <b>A</b>	<b>5 × 2 = 10 баллов</b>
Изображены структурные формулы <b>A</b> и <b>Y</b> <sub>4<b>Z</b><sub>2</sub></sub>	<b>2 × 1 = 2 балла</b>
Определены вещества <b>B</b> – <b>D</b>	<b>3 × 2 = 6 баллов</b>
Написаны уравнения реакций 1 – 5	<b>5 × 1 = 5 баллов</b>
Указаны правильные ответы с объяснением/уравнением реакции <i>Если ответ приведен без объяснения/реакции, то за него 0 баллов</i>	<b>2 × 1 = 2 балла</b>
<b>Сумма: 30 баллов</b>	

### Задача 9.2 «Только газы»

**Пункт 1** Определим мольные доли Ar и HF в смеси:  $\phi_{\text{Ar}} = 0,54$ ;  $\phi_{\text{HF}} = 0,46$ . Отсюда  $M_{\text{см}} = 0,54 \cdot 40 + 0,46 \cdot 20 = 30,8$  г/моль, плотность смеси по азоту ( $M = 28$ )  $\sim 1,1$ .

Определим мольные доли Ne и H<sub>2</sub>S во второй смеси:  $\phi_{\text{Ne}} = 0,16$ ;  $\phi_{\text{H}_2\text{S}} = 0,84$  Отсюда  $M_{\text{см}} = 0,16 \cdot 20 + 0,84 \cdot 34 = 31,76$  г/моль, плотность смеси по азоту ( $M = 28$ )  $\sim 1,14$ .

**Пункт 2** Найдём количество вещества в первой смеси:

$$n_1 = 2 / 22,4 = 0,089 \text{ моль.}$$

Аналогично,  $n_2 = 0,134$  моль. Отсюда найдём массы газов:

$$m(\text{Ar}) = 0,54 \cdot 0,089 \cdot 40 = 1,92 \text{ г}$$

$$m(\text{HF}) = 0,46 \cdot 0,089 \cdot 20 = 0,82 \text{ г}$$

$$m(\text{Ne}) = 0,16 \cdot 0,134 \cdot 20 = 0,43 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = 0,84 \cdot 0,134 \cdot 34 = 3,82 \text{ г}$$

Найдём плотность смеси:  $\rho = m/V = (1,92 + 0,82 + 0,43 + 3,82) / 5 = 1,4$  г/л

**Пункт 3** Задачу имеет смысл решать, начиная с того, что оба продукта входят в состав воздуха, то есть это могут быть N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Из них только H<sub>2</sub>O имеет молярную массу меньше, чем  $11,5 \cdot 2 = 23$  г/моль. Поэтому один из продуктов – H<sub>2</sub>O (газ при 250 °C).

Молярная масса смеси  $X + Y - 8 \cdot 2 = 16$  г/моль. Легче по массе только водород и гелий, поэтому вещество X или Y – это водород. Так как X входит в состав двух самых лёгких смесей, то X – H<sub>2</sub>.

Соотношение реагентов в каждой из реакций неизвестно, поэтому начнём с предположения, что в реакции №1,  $W + X$ , стехиометрия простейшая, 1:1. Тогда  $M(W) + M(X) = 23 \cdot 2 = 46$  г/моль, X – это H<sub>2</sub>, отсюда  $M(W) = 44$  г/моль, это может быть CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>O. CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> не дает двух продуктов, входящих в состав воздуха, поэтому  $W - \text{N}_2\text{O}$ .

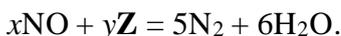
В реакции количество молей не меняется:  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Азот и вода входят в состав воздуха.

В реакции  $X + Y$  образуется смесь N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O со средней молярной массой  $10,67 \cdot 2 = 21,34$  г/моль. Этой молярной массе соответствует мольное соотношение  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ .

Отсюда находим уравнение реакции:  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Вещество **Y** – NO. Проверяем относительную плотность исходной смеси:  $D_{H_2}(NO, H_2) = (0,5 \cdot 30 + 0,5 \cdot 2) / 2 = 8$ , сходится.

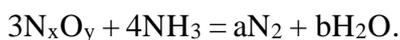
Рассмотрим реакцию  $Y + Z$ .  $M_{cp}(N_2, H_2O) = 11,27 \cdot 2 = 22,54$  г/моль. Найдём мольное соотношение  $N_2:H_2O = (22,54 - 18) : (28 - 22,54) = 5 : 6$ .



Если **Z** не содержит кислорода, то  $x = 6$ , тогда в **Z** на  $10 - 6 = 4$  атома N приходится 12 атомов H, следовательно, **Z** – NH<sub>3</sub>. Уравнение реакции:  $6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O$ .

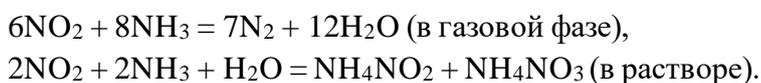
Проверяем относительную плотность исходной смеси:  $D_{H_2}(NO, NH_3) = (0,6 \cdot 30 + 0,4 \cdot 17) / 2 = 12,4$ , все сходится.

**Пункт 4** Пусть вещество **G** содержит кислород и азот:



Из материального баланса по водороду следует  $b = 6$ , следовательно,  $3y = 6$ ,  $y = 2$ . Вещество **G** – NO<sub>2</sub>.

Уравнения реакций:



### Критерии

Расчёт плотности по азоту двух смесей	2 × 1 = 2 балла
Расчёт плотности общей смеси в г/л	2 балла
Определение веществ W, X, Y, Z (с расчётами)	4 × 3 = 12 баллов
3 уравнения реакций (W + X, Y + X, Y + Z)	3 × 3 = 9 баллов
Определение вещества G	3 балла
Уравнения реакций G и Z в газовой фазе и в растворе	2 × 2 = 4 балла
Сумма: 32 балла	

### Задача 9.3

**Пункт 1** Чтобы найти, какая масса азота содержится в 1 кг **A**, умножим массу **A** на массовую долю азота в **A**:

$$m(N) = m(A) \cdot \omega(N) = 1 \text{ кг} \cdot 0,4667 \approx 466,7 \text{ г}$$

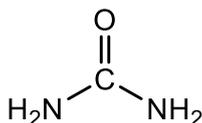
Формула нитрата аммония NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Следовательно, половина имеющихся атомов азота должна образовать катионы аммония, а другая половина – нитрат-анионы. В таком случае, количество нитрата аммония будет равно:

$$n(NH_4NO_3) = \frac{m(N)}{2M(N)} \approx 16,67 \text{ моль}$$

Умножив полученное число на молярную массу нитрата аммония (80 г/моль), получаем максимальную массу нитрата аммония, которую бактерии смогут произвести из 1 кг **A** – 1333,6 г (или ≈ 1.3 кг).

**Пункт 2** Элементами второго периода являются литий, бериллий, бор, углерод, азот, кислород, фтор и неон. Рассчитаем массу  $M(A)$  в предположении, что одна молекула **A** содержит 1 атом N – тогда  $M(A) = 14 / 0,4667 \approx 30$ . Значит, на 3 оставшиеся элемента в молекуле приходится 16 атомных единиц массы. Даже если взять атомы самых «легких» элементов из второго периода – литий, бериллий и бор – не получится добавить 7 атомов и уложиться в 16 а.е.м. Тогда надо полагать, что в моле-

куле **A** содержится как минимум 2 атома азота. В этом случае  $M(A) = 28 / 0,4667 \approx 60$ . Тогда на оставшиеся 6 атомов других 3-х элементов приходится 32 а.е.м. Можно допустить, что в состав входит водород – это самый распространенный во Вселенной элемент. При числе атомов водорода от 1 до 3 не удастся подобрать оставшиеся элементы так, чтобы  $M(A)$  была точно равна 60. Если атомов водорода 4, то остаток на 2 атома 2-х оставшихся элементов – 28, что точно совпадает с суммой относительных атомных масс кислорода и углерода –  $12 + 16 = 28$ . Таким образом, состав **A** – это  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ . Наибольшей валентностью в **A** обладает углерод – предположим, что в данном случае (как и в подавляющем большинстве других углеродсодержащих соединений) она равна 4. Тогда можно образовать 1 двойную связь с кислородом, 2 одинарных – с атомами азота, на которые «нацепить» оставшиеся атомы водорода. В таком случае получится следующая структурная формула:

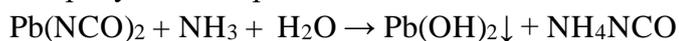


То есть **A** – это мочевина.

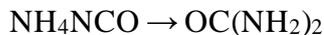
**Пункт 3** Самое простое, с чего можно начать – это реакция ионного обмена. В данном случае вариантов для таких реакций немного, поскольку мы ограничены тремя реагентами. При этом реакции цианата свинца и аммиака с водой будут обратимы:



Однако совместная реакция цианата свинца, аммиака и воды приводит к образованию нерастворимого продукта – гидроксида свинца:



Обратим внимание на состав цианата аммония – он идентичен составу мочевины! Остается только нагреть это вещество, чтобы получить **A**:



**Пункт 4** До 1828 г. была весьма популярной теория витализма – то есть предположение того, что во все живые существа обязаны своим существованием тому, что во всех них присутствует некоторая «жизненная сила». Согласно этой теории, все органические вещества могли синтезироваться только внутри живых существ, поскольку в неорганических вещества не было той самой необходимой «жизненной силы». В 1828 г. Фридрих Вёлер провел синтез считавшегося органическим вещества – мочевины – из неорганического – цианата аммония. Это стало основанием для разрушения теории витализма.

**Пункт 5** Поскольку о **B** ничего не известно, проще всего начать решать цепочку с вещества **C**. Найдем  $M(C)$  в предположении, что оно содержит один атом хлора:  $M(C) = 35,5 / 0,5772 \approx 61,5$ . Вычтем из полученного числа  $M(\text{Cl})$  и получим 26, что в точности соответствует сумме относительных атомных масс азота и углерода. Таким образом, вещество **C** – это  $\text{NCCl}$  ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ ).

Также известно, что **E** – это бинарное соединение, при этом ранее в цепочке свинец не встречался. Поэтому логично полагать, что один из составляющих элементов **E** – это Pb. Какие бинарные соединения свинца нам известны?  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ... Из какого вещества наиболее просто получить  $\text{Pb}(\text{NCO})_2$ ? Из оксида, поскольку в данном случае потребуется просто смешать его с соответствующей кислотой  $\text{HNCO}$  (изоциановая кислота; циановая кислота –  $\text{NCOH}$  – значительно менее устойчива и изомеризуется в изоциановую). Тогда становится ясно, что **D** – это  $\text{HNCO}$ .

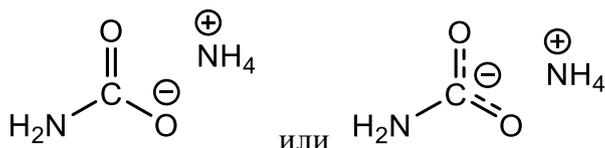
Остается разгадать состав **B**... **B** реагирует с хлором, образуя  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ . Весьма вероятно, что тройная связь  $\text{N}\equiv\text{C}$  уже присутствует в **B** (если нет, то вряд ли бы она образовалась в ходе реакции – хлор бы окислил углерод настолько, насколько бы смог). Если так, то остается «место» только для одного элемента, поскольку у углерода остается свободной только одна валентность, а азот уже полностью занят. При этом это не может быть атом водорода – в предыдущей реакции среди реагентов есть натрий. Как только образуется вещество  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$ , оно может тут же реагировать с натрием, образуя

NaCN и H<sub>2</sub>. Таким образом, **В** – ни что иное, как цианид натрия NaCN. Циановодород образуется по реакции аммиака с раскаленным углем, но в отсутствие металлического натрия. Остается лишь правильно расписать все уравнения реакций:

- 1)  $2\text{NH}_3 + 2\text{C} + 2\text{Na} \rightarrow \text{NaCN} + 3\text{H}_2$
- 2)  $\text{NaCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{NCCl}$
- 3)  $\text{NCCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNCO} + \text{HCl}$
- 4)  $2\text{HNCO} + \text{PbO} \rightarrow \text{Pb}(\text{NCO})_2 + \text{H}_2\text{O}$

**Пункт 6** Для начала найдем брутто-формулу соли **Г**. Для нее известны следующие массовые доли: N 35,90%; O 41,03%; C 15,38%. Во-первых здесь не хватает одного элемента – водорода, что можно заключить хотя бы из указания на наличие катиона аммония. Во-вторых, из этих данных можно определить соотношение между указанными элементами и водородом при условии, больше в соли других элементов нет. Тогда  $\omega(\text{H}) = 100 - (\omega(\text{N}) + \omega(\text{O}) + \omega(\text{C})) = 7,69\%$ .

Чтобы найти соотношение между указанными элементами, разделим их массовые доли на соответствующие относительные атомные массы. Получим следующее соотношение:  $\omega(\text{N}) : \omega(\text{O}) : \omega(\text{C}) : \omega(\text{H}) = 2,56 : 2,56 : 1,28 : 7,69$ . Чтобы получить целые коэффициенты, разделим на 1,28 и получим, что  $\omega(\text{N}) : \omega(\text{O}) : \omega(\text{C}) : \omega(\text{H}) = 2 : 2 : 1 : 6$ , то есть предположительная брутто-формула **Г** – это CO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Попробуем изобразить структурную формулу для такого вещества. При условии, что в этой соли есть один катион аммония, брутто-формула аниона будет CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Атомы кислорода можно связать с атомом углерода двойной и одинарной связями, атом азота можно тоже присоединить за оставшуюся валентность атома углерода, и на атом азота уже «нацепить» оставшиеся атомы водорода. Тогда получится следующая структура:



#### Критерии

Найдена масса нитрата аммония, которую бактерии могут произвести из мочевины	<b>2 балла</b>
Определена структурная формула мочевины	<b>3 балла</b>
Написан двухстадийный синтез мочевины	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Определены формулы 4 веществ <b>В-Е</b>	<b>4 × 2 = 8 баллов</b>
Правильно написаны уравнения 4-х реакций из пункта 5	<b>4 × 1 = 4 баллов</b>
Изображена структурная формула аниона соли <b>Г</b>	<b>4 балла</b>

Сумма: **25 баллов**



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2021—2022 учебный год. Отборочный этап



## Решения задач для 10 класса с критериями

### Задача 10.1 «Три тройки»

**Пункт 1** C, N, O ( $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$ )

**Пункт 2** В данном пункте нужно найти возможные значения массы элемента, белый оксид которого содержит 40% кислорода по массе.

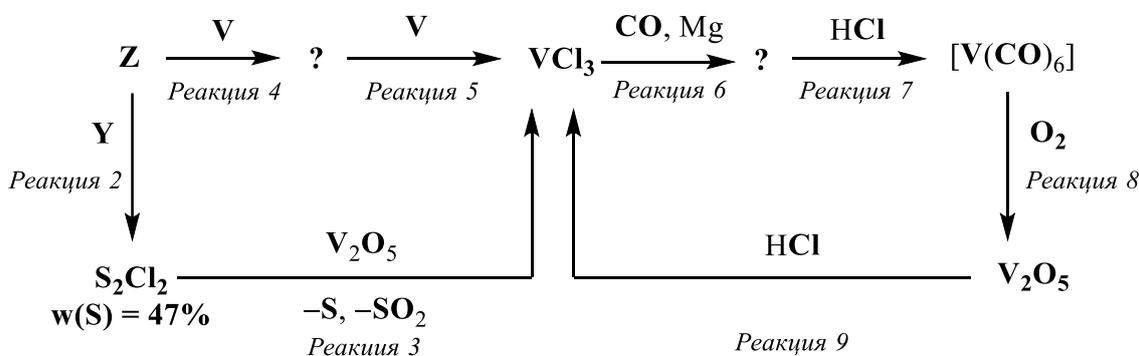
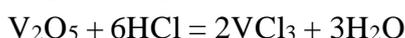
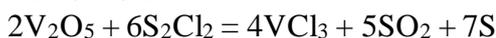
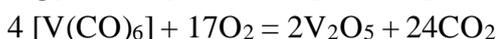
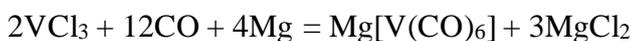
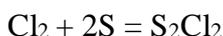
Для этого представим формулу оксида в виде  $\text{Эл}_2\text{O}_x$ , отсюда находим, что  $2M_{\text{эл}} + 16x = 16x / 0,4 \Rightarrow M_{\text{эл}} = 12x$ .

Возможные варианты оксидов:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ .

$\text{Cl}_2\text{O}_3$  не белый, а соседние элементы Mg (Al и Na) не образуют окрашенных оксидов, как и сам Mg. Следовательно, один из элементов – титан (два оксида, белый  $\text{TiO}_2$  и черно-фиолетовый  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), а его соседи – скандий (один белый оксид  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) и ванадий (четыре оксида: черные  $\text{VO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ , красно-желтый  $\text{V}_2\text{O}_5$  и синий  $\text{VO}_2$ ).

**Пункт 3** Соотношение количеств атомов элементов: 2:4:1 или 4:8:2, следовательно, ответ – P, S, Cl, образующие простые вещества  $\text{P}_4$  (белый фосфор),  $\text{S}_8$  и  $\text{Cl}_2$ .

**Пункт 4** Уравнения реакций:



### Критерии

Указаны верно 9 элементов

$1 \times 9 = 9$  баллов

Указаны верно 8 оксидов

$1 \times 8 = 8$  баллов

Приведены уравнения реакций в цепочке с коэффициентами

$2 \times 8 = 16$  баллов

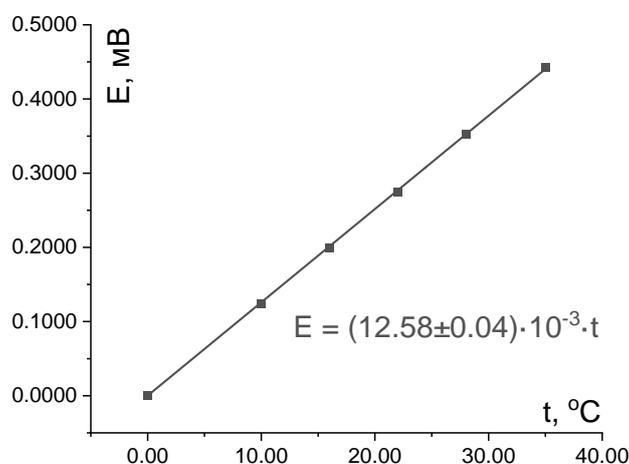
Сумма: 33 балла

## Задача 10.2

**Пункт 1.** Рассмотрим приведённые экспериментальные данные: видно, что при  $t = 0$  °С,  $E = 0.0000$  В. Это означает, что уравнение прямой можно записать в виде:  $E = k \cdot t$ . Таким образом, для расчёта коэффициента пропорциональности воспользуемся следующим соотношением:  $k = E/t$ . В таблице ниже приведён расчёт  $k$  в каждой точке.

<b>t, °С</b>	10.00	16.00	22.00	28.00	35.00
<b>E, мВ</b>	0.1240	0.1990	0.2750	0.3520	0.4430
<b>k, мкВ/°С</b>	12.40	12.44	12.50	12.57	12.66

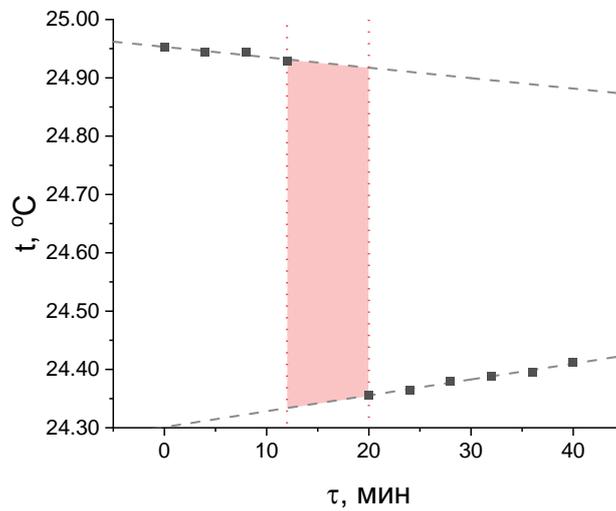
Среднее значение:  $k_{\text{ср}} = 12.51$  мкВ/°С. График зависимости  $E(t)$  и линейная аппроксимация по МНК приведены ниже.



Для расчёта погрешности воспользуемся следующим соотношением:  $|k_{\text{МНК}} - k_{\text{ср}}|/k_{\text{МНК}} \cdot 100 = 0.6\%$ .

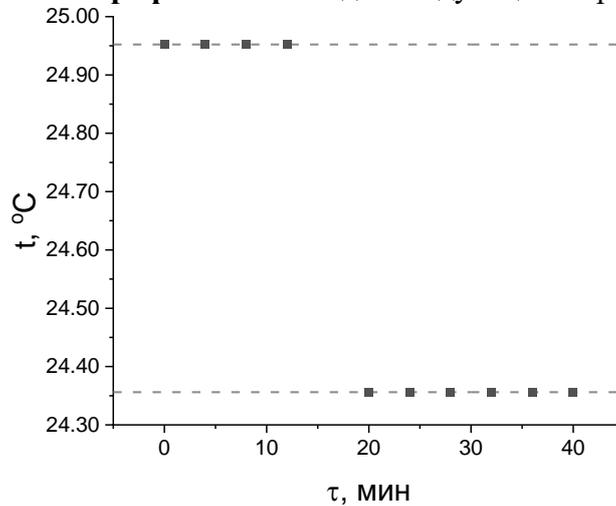
**Пункт 2.** Для того чтобы построить график зависимости  $t(\tau)$  необходимо разделить зависимость  $E(\tau)$  на коэффициент пропорциональности  $12.58$  мкВ/°С. Расчёт температуры и график  $t(\tau)$  приведены ниже.

<b>τ, мин</b>	0	4	8	12	20
<b>E, мВ</b>	0.3139	0.3138	0.3138	0.3136	0.3064
<b>t, °С</b>	24.95	24.94	24.94	24.93	24.36
<b>τ, мин</b>	24	28	32	36	40
<b>E, мВ</b>	0.3065	0.3067	0.3068	0.3069	0.3071
<b>t, °С</b>	24.36	24.38	24.39	24.40	24.41

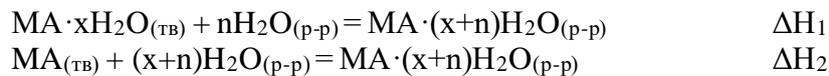


Навеску соли начали вносить в калориметр в промежутке **от 12 до 20 минут**, т.к. именно в этот промежуток наблюдается значительное понижение температуры. По приведённым экспериментальным данным точнее сказать нельзя, т.к. в этом промежутке отсутствуют значения.

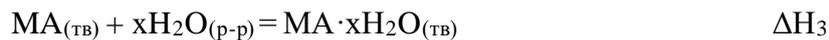
Наклонные линии отвечают неидеальности проведения калориметрического эксперимента. В случае отсутствия в системе теплообмена **график** бы выглядел следующим образом:



**Пункт 3.** При растворении безводной соли ( $MA$ ) и кристаллогидрата ( $MA \cdot xH_2O$ ) наблюдается разный тепловой эффект, т.к. этим процессам отвечают следующие **разные реакции**:



Тепловой эффект этих двух реакций отличаются на теплоту гидратообразования, отвечающей следующей реакции:



**Пункт 4.** Исходя из п. 3 получим, что  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  — энтальпии растворения кристаллогидрата и безводной соли, соответственно;  $\Delta H_3$  — энтальпия гидратообразования. Следовательно,

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1.$$

Рассчитаем постоянную калориметра  $\dot{C}_p$  на основании закона Джоуля-Ленца ( $Q = IU\Delta\tau$ ) и связи термоЭДС и температуры ( $\Delta E = k\Delta t$ ) так, чтобы получить требуемую размерность [кДж/мВ]:

$$\dot{C}_p = Q/\Delta E$$

$$\dot{C}_p = IU\Delta\tau/(k\Delta t) = 19.7 \cdot 0.350 \cdot (2.00 \cdot 60)/(12.58 \cdot 10^{-3} \cdot 0.795) = \mathbf{82.7 \text{ кДж/мВ}}.$$

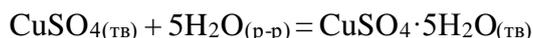
Используя значение  $\dot{C}_p$  рассчитаем тепловые эффекты растворения безводной соли и кристаллогидрата в пересчёте на 1 моль вещества:

$$\begin{aligned} \Delta H &= -Q = -\dot{C}_p \cdot \Delta E && \text{для произвольного количества вещества} \\ \Delta H &= -Q = -\dot{C}_p \cdot \Delta E/n && \text{для 1 моля} \\ \Delta H_1 &= -Q_1 = -\dot{C}_p \cdot \Delta E_1/n = -82.7 \cdot (-0.0035)/0.0250 = \mathbf{11.6 \text{ кДж/моль}} \\ \Delta H_2 &= -Q_2 = -\dot{C}_p \cdot \Delta E_2/n = -82.7 \cdot (0.0200)/0.0250 = \mathbf{-66.2 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

Таким образом, энтальпия гидратообразования будет равна:

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \Delta H_2 - \Delta H_1 \\ \Delta H_3 &= -66.2 - 11.6 = \mathbf{-77.8 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

**Пункт 5.** На основании табличных и рассчитанных данных можно предположить, что в задаче шла речь об определении энтальпии гидратообразования безводного **сульфата меди(II)**, которая отвечает реакции:



### Критерии

Рассчитан средний коэффициент пропорциональности	<b>1 балл</b>
Рассчитана погрешность определения коэффициента пропорциональности	<b>2 балла</b>
Построен график зависимости температуры от времени ( $t(\tau)$ )	<b>1 балл</b>
Определён промежуток начала растворения навески соли <i>если нет обоснования — 0 баллов</i>	<b>2 балла</b>
Приведён график зависимости $t(\tau)$ в случае отсутствия теплообмена	<b>3 балла</b>
Приведено объяснение различия тепловых эффектов	<b>5 баллов</b>
Рассчитаны энтальпии растворения безводной соли и кристаллогидрата	<b>5 × 2 = 10 баллов</b>
Рассчитана энтальпия гидратообразования	<b>4 балла</b>
Определена неизвестная соль	<b>2 балла</b>
<b>Итого:</b>	<b>30 баллов</b>

### Задача 10.3

**Пункт 1.** Объем кислорода, в котором сгорает углеводород, равен 420 мл, так как все объемы измерены при одинаковых условиях, то можно с их помощью сразу рассчитать соотношение реагентов и продуктов.  $n(\text{A}) : n(\text{O}_2) : n(\text{продуктов}) = 2 : 15 : 20$ . Реакция горения углеводорода  $2\text{C}_x\text{H}_y + (2x + 0.5y)\text{O}_2 = 2x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$

Можно записать систему уравнений:

$$2x + 0.5y = 15$$

$$2x + y = 20$$

Решив систему, получаем  $x = 5$ ,  $y = 10$ . Молекулярная формула углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .

Реакция сгорания:  $2\text{C}_5\text{H}_{10} + 15\text{O}_2 = 10\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

**Пункт 2.** Всего существует две пары цис–транс-изомеров, цис-изомеры:



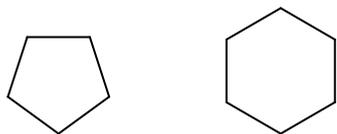
**Пункт 3.** Молярная масса смеси равна 77, обозначим углеводород **B** как  $\text{C}_a\text{H}_b$ , тогда его ближайший гомолог  $\text{C}_{a+1}\text{H}_{b+2}$ . Тогда молярная масса смеси может быть записана следующим образом:

$$M_{\text{смеси}} = 0.5 \cdot M(\text{C}_a\text{H}_b) + 0.5 \cdot M(\text{C}_{a+1}\text{H}_{b+2}).$$

$$77 = 0.5 \cdot (12a + b) + 0.5 \cdot (12a + b + 14)$$

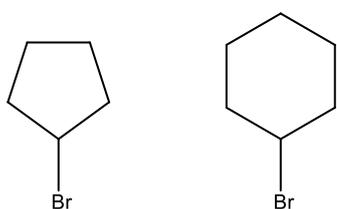
$$12a + b = 70$$

Понимая, что  $a$  и  $b$  – целые числа, получаем единственно разумный вариант  $a = 5$ ,  $b = 10$ . (Вариант  $a = 4$ ,  $b = 22$  лишен смысла). Тогда молекулярная формула **B**  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , **C**  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Поскольку оба соединения не реагируют с бромной водой, можно сделать вывод, что это циклоалканы. Из соединений с формулой  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  не больше трех монобромпроизводных образует только циклопентан. Тогда  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  – это циклогексан, образующий, как и циклопентан, одно монобромпроизводное.



**B**

**C**

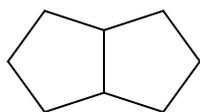


**Пункт 4.** Для циклопентана возможно 3 дибромпроизводных (1,1 1,2 и 1,3 диброциклопентан), для циклогексана возможно 4 дибромпроизводных (1,1 1,2 1,3 и 1,4 диброциклогексан).

**Пункт 5.**  $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} : \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} * \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CO}_2)}$

В нашем случае  $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} = 1.143 = 8:7$ .

Таким образом, формула углеводорода  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , по условию в его состав должен входить пятичленный цикл. Учитывая, что в молекуле присутствуют только вторичные и третичные углероды, можно найти ответ:



**D**

### Критерии

Определена молекулярная формула <b>A</b>	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
<i>Если состав вещества A, не подтвержден расчетом, за него 0 баллов</i>	
Записано уравнение реакции горения	<b>1 × 1 = 1 балл</b>
Приведены структуры двух <i>цис</i> -изомеров	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Определены молекулярные формулы <b>B</b> и <b>C</b>	<b>2 × 2.5 = 5 баллов</b>
<i>Если состав веществ B и C, не подтвержден расчетом, за них 0 баллов</i>	
Определены структурные формулы <b>B</b> , <b>C</b> и их монобромпроизводных	<b>4 × 1 = 4 балла</b>
Определено количество дибромпроизводных для <b>B</b> и <b>C</b>	<b>2 × 1 = 2 балла</b>
Определена молекулярная формула <b>D</b>	<b>1 × 6 = 6 баллов</b>
<i>Если состав вещества C, не подтвержден расчетом, за него 0 баллов</i>	
Определена структурная формула <b>D</b>	<b>1 × 4 = 4 балла</b>

Сумма: **30 баллов**



## Решения задач для 11 класса с критериями

### Задача 11.1 «Три тройки»

**Пункт 1** C, N, O ( $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$ )

**Пункт 2** В данном пункте нужно найти возможные значения массы элемента, белый оксид которого содержит 40% кислорода по массе.

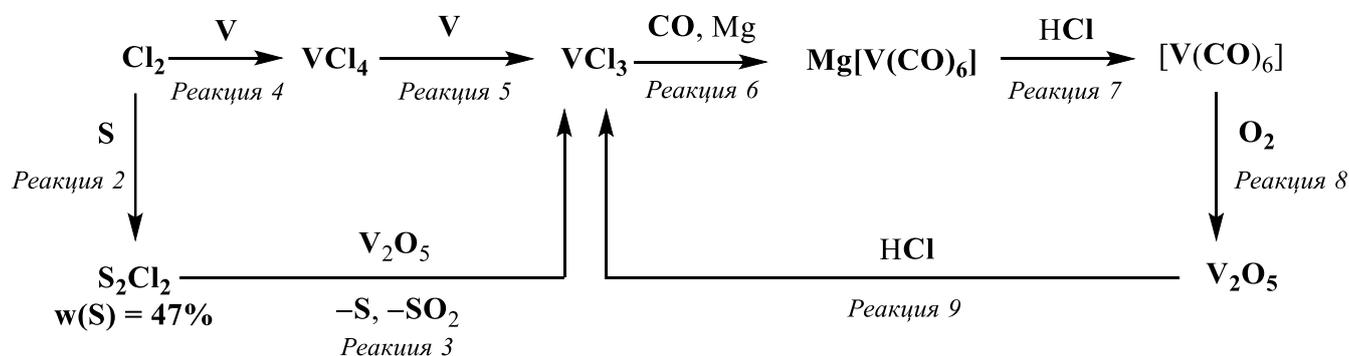
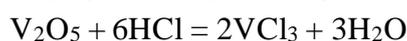
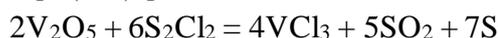
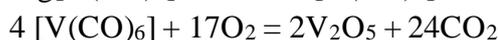
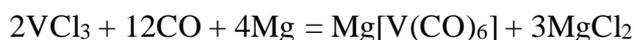
Для этого представим формулу оксида в виде  $\text{Эл}_2\text{O}_x$ , отсюда находим, что  $2M_{\text{эл}} + 16x = 16x / 0,4 \Rightarrow M_{\text{эл}} = 12x$ .

Возможные варианты оксидов:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ .

$\text{Cl}_2\text{O}_3$  не белый, а соседние элементы Mg (Al и Na) не образуют окрашенных оксидов, как и сам Mg. Следовательно, один из элементов – титан (два оксида, белый  $\text{TiO}_2$  и черно-фиолетовый  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), а его соседи – скандий (один белый оксид  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) и ванадий (четыре оксида: черные  $\text{VO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ , красно-желтый  $\text{V}_2\text{O}_5$  и синий  $\text{VO}_2$ ).

**Пункт 3** Соотношение количеств атомов элементов: 2:4:1 или 4:8:2, следовательно, ответ – P, S, Cl, образующие простые вещества  $\text{P}_4$  (белый фосфор),  $\text{S}_8$  и  $\text{Cl}_2$ .

**Пункт 4** Уравнения реакций:



### Критерии

Указаны верно 9 элементов	<b>1 × 9 = 9 баллов</b>
Указаны верно 8 оксидов	<b>1 × 8 = 8 баллов</b>
Приведены уравнения реакций в цепочке с коэффициентами	<b>2 × 8 = 16 баллов</b>

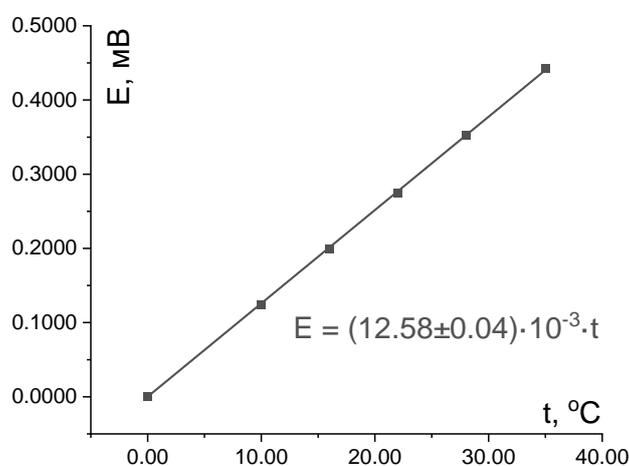
Сумма: **33 балла**

## Задача 11.2

**Пункт 1.** Рассмотрим приведённые экспериментальные данные: видно, что при  $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E = 0.0000 \text{ В}$ . Это означает, что уравнение прямой можно записать в виде:  $E = k \cdot t$ . Таким образом, для расчёта коэффициента пропорциональности воспользуемся следующим соотношением:  $k = E/t$ . В таблице ниже приведён расчёт  $k$  в каждой точке.

<b>t, °C</b>	10.00	16.00	22.00	28.00	35.00
<b>E, мВ</b>	0.1240	0.1990	0.2750	0.3520	0.4430
<b>k, мкВ/°C</b>	12.40	12.44	12.50	12.57	12.66

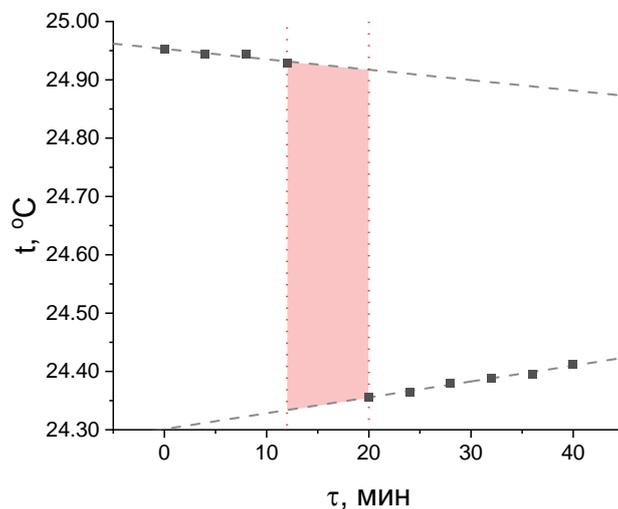
Среднее значение:  $k_{\text{ср}} = 12.51 \text{ мкВ/}^\circ\text{C}$ . График зависимости  $E(t)$  и линейная аппроксимация по МНК приведены ниже.



Для расчёта погрешности воспользуемся следующим соотношением:  $|k_{\text{МНК}} - k_{\text{ср}}|/k_{\text{МНК}} \cdot 100 = 0.6 \%$ .

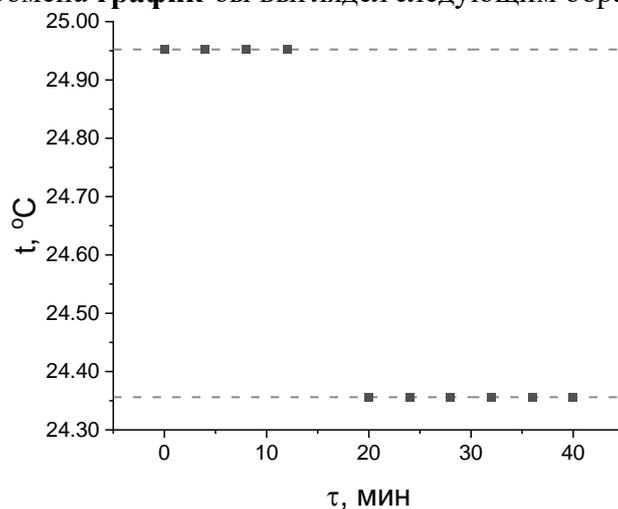
**Пункт 2.** Для того чтобы построить график зависимости  $t(\tau)$  необходимо разделить зависимость  $E(\tau)$  на коэффициент пропорциональности  $12.58 \text{ мкВ/}^\circ\text{C}$ . Расчёт температуры и график  $t(\tau)$  приведены ниже.

<b>τ, мин</b>	0	4	8	12	20
<b>E, мВ</b>	0.3139	0.3138	0.3138	0.3136	0.3064
<b>t, °C</b>	24.95	24.94	24.94	24.93	24.36
<b>τ, мин</b>	24	28	32	36	40
<b>E, мВ</b>	0.3065	0.3067	0.3068	0.3069	0.3071
<b>t, °C</b>	24.36	24.38	24.39	24.40	24.41

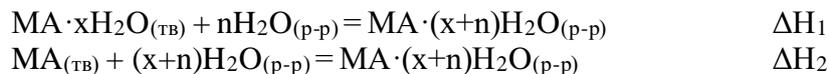


Навеску соли начали вносить в калориметр в промежутке **от 12 до 20 минут**, т.к. именно в этот промежуток наблюдается значительное понижение температуры. По приведённым экспериментальным данным точнее сказать нельзя, т.к. в этом промежутке отсутствуют значения.

Наклонные линии отвечают неидеальности проведения калориметрического эксперимента. В случае отсутствия в системе теплообмена **график** бы выглядел следующим образом:



**Пункт 3.** При растворении безводной соли ( $MA$ ) и кристаллогидрата ( $MA \cdot xH_2O$ ) наблюдается разный тепловой эффект, т.к. этим процессам отвечают следующие **разные реакции**:



Тепловой эффект этих двух реакций отличаются на теплоту гидратообразования, отвечающей следующей реакции:



**Пункт 4.** Исходя из п. 3 получим, что  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  — энтальпии растворения кристаллогидрата и безводной соли, соответственно;  $\Delta H_3$  — энтальпия гидратообразования. Следовательно,

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1.$$

Рассчитаем постоянную калориметра  $\dot{C}_p$  на основании закона Джоуля-Ленца ( $Q = IU\Delta\tau$ ) и связи термоЭДС и температуры ( $\Delta E = k\Delta t$ ) так, чтобы получить требуемую размерность [кДж/мВ]:

$$\dot{C}_p = Q/\Delta E$$

$$\dot{C}_p = IU\Delta\tau/(k\Delta t) = 19.7 \cdot 0.350 \cdot (2.00 \cdot 60)/(12.58 \cdot 10^{-3} \cdot 0.795) = \mathbf{82.7 \text{ кДж/мВ}}.$$

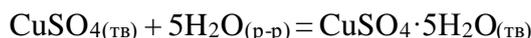
Используя значение  $\dot{C}_p$  рассчитаем тепловые эффекты растворения безводной соли и кристаллогидрата в пересчёте на 1 моль вещества:

$$\begin{aligned} \Delta H &= -Q = -\dot{C}_p \cdot \Delta E && \text{для произвольного количества вещества} \\ \Delta H &= -Q = -\dot{C}_p \cdot \Delta E/n && \text{для 1 моля} \\ \Delta H_1 &= -Q_1 = -\dot{C}_p \cdot \Delta E_1/n = -82.7 \cdot (-0.0035)/0.0250 = \mathbf{11.6 \text{ кДж/моль}} \\ \Delta H_2 &= -Q_2 = -\dot{C}_p \cdot \Delta E_2/n = -82.7 \cdot (0.0200)/0.0250 = \mathbf{-66.2 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

Таким образом, энтальпия гидратообразования будет равна:

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \Delta H_2 - \Delta H_1 \\ \Delta H_3 &= -66.2 - 11.6 = \mathbf{-77.8 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

**Пункт 5.** На основании табличных и рассчитанных данных можно предположить, что в задаче шла речь об определении энтальпии гидратообразования безводного **сульфата меди(II)**, которая отвечает реакции:

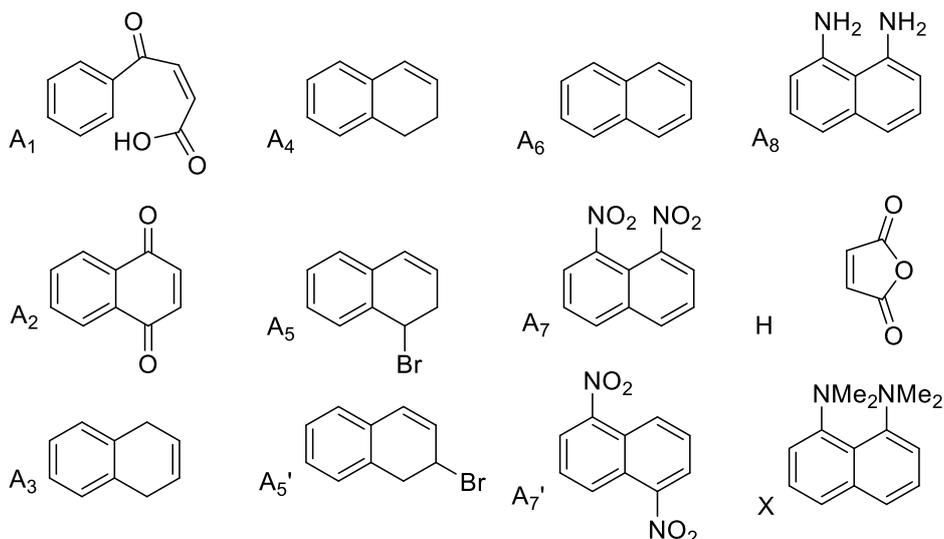


### Критерии

Рассчитан средний коэффициент пропорциональности	<b>1 балл</b>
Рассчитана погрешность определения коэффициента пропорциональности	<b>2 балла</b>
Построен график зависимости температуры от времени ( $t(\tau)$ )	<b>1 балл</b>
Определён промежуток начала растворения навески соли <i>если нет обоснования — 0 баллов</i>	<b>2 балла</b>
Приведён график зависимости $t(\tau)$ в случае отсутствия теплообмена	<b>3 балла</b>
Приведено объяснение различия тепловых эффектов	<b>5 баллов</b>
Рассчитаны энтальпии растворения безводной соли и кристаллогидрата	<b>5 × 2 = 10 баллов</b>
Рассчитана энтальпия гидратообразования	<b>4 балла</b>
Определена неизвестная соль	<b>2 балла</b>
<b>Итого:</b>	<b>30 баллов</b>

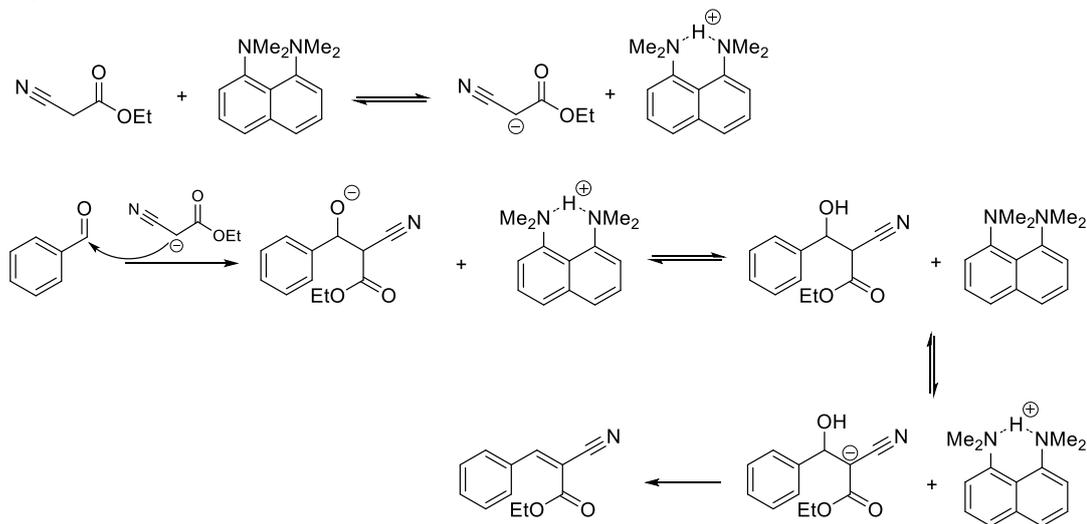
### Задача 11.3

#### Пункт 1

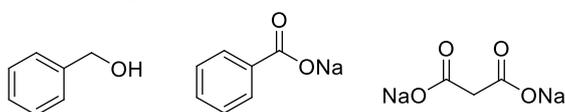


#### Пункт 2 Протонная губка

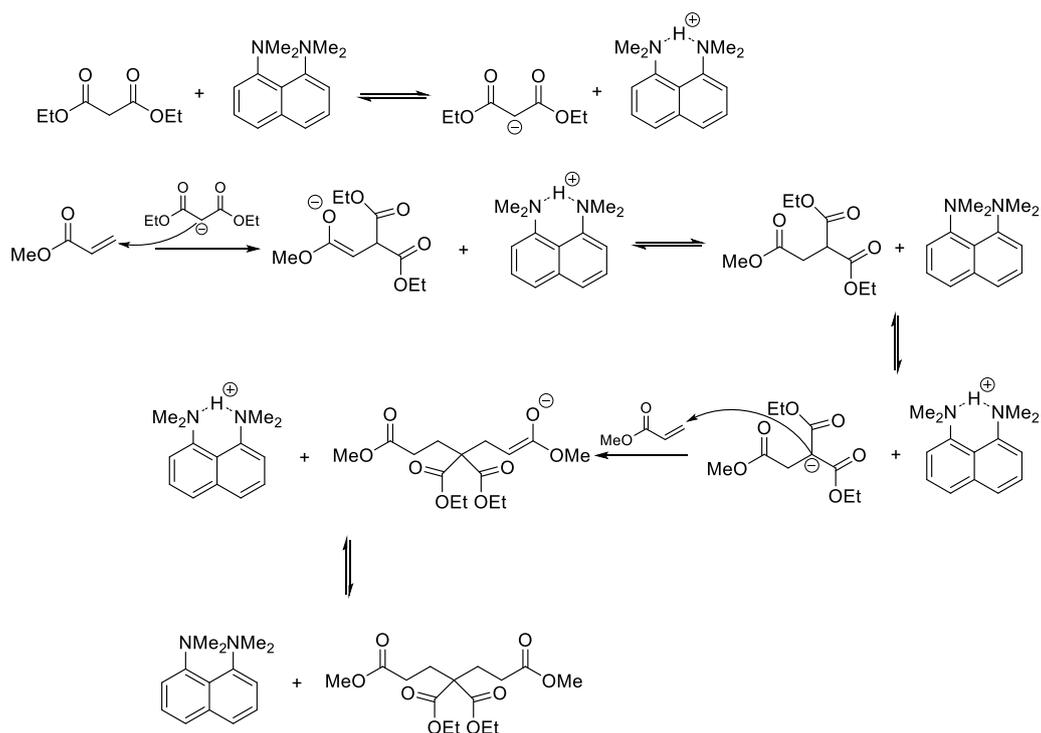
### Пункт 3



**Пункт 4** Выход реакции уменьшается из-за того, что основание (в данном случае  $\text{OH}^-$ ) будет реагировать, в том числе и как нуклеофил.  $\text{OH}^-$  может реагировать как с бензальдегидом, так и с этилацетатом, соответственно, побочные продукты:



**Пункт 5** Механизм:



### Критерии

Определены структурные формулы (12 штук)	12 × 2 = 24 балла
Указано коммерческое название X	1 балл
Написан механизм реакции 1	2 балла
Дано объяснение уменьшения выхода реакции с примерами побочных продуктов	3 балла
Написан механизм реакции 2	2 балла
Итого:	32 балла