



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



## Решения задач для 8 класса с критериями

### Задача 8.1

**Пункт 1.** Ключевым в расшифровке веществ А-Г является определение элемента, из которого состояла старинная пуля. С одной стороны, можно вспомнить, что в старину большинство технологий были довольно просты, и пули делались вручную — необходимый металл плавил и отливали в шарообразную форму. Одним из наиболее легкоплавких, доступных и мягких (что полезно при ручной обработке пули) металлов является свинец.

При растворении пули в азотной кислоте образуется нитрат Х. Допуская, что Х — это свинец, можно проверить его массовое содержание в  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , которое равно  $207 / (207 + 62 \times 2) = 0.625$ . К гипотезе о свинце, разумеется, можно прийти и путем подбора количества нитрат-анионов в формуле А. Массовая доля нитрат-анионов в А равна  $100 - 62.5 = 37.5\%$ . Если в формуле А есть лишь один нитрат-анион, то молярная масса А равна  $62 / 0.375 = 165$ . Тогда молярная масса Х оказывается равна  $165 - 62 = 103$ , что соответствует родию. С одной стороны, родий — довольно редкий и дорогой металл, а с другой — для него не характерна валентность I. Допуская, что в формуле А — два нитрат-аниона, таким же путем вычисляем молярную массу Х, которая равна 207, что соответствует свинцу. То есть А — это  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

При прокаливании нитратов щелочных металлов образуются соответствующие оксиды. Таким образом, В — это  $\text{PbO}$ . Если при прокаливании нитрата свинца нагреть его слишком сильно, то из  $\text{PbO}$  может получиться свинцовый сурик — оксид свинца(III, IV) красного цвета  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (в-во С). Так происходит, поскольку  $\text{PbO}$  может реагировать с кислородом воздуха при повышенной температуре.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  можно также записать как  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ , из которого можно извлечь оксид свинца(II) путем добавления азотной кислоты — тогда получится чистый оксид свинца(IV)  $\text{PbO}_2$  (в-во D), являющийся сильным окислителем.

При добавлении к раствору нитрата свинца(II) раствора хромата калия происходит реакция обмена, и в осадок выпадает хромат свинца(II)  $\text{PbCrO}_4$  (в-во E). Для определения состава F воспользуемся массовой долей входящего в него свинца (81.5%), а также указанными фактами:

1. При прокаливании F в пробирке на ее стенках оседают капельки прозрачной жидкости.
2. При прокаливании образуется газ, дающий осадок в известковом молоке.

Прозрачная жидкость вполне может быть водой, поскольку само получение F проводилось в воде, и сама вода может быть в составе F в виде гидроксид-ионов или же кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$ . (Конечно, бывают прозрачные жидкости, содержащие свинец — например,  $\text{PbCl}_4$ . Однако все такие жидкости невозможно получить из водного раствора в связи с тем, что они сами реагируют с водой.) Известковое молоко — это насыщенный раствор гидроксида кальция, который дает осадки, например, при пропускании углекислого или сернистого газов. О каком газе речь идет в нашем случае? Вспомним, как получали F — к нитрату свинца добавили раствор *карбоната* натрия. Логично допустить, что в результате образовалось вещество, содержащее карбонат-анионы в своем составе, чем было бы обусловлено образование углекислого газа при прокаливании.

Итак, F должно содержать в своем составе карбонат-анионы, гидроксид-ионы (или кристаллизационная вода) и, конечно, свинец. Если в F есть лишь один ион свинца, молярная масса F равна 254. Вычитая 207 из 254, получаем 47, что даже меньше, чем молярная масса карбонат-аниона. Тогда допускаем, что в F — два иона свинца. В таком случае молярная масса F равна 508, а

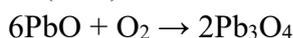
при вычитании свинца получается 94. При вычитании  $M(\text{CO}_3^{2-})$  остается 34, что соответствует двум гидроксид-ионам. Таким образом, **F** — это  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ .

A	B	C	D	E	F
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{PbO}$	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	$\text{PbO}_2$	$\text{PbCrO}_4$	$\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

**Пункт 2** — реакции 1-9:

- $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $6\text{PbO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Pb}_3\text{O}_4$
- $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$  либо (ввиду гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  
 $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NaNO}_3$
- $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow$

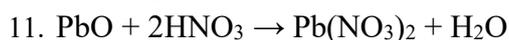
**Пункт 3.** Рассчитаем количество  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , если его масса равна 100 кг:  $n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 100 / 331 = 0.302$  кмоль. Получение свинцового сурика протекает путем проведения реакций 2 и 3:



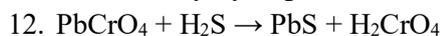
Оксид свинца(II) получается в количестве, равном количеству нитрата свинца(II) — 0.302 кмоль. Количество свинцового сурика оказывается в 3 раза меньше количества  $\text{PbO}$  — примерно 0.101 кмоль. Тогда его масса равна 69.2 кг.

Ответ: 69.2 кг.

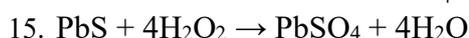
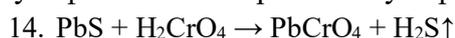
**Пункт 4.** Чтобы получить  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  из  $\text{Pb}$  без выделения токсичного бурого газа  $\text{NO}_2$ , надо избежать использования азотной кислоты в качестве окислителя. Вместо нее можно задействовать, например, кислород, и получаемый оксид свинца уже растворить в азотной кислоте (реакции 10-11):



**Пункт 5.** Сероводород проявляет кислотные свойства, что обеспечивает постепенное образование сульфида свинца вместо  $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . При этом происходит потемнение исходных красок, поскольку сульфид свинца обладает черным цветом (реакции 12-13):



**Пункт 6.** Возвратить исходные цвета помогают растворы хромовой кислоты и перекиси водорода. Избыток хромовой кислоты помогает вытеснить сульфид-анион, а перекись водорода окисляет его до сульфат-аниона. При этом сульфат свинца(II) обладает белым цветом (реакции 14-15):



### Критерии

Определены вещества А- F

**1 × 6 = 6 баллов**

Рассчитана масса вещества С

**2 балла**

Записаны уравнения реакций 1-15 (каждое по 2 балла; если коэффициенты в уравнении расставлены неверно, за него ставится 1 балл)

**2 × 15 = 30 баллов**

**Сумма: 38 баллов**

### Задача 8.2

**Пункт 1.** Зная, что при растворении 1 моль кислоты выделяется 22,76 ккал, то есть 95,28 кДж, находим, что при растворении  $196/98=2$  моль серной кислоты выделится 190,56 кДж.

**Пункт 2.** При растворении 1 моль выделяется 22,76 ккал, значит, 11,38 ккал выделяется при растворении 0,5 моль серной кислоты. Отсюда находим, что массовая доля в растворе равна  $49 / (49+1000) = 4,7 \%$

**Пункт 3.** Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание  $n$  моль воды с теплоёмкостью  $C_p$  от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , т. е.

$$Q = nC_p * (T_2 - T_1), \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p (T_2 - T_1)} = \frac{190560}{75,3 * 75} = 33,74 \text{ моль}$$

**Пункт 4.** Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание  $n$  моль воды с теплоёмкостью  $C_p$  от  $T_1$  до температуры  $T_2$  и испарение  $n$  моль воды с теплотой испарения  $Q_{\text{исп}}$ , т. е.

$$Q = nC_p * (T_2 - T_1) + nQ_{\text{исп}}, \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p (T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}} = \frac{190560}{75,3 * 75 + 40660} = 4,12 \text{ моль}$$

Тогда  $m(\text{H}_2\text{O}) = 4,12 \cdot 18 = 74 \text{ г}$ .

**Пункт 5.** При добавлении небольших порций концентрированной серной кислоты к большому количеству воды кислота, имеющая бóльшую плотность, тонет в воде, а выделяющаяся теплота поглощается большим количеством окружающей воды. Если добавлять воду к кислоте, то вода, имеющая меньшую плотность, останется на поверхности и может закипеть, что может привести к выбросу кислоты.

**Пункт 6.** Найдём количество серной кислоты:  $24,5 / 98 = 0,25$  моль. Следовательно, при растворении этого количества серной кислоты выделилось  $0,25 * 95,28 = 23,83$  кДж теплоты. Изменения температуры не произошло, следовательно, при растворении нитрата калия должно поглотиться столько же теплоты, отсюда

$n(\text{KNO}_3) = 23,83 / 34,94 = 0,682$  моль. Отсюда масса навески  $m = 0,682 * 101 = 68,9 \text{ г}$ .

### Критерии

Расчет теплоты растворения 196 г серной кислоты	<b>2 балла</b>
Расчет массовой доли раствора серной кислоты	<b>2 баллов</b>
Рассчитано количество воды, нагретой от 298 от 373 К	<b>6 баллов</b>
Рассчитана масса нагретой и испаренной воды	<b>8 баллов</b>
Объяснено, почему нельзя лить воду в кислоту	<b>4 баллов</b>
Рассчитана масса навески нитрата калия	<b>4 балл</b>
Сумма:	<b>26 баллов</b>

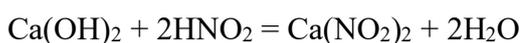
### Задача 8.3

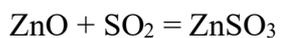
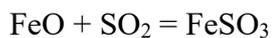
**Пункт 1.**

Кислота	Амфотерный оксид	Водородное соединение	Основной оксид	Кислотный оксид	Щелочь
$\text{HNO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{PH}_3$	$\text{FeO}$	$\text{SO}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

**Пункт 2.**

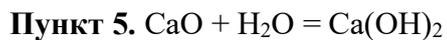
Примеры реакций кислотно-основного взаимодействия:





**Пункт 3.** Ca(OH)<sub>2</sub> гашеная известь

**Пункт 4.** CaO



На 40 м<sup>2</sup> потребуется 6,67 кг гашеной извести, таким образом  $n(\text{Ca(OH)}_2) = m/M = 6670/74 = 90,13$  моль

$n(\text{CaO}) = n(\text{Ca(OH)}_2) = 90,13$  моль.  $m(\text{CaO}) = n * M = 90,13 * 56 = 5047\text{г}$

### Критерии

Приведены 6 соединений	<b>6*2=12 баллов</b>
------------------------	----------------------

Приведены 3 реакции	<b>3*2= 6 баллов</b>
---------------------	----------------------

Приведено тривиальное название	<b>1 балл</b>
--------------------------------	---------------

Приведена формула оксида	<b>1 балл</b>
--------------------------	---------------

Рассчитано количество оксида	<b>4 балла</b>
------------------------------	----------------

Итого:	<b>24 балла</b>
--------	-----------------



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



## Решения задач для 9 класса с критериями

### Задача 9.1

**Пункт 1.** Ключевым в расшифровке веществ А-Г является определение элемента, из которого состояла старинная пуля. С одной стороны, можно вспомнить, что в старину большинство технологий были довольно просты, и пули делались вручную — необходимый металл плавил и отливали в шарообразную форму. Одним из наиболее легкоплавких, доступных и мягких (что полезно при ручной обработке пули) металлов является свинец.

При растворении пули в азотной кислоте образуется нитрат Х. Допуская, что Х — это свинец, можно проверить его массовое содержание в  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , которое равно  $207 / (207 + 62 \times 2) = 0.625$ . К гипотезе о свинце, разумеется, можно прийти и путем подбора количества нитрат-анионов в формуле А. Массовая доля нитрат-анионов в А равна  $100 - 62.5 = 37.5\%$ . Если в формуле А есть лишь один нитрат-анион, то молярная масса А равна  $62 / 0.375 = 165$ . Тогда молярная масса Х оказывается равна  $165 - 62 = 103$ , что соответствует родию. С одной стороны, родий — довольно редкий и дорогой металл, а с другой — для него не характерна валентность I. Допуская, что в формуле А — два нитрат-аниона, таким же путем вычисляем молярную массу Х, которая равна 207, что соответствует свинцу. То есть А — это  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

При прокаливании нитратов щелочных металлов образуются соответствующие оксиды. Таким образом, В — это  $\text{PbO}$ . Если при прокаливании нитрата свинца нагреть его слишком сильно, то из  $\text{PbO}$  может получиться свинцовый сурик — оксид свинца(III, IV) красного цвета  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (в-во С). Так происходит, поскольку  $\text{PbO}$  может реагировать с кислородом воздуха при повышенной температуре.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  можно также записать как  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ , из которого можно извлечь оксид свинца(II) путем добавления азотной кислоты — тогда получится чистый оксид свинца(IV)  $\text{PbO}_2$  (в-во D), являющийся сильным окислителем.

При добавлении к раствору нитрата свинца(II) раствора хромата калия происходит реакция обмена, и в осадок выпадает хромат свинца(II)  $\text{PbCrO}_4$  (в-во Е). Для определения состава F воспользуемся массовой долей входящего в него свинца (81.5%), а также указанными фактами:

3. При прокаливании F в пробирке на ее стенках оседают капельки прозрачной жидкости.
4. При прокаливании образуется газ, дающий осадок в известковом молоке.

Прозрачная жидкость вполне может быть водой, поскольку само получение F проводилось в воде, и сама вода может быть в составе F в виде гидроксид-ионов или же кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$ . (Конечно, бывают прозрачные жидкости, содержащие свинец — например,  $\text{PbCl}_4$ . Однако все такие жидкости невозможно получить из водного раствора в связи с тем, что они сами реагируют с водой.) Известковое молоко — это насыщенный раствор гидроксида кальция, который дает осадки, например, при пропускании углекислого или сернистого газов. О каком газе речь идет в нашем случае? Вспомним, как получали F — к нитрату свинца добавили раствор *карбоната* натрия. Логично допустить, что в результате образовалось вещество, содержащее карбонат-анионы в своем составе, чем было бы обусловлено образование углекислого газа при прокаливании.

Итак, F должно содержать в своем составе карбонат-анионы, гидроксид-ионы (или кристаллизационная вода) и, конечно, свинец. Если в F есть лишь один ион свинца, молярная масса F равна 254. Вычитая 207 из 254, получаем 47, что даже меньше, чем молярная масса карбонат-аниона. Тогда допускаем, что в F — два иона свинца. В таком случае молярная масса F равна 508, а

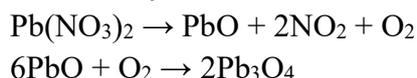
при вычитании свинца получается 94. При вычитании  $M(\text{CO}_3^{2-})$  остается 34, что соответствует двум гидроксид-ионам. Таким образом, **F** — это  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ .

A	B	C	D	E	F
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{PbO}$	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	$\text{PbO}_2$	$\text{PbCrO}_4$	$\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

**Пункт 2** — реакции 1-9:

- $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $6\text{PbO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Pb}_3\text{O}_4$
- $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$
- $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$  либо (ввиду гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  
 $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{NaNO}_3$
- $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow$

**Пункт 3.** Рассчитаем количество  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , если его масса равна 100 кг:  $n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 100 / 331 = 0.302$  кмоль. Получение свинцового сурика протекает путем проведения реакций 2 и 3:



Оксид свинца(II) получается в количестве, равном количеству нитрата свинца(II) — 0.302 кмоль. Количество свинцового сурика оказывается в 3 раза меньше количества  $\text{PbO}$  — примерно 0.101 кмоль. Тогда его масса равна 69.2 кг.

Ответ: 69.2 кг.

**Пункт 4.** Чтобы получить  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  из  $\text{Pb}$  без выделения токсичного бурого газа  $\text{NO}_2$ , надо избежать использования азотной кислоты в качестве окислителя. Вместо нее можно задействовать, например, кислород, и получаемый оксид свинца уже растворить в азотной кислоте (реакции 10-11):

- $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$
- $\text{PbO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

**Пункт 5.** Сероводород проявляет кислотные свойства, что обеспечивает постепенное образование сульфида свинца вместо  $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . При этом происходит потемнение исходных красок, поскольку сульфид свинца обладает черным цветом (реакции 12-13):

- $\text{PbCrO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS} + \text{H}_2\text{CrO}_4$
- $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{PbS} + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

**Пункт 6.** Возвратить исходные цвета помогают растворы хромовой кислоты и перекиси водорода. Избыток хромовой кислоты помогает вытеснить сульфид-анион, а перекись водорода окисляет его до сульфат-аниона. При этом сульфат свинца(II) обладает белым цветом (реакции 14-15):

- $\text{PbS} + \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
- $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

### Критерии

Определены вещества <b>A-F</b>	<b>1 × 6 = 6 баллов</b>
Рассчитана масса вещества <b>C</b>	<b>2 балла</b>
Записаны уравнения <i>реакций 1-15</i> (каждое по 2 балла; если коэффициенты в уравнении расставлены неверно, за него ставится 1 балл)	<b>2 × 15 = 30 баллов</b>

Сумма: **38 баллов**

## Задача 9.2

**Пункт 1.** Зная, что при растворении 1 моль кислоты выделяется 22,76 ккал, то есть 95,28 кДж, находим, что при растворении  $196/98=2$  моль серной кислоты выделится 190,56 кДж.

**Пункт 2.** При растворении 1 моль выделяется 22,76 ккал, значит, 11,38 ккал выделяется при растворении 0,5 моль серной кислоты. Отсюда находим, что массовая доля в растворе равна  $49 / (49+1000) = 4,7\%$

**Пункт 3.** Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание  $n$  моль воды с теплоёмкостью  $C_p$  от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , т. е.

$$Q = nC_p * (T_2 - T_1), \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p (T_2 - T_1)} = \frac{190560}{75,3 * 75} = 33,74 \text{ моль}$$

**Пункт 4.** Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание  $n$  моль воды с теплоёмкостью  $C_p$  от  $T_1$  до температуры  $T_2$  и испарение  $n$  моль воды с теплотой испарения  $Q_{\text{исп}}$ , т. е.

$$Q = nC_p * (T_2 - T_1) + nQ_{\text{исп}}, \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p (T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}} = \frac{190560}{75,3 * 75 + 40660} = 4,12 \text{ моль}$$

Тогда  $m(\text{H}_2\text{O}) = 4,12 \cdot 18 = 74 \text{ г}$ .

**Пункт 5.** При добавлении небольших порций концентрированной серной кислоты к большому количеству воды кислота, имеющая бóльшую плотность, тонет в воде, а выделяющаяся теплота поглощается большим количеством окружающей воды. Если добавлять воду к кислоте, то вода, имеющая меньшую плотность, останется на поверхности и может закипеть, что может привести к выбросу кислоты.

**Пункт 6.** Найдём количество серной кислоты:  $24,5 / 98 = 0,25$  моль. Следовательно, при растворении этого количества серной кислоты выделилось  $0,25 * 95,28 = 23,83$  кДж теплоты. Изменения температуры не произошло, следовательно, при растворении нитрата калия должно поглотиться столько же теплоты, отсюда

$n(\text{KNO}_3) = 23,83 / 34,94 = 0,682$  моль. Отсюда масса навески  $m = 0,682 * 101 = 68,8 \text{ г}$ .

### Критерии

Расчет теплоты растворения 196 г серной кислоты	<b>2 балла</b>
Расчет массовой доли раствора серной кислоты	<b>2 баллов</b>
Рассчитано количество воды, нагретой от 298 от 373 К	<b>6 баллов</b>
Рассчитана масса нагретой и испаренной воды	<b>8 баллов</b>
Объяснено, почему нельзя лить воду в кислоту	<b>4 баллов</b>
Рассчитана масса навески нитрата калия	<b>4 балл</b>
Сумма:	<b>26 баллов</b>

## Задача 9.3

**Пункт 1.** Уменьшится в 32 раза ( $2^5$ )

**Пункт 2.** Запишем реакцию горения  $X$  в кислороде:  $4X + n\text{O}_2 = 2\text{M}_2\text{O}_n$ , 28.3 г – это масса присоединившегося кислорода.  $\nu(\text{O}_2) = 0.884$  моль.

$$\nu(X) = \nu(\text{O}_2) * \frac{4}{n}; M(X) = \frac{m}{\nu} = 14.14 * n \text{ г/моль}$$

Значения  $n$  подберем перебором:

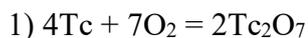
$n$	1	2	3	4	5	6	7
$X$ , г/моль	14.14	28.28 (Si?)	42.42	56.56 (Fe?)	70.70	84.84	98.98 (Tc)

Из всех вариантов разумным является только технеций (железо и кремний не подходят по степеням окисления, а также не являются радиоактивными). Таким образом,  $X = Tc$ ,  $A = Tc_2O_7$ .

Сочетание эквимольных количеств технеция и галогена должно приводить к соединению состава  $TcHal_2$ , где Hal – неизвестный галоген.  $\omega(Tc) = 58.24\% = \frac{M(Tc)}{M(Tc) + 2M(Hal)} * 100\%$ , решив уравнение, получаем  $M(Hal) = 35.5$  г/моль, Hal = Cl. Тогда  $B = TcCl_4$ ,  $C = TcCl_2$ ,  $Y = Cl_2$ .

Рассчитаем состав F: если предположить, что там один атом технеция, то  $M(F) = \frac{M(Tc)}{\omega(Tc)} * 100\% = 186$  г/моль. Учитывая, что в состав соединения скорее всего входят только натрий и кислород, получаем, что  $F = NaTcO_4$ . Тогда  $D = HTcO_4$ ,  $E = TcO_2$  (так как это бинарное соединение получается при реакции хлорида (IV) с водой).

**Пункт 3.** Уравнения реакций



**Пункт 4.** Чтобы количество ядер уменьшилось в 1000 раз, должно пройти время, равное примерно 10 периодам полураспада ( $2^{10} = 1024$ ), то есть,  $2.1 * 10^6$  лет. Можно посчитать и по точной формуле:  $t = t_{\text{полурасп}} * \lg_2(1000) = 2.09 * 10^6$  лет.

### Критерии

Определено, во сколько раз уменьшится количество ядер	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
Определены вещества X, Y, A – F	
Если состав веществ X, A, C, F не подтвержден расчетом, за них половина баллов	<b>8 × 2 = 16 баллов</b>
Записаны уравнения реакций	<b>6 × 1 = 6 баллов</b>
Определено время (любым из двух способов)	<b>1 × 4 = 4 балла</b>
<b>Сумма:</b>	<b>30 баллов</b>



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



## Решения задач для 10 класса с критериями

### Задача 10.1

**Пункт 1.** Co, Cl<sub>2</sub>, CoS, CoSO<sub>4</sub>

**Пункт 2.** Кобольды

**Пункт 3.** C<sub>63</sub>H<sub>88</sub>CoN<sub>14</sub>O<sub>14</sub>P

**Пункт 4.** Исходя из условия 2, можно предположить, что белый осадок – это AgCl, тогда  $n\text{AgNO}_3 + \text{ACl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O} = n\text{AgCl} + \text{A}(\text{NO}_3)_n + m\text{H}_2\text{O}$ , где А – группа, содержащая металл X и лиганды. Отсюда находим, что  $M(\text{ACl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}) = 100,96n$

Перебирая значения n находим возможные молярные массы металла X:

	$M(\text{ACl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O})$	$M(\text{X})$	X
n=1	118,96	29,46	-
n=2	237,92	58,93	Co
n=3	356,88	88,39	-
n=4	475,84	117,86	-

Из таблицы видно, что металл X – кобальт, а вещество Y содержит 2 атома хлора (n=2)

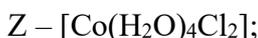
$$M(\text{ACl}_2) = 100,96 \cdot 2 = 201,92 \text{ г/моль} \quad M(\text{A}) = 201,92 - 35,5 \cdot 2 = 130,92 \text{ г/моль}$$

Но так как в группе А содержится кобальт, значит на долю лигандов приходится  $130,92 - 58,93 = 72$  г/моль. Исходя из этого, можно предположить, что это соответствует 4 молекулам воды, так как  $4 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 72$  г/моль откуда А – Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, значит веществу Y соответствует состав Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, с учетом кристаллизационной воды, то есть



Соединение W – [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], так как  $58,93 / 0,3551 = 166,95$  г/моль.

Видно, что при постепенном нагревании А происходит отщепление воды. Сначала удаляется кристаллизационная вода, а затем происходит удаление воды из внутренней сферы данного комплекса.



**Пункт 5.**  $4\text{CoCl}_2 + 16\text{NH}_3 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

#### Критерии

Расшифрована первая цепочка, приведены формулы веществ X, C2, A, B	1 × 4 = 4 балла
Приведено название расы	2 балла
Приведена формула витамина B12	1 балл
Приведены расчёты, определены соединения W, Y, Z, Q, R	3 × 5 = 15 баллов
Верно записана реакция в п. 5	3 балла
Сумма:	25 баллов

## Задача 10.2

**Пункт 1.** Исходя из уравнения реакции:  $K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\sqrt{p_{O_2}}}$ , размерность  $[K_p] = [\text{атм}^{-1/2}]$ .

**Пункт 2.** При  $T = 900 \text{ K}$ :  $\lg K_p = 4905/900 - 4.65 = 0.8$ ,  $K_p = 6.3 \text{ атм}^{-1/2}$ . Так как при увеличении температуры константа уменьшается, то реакция является экзотермической.

**Пункт 3.** Составим следующую таблицу:

	SO <sub>2</sub> (г.)	+	0.5O <sub>2</sub> (г.)	=	SO <sub>3</sub> (г.)
было	$n$		$n$		0
прореагировало	$-\alpha$		$-0.5\alpha$		$\alpha$
в равновесии	$n - \alpha$		$n - 0.5\alpha$		$\alpha$
общее давление	$2n - 0.5\alpha$				
молярная доля	$\frac{n - \alpha}{2n - 0.5\alpha}$		$\frac{n - 0.5\alpha}{2n - 0.5\alpha}$		$\frac{\alpha}{2n - 0.5\alpha}$
парциальное давление	$\frac{n - \alpha}{2n - 0.5\alpha}P$		$\frac{n - 0.5\alpha}{2n - 0.5\alpha}P$		$\frac{\alpha}{2n - 0.5\alpha}P$

Запишем выражение для константы:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{\alpha P(2n - 0.5\alpha)\sqrt{2n - 0.5\alpha}}{(2n - 0.5\alpha)(n - \alpha)P\sqrt{(n - 0.5\alpha)P}} = \frac{\alpha}{n - \alpha} \sqrt{\frac{2n - 0.5\alpha}{(n - 0.5\alpha)P}}$$

**Пункт 4.** Для расчета общего давления подставим данные из условия в полученную формулу:

$$K_p = \frac{0.8}{1 - 0.8} \sqrt{\frac{2 - 0.5 \cdot 0.8}{(1 - 0.5 \cdot 0.8)P}} = 6.3$$

Откуда  $P = 1.075 \text{ атм}$ .

**Пункт 5.** Подставим выражение для степени контактирования в константу равновесия:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{X_p(p_{SO_3} + p_{SO_2})}{(1 - X_p)(p_{SO_3} + p_{SO_2})\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{X_p}{(1 - X_p)\sqrt{p_{O_2}}}$$

Откуда степень контактирования:

$$X_p = \frac{K_p\sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_p\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p\sqrt{p_{O_2}}}}$$

Исходя из полученного выражения можно сделать следующий вывод: так как, чем больше температура, тем меньше константа, то и степень контактирования будет меньше.

**Пункт 6.** Рассчитаем парциальное давление кислорода:

$$p_{O_2} = \frac{n - 0.5\alpha}{2n - 0.5\alpha}P = \frac{1 - 0.5 \cdot 0.8}{2 - 0.5 \cdot 0.8} \cdot 1.075 = 0.4 \text{ атм.}$$

Тогда степень контактирования:

$$X_p = \frac{1}{1 + \frac{1}{6.3\sqrt{0.4}}} = 0.8$$

## Критерии

Приведено выражение для расчета константы равновесия	2 балла
Указана размерность константы равновесия	2 балла
Рассчитана константа равновесия при 900 К	3 балла
Определен тип химической реакции если нет обоснования — 0 баллов	1 балл
Приведено выражение $K_p$ через $\alpha$ , $n$ и $P$	7 баллов
Рассчитано общее давление при 900 К и 80 %-ном выдохе $\text{SO}_3$	5 баллов
Приведена связь $X_p$ с $p_{\text{O}_2}$ и $K_p$	4 балла
Указано влияние температуры на $X_p$	2 балла
Рассчитана степень контактирования при 900 К и 80 %-ном выдохе $\text{SO}_3$	4 балла
Итого:	30 баллов

## Задача 10.3

**Пункт 1.** Запишем кислоту как  $\text{H}_n\text{A}$  ( $\text{A}$  – кислотный остаток). Тогда реакция с пищевой содой выглядит так:  $\text{H}_n\text{A} + n\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_n\text{A} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{CO}_2$ .

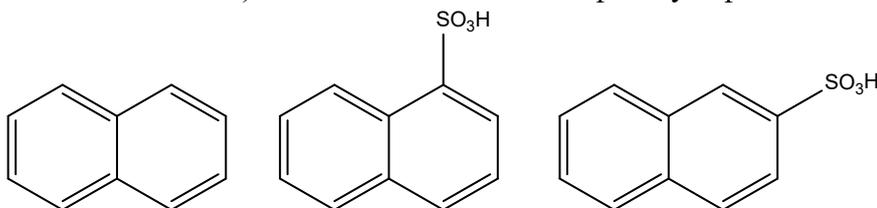
$\text{X}$  по условию имеет мольную долю углерода 50%, второй элемент скорее всего водород, этот вывод можно сделать, если учесть, что  $\text{Y}$  имеет тот же качественный состав, что и  $\text{X}$ , при этом массовая доля углерода в  $\text{Y}$  больше 90%.

Растворитель, имеющий формулу  $(\text{CH})_n$  – это бензол,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Количество соды 0.0204 моль, тогда количество кислоты  $\frac{0.0204}{n}$ , найдем молярную массу:  $M(\text{H}_n\text{A}) = \frac{m}{v} = 49n$ . При  $n = 2$   $\text{H}_n\text{A} = \text{H}_2\text{SO}_4$ .

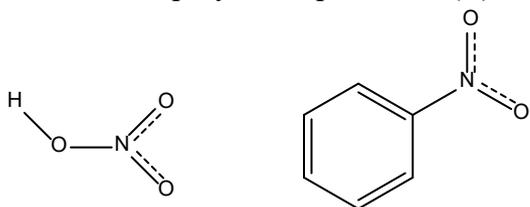
Обозначим кислоту  $\text{B}$  как  $\text{H}_n\text{A}'$ . Пользуясь алгоритмом, указанным выше, получаем, что  $M(\text{H}_n\text{A}') = 158n$ . При  $n = 1$  получаем бензолсульфоокислоту,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ .

**Пункт 2.** Определим  $\text{Y}$ :  $\text{C}:\text{H} = \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} * \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} = 5:4 = 10:8$ , углеводород  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , нафталин (формула  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  невозможна). Тогда  $\text{C}$  и  $\text{C}_1$  – это 1-нафтолсульфоокислота и 2-нафтолсульфоокислота (рисунок).



**Пункт 3.** В воде будет лучше растворяться  $\text{C}$ , поскольку у этой молекулы есть полярная гидрофильная сульфогруппа, в то же время нафталин практически неполярный, а потому в воде он будет практически нерастворим.

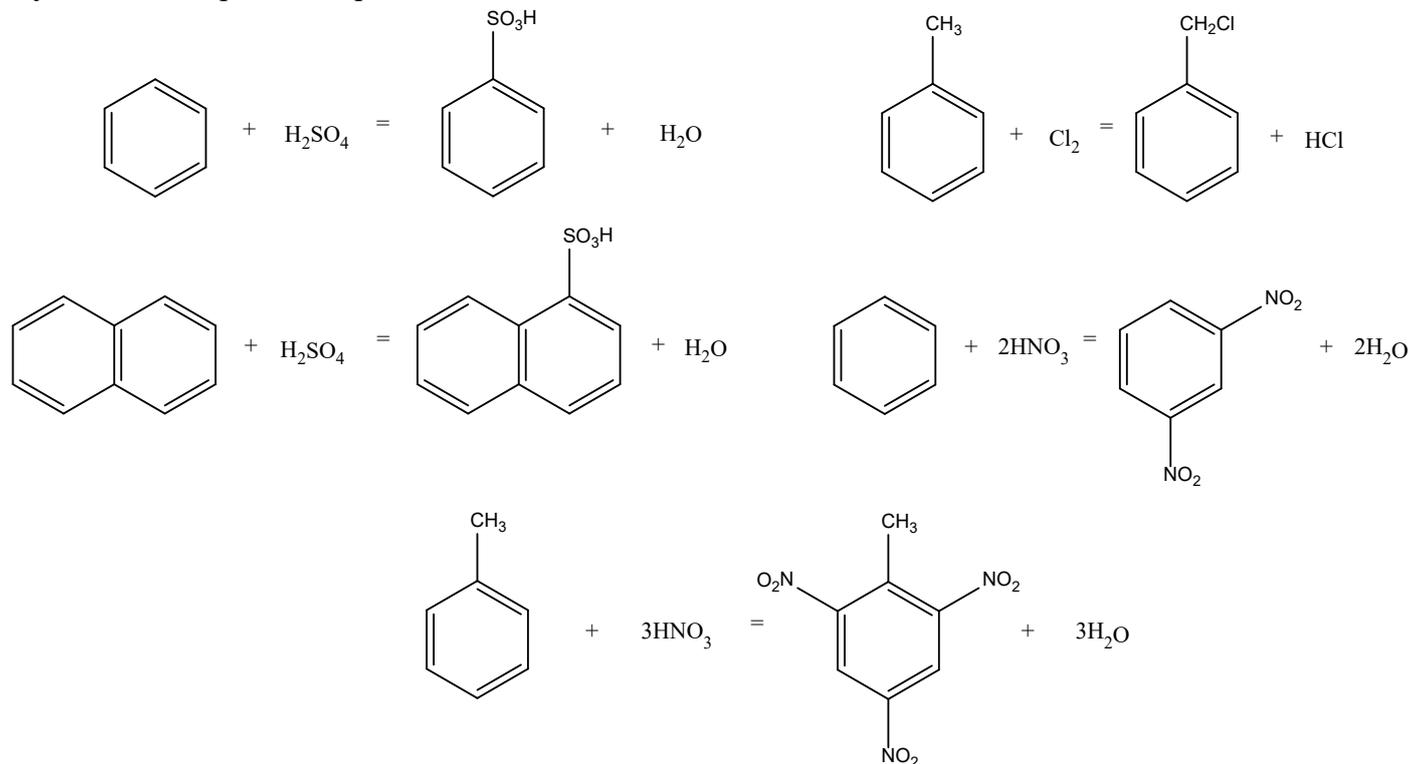
**Пункт 4.** По описанию можно сделать вывод, что  $\text{D}$  – это азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ), сильная, одноосновная, используется для получения удобрений и взрывчатых веществ. При взаимодействии с бензолом образует нитробензол ( $\text{Z}$ ), в качестве катализатора выступает серная кислота ( $\text{A}$ ).



**Пункт 5.** Ближайший гомолог бензола – толуол ( $\text{X}'$ ), при хлорировании на свету действительно образует только одно монохлорпроизводное. При взаимодействии с избытком азотной кислоты

бензол будет образовывать динитробензол, а толуол – тринитротолуол, так как его метильная группа повышает активность бензольного кольца по отношению к электрофильному замещению и тем самым позволяет ввести три нитрогруппы.

**Пункт 6. Уравнения реакций**



**Критерии**

Определены молекулярные формулы <b>A, B, X</b> <i>Если состав веществ не подтвержден расчетом, за них 0 баллов</i>	<b>3 × 2 = 6 баллов</b>
Определены структурные формулы <b>C, C<sub>1</sub>, Y</b> <i>Если состав веществ не подтвержден расчетом, за них 0 баллов</i> <i>Если указаны только молекулярные формулы, за них половина баллов</i>	<b>3 × 2 = 6 баллов</b>
Указана лучшая растворимость	<b>2 × 1 = 2 балла</b>
Определены молекулярные формулы <b>D</b> и <b>Z</b>	<b>2 × 2 = 4 балла</b>
Указан катализатор реакции нитрования	<b>1 × 2 = 2 балла</b>
Определены молекулярная формула <b>X'</b>	<b>2 × 1 = 2 балла</b>
Приведено объяснение различной реакционной способности <b>X</b> и <b>X'</b>	<b>1 × 3 = 3 балла</b>
Записаны уравнения реакций 1-5	<b>5 × 1 = 5 баллов</b>

Сумма: **30 баллов**



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



## Решения задач для 11 класса с критериями

### Задача 11.1

**Пункт 5.** Co, Cl<sub>2</sub>, CoS, CoSO<sub>4</sub>

**Пункт 6.** Кобольды

**Пункт 7.** C<sub>63</sub>H<sub>88</sub>CoN<sub>14</sub>O<sub>14</sub>P

**Пункт 8.** Исходя из условия 2, можно предположить, что белый осадок – это AgCl, тогда  $n\text{AgNO}_3 + \text{ACl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O} = n\text{AgCl} + \text{A}(\text{NO}_3)_n + m\text{H}_2\text{O}$ , где А – группа, содержащая металл X и лиганды. Отсюда находим, что  $M(\text{ACl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}) = 100,96n$

Перебирая значения n находим возможные молярные массы металла X:

	$M(\text{ACl}_n \cdot m\text{H}_2\text{O})$	$M(\text{X})$	X
n=1	118,96	29,46	-
n=2	237,92	58,93	Co
n=3	356,88	88,39	-
n=4	475,84	117,86	-

Из таблицы видно, что металл X – кобальт, а вещество Y содержит 2 атома хлора (n=2)

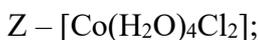
$$M(\text{ACl}_2) = 100,96 \cdot 2 = 201,92 \text{ г/моль} \quad M(\text{A}) = 201,92 - 35,5 \cdot 2 = 130,92 \text{ г/моль}$$

Но так как в группе А содержится кобальт, значит на долю лигандов приходится  $130,92 - 58,93 = 72$  г/моль. Исходя из этого, можно предположить, что это соответствует 4 молекулам воды, так как  $4 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 72$  г/моль откуда А – Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, значит веществу Y соответствует состав Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, с учетом кристаллизационной воды, то есть



Соединение W – [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], так как  $58,93 / 0,3551 = 166,95$  г/моль.

Видно, что при постепенном нагревании А происходит отщепление воды. Сначала удаляется кристаллизационная вода, а затем происходит удаление воды из внутренней сферы данного комплекса.



#### Критерии

Расшифрована первая цепочка, приведены формулы веществ X, C2, A, B	1 × 4 = 4 балла
Приведено название расы	2 балла
Приведена формула витамина B12	1 балл
Приведены расчёты, определены соединения W, Y, Z, Q, R	3 × 5 = 15 баллов
Верно записана реакция в п. 5	3 балла
Сумма:	25 баллов

## Задача 11.2

**Пункт 1.** Исходя из уравнения реакции:  $K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\sqrt{p_{O_2}}}$ , размерность  $[K_p] = [\text{атм}^{-1/2}]$ .

**Пункт 2.** При  $T = 900 \text{ K}$ :  $\lg K_p = 4905/900 - 4.65 = 0.8$ ,  $K_p = 6.3 \text{ атм}^{-1/2}$ . Так как при увеличении температуры константа уменьшается, то реакция является экзотермической.

**Пункт 3.** Составим следующую таблицу:

	SO <sub>2</sub> (г.)	+	0.5O <sub>2</sub> (г.)	=	SO <sub>3</sub> (г.)
было	$n$		$n$		0
прореагировало	$-\alpha$		$-0.5\alpha$		$\alpha$
в равновесии	$n - \alpha$		$n - 0.5\alpha$		$\alpha$
общее давление	$2n - 0.5\alpha$				
молярная доля	$\frac{n - \alpha}{2n - 0.5\alpha}$		$\frac{n - 0.5\alpha}{2n - 0.5\alpha}$		$\frac{\alpha}{2n - 0.5\alpha}$
парциальное давление	$\frac{n - \alpha}{2n - 0.5\alpha}P$		$\frac{n - 0.5\alpha}{2n - 0.5\alpha}P$		$\frac{\alpha}{2n - 0.5\alpha}P$

Запишем выражение для константы:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{\alpha P(2n - 0.5\alpha)\sqrt{2n - 0.5\alpha}}{(2n - 0.5\alpha)(n - \alpha)P\sqrt{(n - 0.5\alpha)P}} = \frac{\alpha}{n - \alpha} \sqrt{\frac{2n - 0.5\alpha}{(n - 0.5\alpha)P}}$$

**Пункт 4.** Для расчета общего давления подставим данные из условия в полученную формулу:

$$K_p = \frac{0.8}{1 - 0.8} \sqrt{\frac{2 - 0.5 \cdot 0.8}{(1 - 0.5 \cdot 0.8)P}} = 6.3$$

Откуда  $P = 1.075 \text{ атм}$ .

**Пункт 5.** Подставим выражение для степени контактирования в константу равновесия:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{X_p(p_{SO_3} + p_{SO_2})}{(1 - X_p)(p_{SO_3} + p_{SO_2})\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{X_p}{(1 - X_p)\sqrt{p_{O_2}}}$$

Откуда степень контактирования:

$$X_p = \frac{K_p\sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_p\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p\sqrt{p_{O_2}}}}$$

Исходя из полученного выражения можно сделать следующий вывод: так как, чем больше температура, тем меньше константа, то и степень контактирования будет меньше.

**Пункт 6.** Рассчитаем парциальное давление кислорода:

$$p_{O_2} = \frac{n - 0.5\alpha}{2n - 0.5\alpha}P = \frac{1 - 0.5 \cdot 0.8}{2 - 0.5 \cdot 0.8} \cdot 1.075 = 0.4 \text{ атм}$$

Тогда степень контактирования:

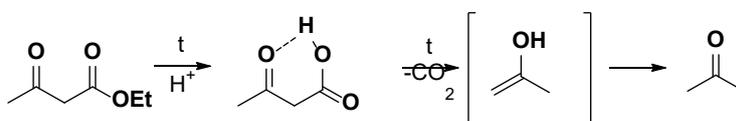
$$X_p = \frac{1}{1 + \frac{1}{6.3\sqrt{0.4}}} = 0.8$$

## Критерии

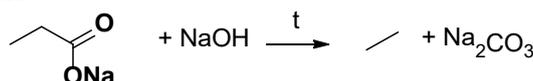
Приведено выражение для расчета константы равновесия	2 балла
Указана размерность константы равновесия	2 балла
Рассчитана константа равновесия при 900 К	3 балла
Определен тип химической реакции <i>если нет обоснования — 0 баллов</i>	1 балл
Приведено выражение $K_p$ через $\alpha$ , $n$ и $P$	7 баллов
Рассчитано общее давление при 900 К и 80 %-ном выдохе $\text{SO}_3$	5 баллов
Приведена связь $X_p$ с $p_{\text{O}_2}$ и $K_p$	4 балла
Указано влияние температуры на $X_p$	2 балла
Рассчитана степень контактирования при 900 К и 80 %-ном выдохе $\text{SO}_3$	4 балла
Итого:	30 баллов

## Задача 11.3

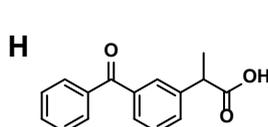
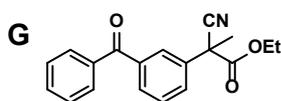
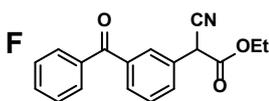
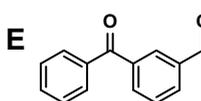
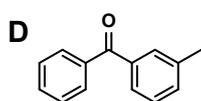
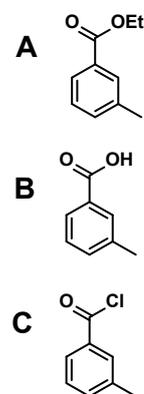
### Пункт 1.



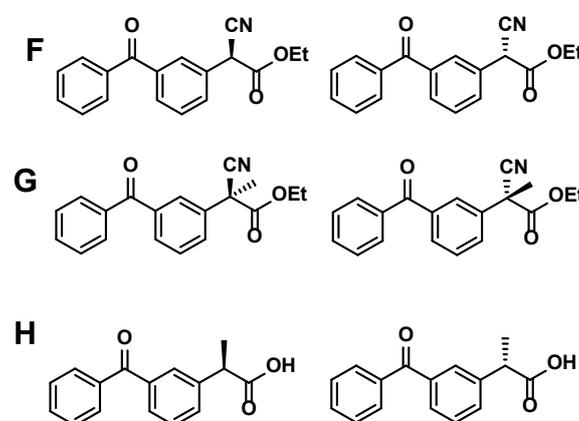
### Пункт 2. Пример: реакция Дюма



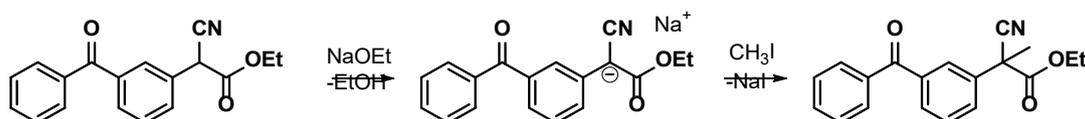
### Пункт 3.



### Пункт 4.



### Пункт 5. Механизм реакции:



## Критерии

Приведена реакция декарбосилирования	1 балл
Приведена именная реакция декарбосилирования	2 балла
Расшифрованы вещества А-Н	8*2=16 баллов
Изображены оптические изомеры	3*2=6 баллов
Приведен механизм реакции	3 балла
Итого:	28 баллов