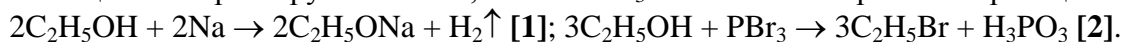
**Задача 1.** (авторы И. А. Заякин, М. А. Ильин).

1. Элемент, являющийся основой всего живого, – это углерод. В состав молекул воды входят кислород и водород. Более легким элементом является водород. Рассчитаем соотношение атомов элементов в соединениях **A** и **B**: $C : H : O = 52,1/12 : 13,1/1 : 34,8/16 = 2 : 6 : 1$, т.е. простейшая формула веществ C_2H_6O . По условию плотность паров этих соединений по воздуху не превышает 2, т.е. молекулярная масса не должна превышать $2 \cdot 29 = 58$ а.е.м., что не противоречит найденной простейшей формуле ($M_r = 46$ а.е.м.). Тогда молекулярная формула соединений **A** и **B** – C_2H_6O .

2. Вещество **A** реагирует как с Na, так и с PBr_3 – это этанол. Уравнения реакций:



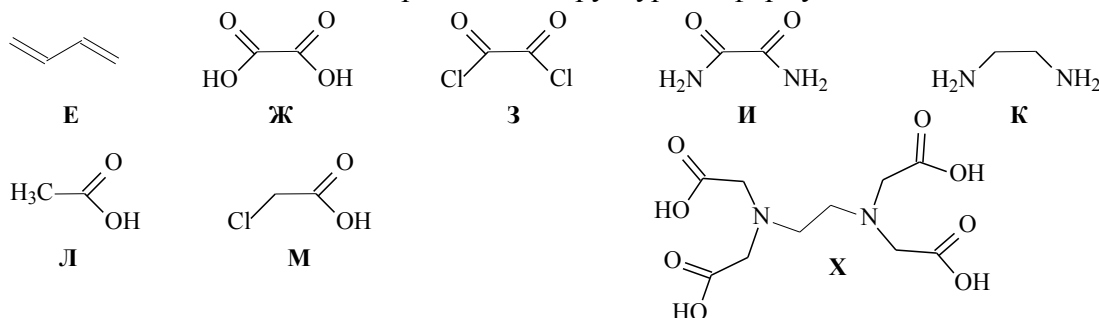
Изомер **B** – диметилловый эфир – $(CH_3)_2O$ – он не реагирует ни с натрием, ни с трибромидом фосфора. При взаимодействии **B** с концентрированной иодоводородной кислотой, взятой в недостатке, образуются метилиодид (**Г**) и метанол (**B**) (который реагирует с металлическим натрием подобно этанолу с выделением водорода и образованием метилата натрия (**Д**)). Реакция между алкоголятом (соединение **Д**) и первичным алкилгалогенидом (соединение **Г**) – наиболее известный синтез простых эфиров "по Вильямсону" – в данном случае, – диметилового эфира (**B**).

Уравнения реакций: $(CH_3)_2O + HI \rightarrow CH_3OH + CH_3I [3]; CH_3ONa + CH_3I \rightarrow (CH_3)_2O + NaI [4].$

3. У этанола температура кипения выше, чем у диметилового эфира из-за того, что между молекулами спирта имеются прочные водородные связи.

4. Этанол при нагревании в присутствии катализатора ZnO/MgO (синтез Лебедева) превращается в бутadiен-1,3 (**E**). При озонлизе и последующем гидролизе (в окислительной среде, т.е. в отсутствие цинковой пыли) бутadiена-1,3 образуется щавелевая кислота (**Ж**), которая при обработке тионилхлоридом превращается в соответствующий хлорангидрид (**З**, $C_2O_2Cl_2$). Взаимодействие хлорангидрида **З** с избытком аммиака приводит к образованию диамида щавелевой кислоты (**И**), который после восстановления (с помощью $Li[AlH_4]$) превращается в этилендиамин (**К**, $C_2H_8N_2$).

При кипячении этанола с раствором $KMnO_4$ в сернокислой среде образуется уксусная кислота (**Л**), которая в присутствии красного фосфора подвергается монохлорированию в α -положение с образованием 1-хлоруксусной кислоты (**М**, $C_2H_3O_2Cl$). Взаимодействие этилендиамина (**К**) с α -хлоруксусной кислотой (**М**) в мольном соотношении 1:4 приводит к образованию **этилендиаминтетрауксусной кислоты (X)**, динатриевая соль которой широко используется в аналитической химии под названием "трилон Б". Структурные формулы соединений **E-M** и **X**.

**Система оценивания:**

- Молекулярная формула **A** и **B** с расчетами 2 б (без расчетов 1 б) 2 б;
 - Соединения **A-D** (названия и/или формулы) по 1 б, уравнения реакций по 1 б $1б \cdot 5 + 1б \cdot 4 = 9 б$;
 - Межмолекулярные водородные связи 1 б 1 б;
 - Структурные формулы соединений **E-M** и **X** по 1 б, название **X** 1 б $1б \cdot 8 + 1б = 9 б$;
- Всего** **21 балл**

Задача 2. (автор В. А. Емельянов).

1. Перманганат калия – KMnO_4 , глицерин – $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. При окислении глицерина, как и любого органического вещества, должны образовываться CO_2 и H_2O . Бурая смесь, судя по цвету, содержит нерастворимый в воде MnO_2 , и, судя по вскипанию, растворимые в воде K_2CO_3 и KHCO_3 .

Уравнения реакций: $14\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 5\text{K}_2\text{CO}_3 + 4\text{KHCO}_3 + 14\text{MnO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}\uparrow$ или $14\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 7\text{K}_2\text{CO}_3 + 14\text{MnO}_2 + 2\text{CO}_2\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}\uparrow$;

$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$.

2. Для приготовления смеси используют $1/56 \approx 0,02$ моль железа и $4/101 \approx 0,04$ моль нитрата калия, т.е. их стехиометрическое соотношение 1:2. Бесцветный газообразный продукт реакции, бурящийся на воздухе, безусловно, NO . После мысленного удаления 2NO из смеси $2\text{KNO}_3 + \text{Fe}$ остается состав $\text{K}_2\text{O}_4\text{Fe}$, который как раз соответствует феррату калия K_2FeO_4 (отсюда и название вулкана). На ту же мысль наталкивают и красно-фиолетовый раствор, и образование осадка, похожего на сульфат бария, и выделение хлора в реакции с соляной кислотой.

Уравнения реакций: $2\text{KNO}_3 + \text{Fe} = 2\text{NO}\uparrow + \text{K}_2\text{FeO}_4$; $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$;

$\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaFeO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$; $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 16\text{HCl} = 4\text{KCl} + 2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - дихромат аммония. Уравнение реакции: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$. При разложении 5 г, т.е. $5/252 = 0,02$ молей дихромата аммония получится 0,02 моля оксида хрома и $0,02 + 4 \cdot 0,02 = 0,1$ моль газовой смеси, состоящей из азота и водяных паров. Масса оксида хрома составит $0,02 \cdot 151 = 3$ г, суммарный объем газов $V = \nu RT/P = 0,1 \cdot 0,082 \cdot (1000 + 273)/1 = 10,4$ л.

4. Формула уксусной кислоты CH_3COOH , образующаяся соль называется ацетат натрия. Уравнение реакции: $\text{NaHCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$. В 2 чайных ложках соды ее содержится около 10 г, т.е. $10/84 = 0,12$ моля NaHCO_3 . Углекислого газа получится тоже 0,12 моля, его объем (как и объем пены) при атмосферном давлении и комнатной температуре составит примерно $V = \nu RT/P = 0,12 \cdot 0,082 \cdot (25 + 273)/1 = 2,9$ л.

Система оценивания:

1. Формулы веществ по 0,5 б, уравнения реакций по 1 б $0,5\text{б} \cdot 6 + 1\text{б} \cdot 2 = 5$ б;
 2. Формулы продуктов по 0,5 б, феррат калия 0,5 б, уравнения реакций по 1 б . $0,5\text{б} \cdot 3 + 1\text{б} \cdot 4 = 5,5$ б;
 3. Название 0,5 б, уравнение реакции 1 б, масса Cr_2O_3 2 б, объем газа 2 б $0,5\text{б} + 1\text{б} + 2\text{б} + 2\text{б} = 5,5$ б;
 4. Формула кислоты 0,5 б, название соли 0,5 б, уравнение реакции 1 б, объем пены 2 б (ответ при н.у. 2,7 л 1 б) $0,5\text{б} + 0,5\text{б} + 1\text{б} + 2\text{б} = 4$ б;
- Всего 20 баллов**

Задача 3. (авторы В. Н. Конев, В. А. Емельянов).

1. Из условий получения веществ **A** и **B** понятно, что они содержат только фосфор и хлор. Тогда посчитаем соотношения количества атомов элементов в формулах, взяв по 100 г вещества:

A: $n(\text{P}) : n(\text{Cl}) = m(\text{P})/M(\text{P}) : m(\text{Cl})/M(\text{Cl}) = (100 - 77,45)/31 : 77,45/35,5 = 0,727 : 2,182 = 1 : 3$. Формула вещества PCl_3 – трихлорид фосфора (хлорид фосфора(III), хлористый фосфор).

B: $n(\text{P}) : n(\text{Cl}) = m(\text{P})/M(\text{P}) : m(\text{Cl})/M(\text{Cl}) = (100 - 85,13)/31 : 85,13/35,5 = 0,480 : 2,40 = 1 : 5$. Формула вещества PCl_5 – пентахлорид фосфора (хлорид фосфора(V), хлорный фосфор).

Вещества **C** и **D** по условиям получения могут содержать фосфор, хлор, серу и кислород. Поскольку про вещество **D** известно, что оно состоит из тех же элементов, что и **F**, а вещество **F** в реакции с водой дает смесь соляной и серной кислот (см. условие), следовательно, в состав **D** и **F** входят сера, хлор и, возможно, кислород. Тогда в состав **C** обязательно входят фосфор и хлор, а также, возможно, кислород. В состав **E** могут входить хлор, углерод и кислород. Попробуем вычислить их формулы:

C: Поскольку молекулярная масса **C** не менее 118 а.е.м., то на хлор в этом веществе приходится не менее $0,6936 \cdot 118 = 81,8$ а.е.м. Следовательно, оно содержит не менее $81,8/35,5 = 2,3$ атомов хлора. Если в состав молекулы входит 3 атома хлора, то ее масса $35,5 \cdot 3/0,6936 = 153,5$ а.е.м., из которых $35,5 \cdot 3 = 106,5$ приходится на хлор. Остается $153,5 - 106,5 = 47$ а.е.м., что соответствует одному атому фосфора и одному атому кислорода. Таким образом, формула вещества POCl_3 – оксид-трихлорид фосфора (хлорид фосфорил, хлористый фосфорил, хлорокись фосфора).

D: Если в состав молекулы входит 1 атом хлора, то ее масса $35,5/0,596 = 59,6$ а.е.м., из которых 35,5 приходится на хлор. Остается $59,6-35,5 = 24,1$ а.е.м., что меньше атомной массы серы. Если в состав молекулы входит 2 атома хлора, то ее масса $35,5*2/0,596 = 119,1$ а.е.м., из которых 71 приходится на хлор. Остается $119,1-71 = 48,1$ а.е.м., что с приемлемой точностью (неточность связана с округлением атомных масс) соответствует одному атому серы и одному атому кислорода. Таким образом, формула вещества SOCl_2 – оксид-дихлорид серы (хлорид тионила, хлористый тионил).

E: Если в состав молекулы входит 1 атом хлора, то ее масса $35,5/0,7168 = 49,5$ а.е.м., из которых 35,5 приходится на хлор. Остается $49,5-35,5 = 14$ а.е.м., что заметно (на 2 а.е.м.) больше атомной массы углерода. Если в состав молекулы входит 2 атома хлора, то ее масса $35,5*2/0,7168 = 99$ а.е.м., из которых 71 приходится на хлор. Остается $99-71 = 28$ а.е.м., что соответствует одному атому углерода и одному атому кислорода. Таким образом, формула вещества COCl_2 – оксид-дихлорид углерода (хлорид карбонила, хлористый карбонил, хлорокись углерода, фосген). (Поскольку в условии есть плотность газа при 20°C , можно сразу вычислить его молекулярную массу: $M = (m/V)*(RT/P)$).

F: Если в состав молекулы входит 1 атом хлора, то ее масса $35,5/0,5253 = 67,6$ а.е.м., из которых 35,5 приходится на хлор. Остается $67,6-35,5 = 32,1$ а.е.м., что почти совпадает с атомной массы серы. Однако, нам известно, что вещества **D** и **F** состоят из одних и тех же элементов, следовательно, в состав **F** должен входить еще и кислород. Если в состав молекулы входит 2 атома хлора, то ее масса $35,5*2/0,5253 = 135,16$ а.е.м., из которых 71 приходится на хлор. Остается $135,16-71 = 64,16$ а.е.м., что с приемлемой точностью соответствует одному атому серы и двум атомам кислорода. Таким образом, формула вещества SO_2Cl_2 – диоксид-дихлорид серы (хлорид сульфурила, хлористый сульфурил).

2. Уравнения описанных реакций получения веществ **A-E**: $2\text{P} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} 2\text{PCl}_3$; $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{PCl}_5$;

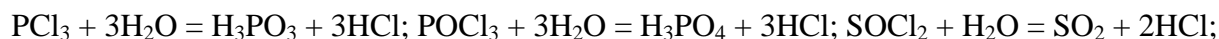


3. Уравнение реакции вещества **F** с водой, приводящей к образованию смеси серной и соляной кислот: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

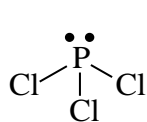
Как же получить вещество **F**, да еще и исходя из новых знаний, полученных при чтении этой задачи? Поскольку теперь мы знаем про реакцию присоединения хлора к окиси углерода с образованием COCl_2 , ничто не мешает нам предположить, что также можно получить и SO_2Cl_2 :

$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{C_{\text{акт}}, h\nu} \text{SO}_2\text{Cl}_2$. Собственно, так его обычно и получают. (Если предложена реакция PCl_5 с SO_3 , то ее тоже нужно зачесть, т. к. ее тоже можно предположить, прочитав условие задачи).

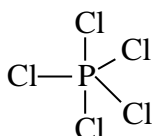
4. Исходя из условия, при взаимодействии веществ **A-E** с водой должна получаться смесь двух кислот (кроме тех случаев, когда кислота сразу разлагается): $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$;



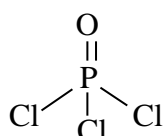
5. Строение и геометрия молекул:



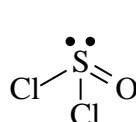
тригональная пирамида



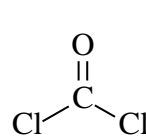
пентагональная бипирамида



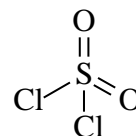
тетраэдр



тригональная пирамида

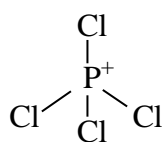


треугольник

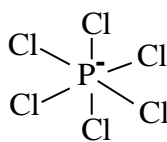


тетраэдр

6. Для всех веществ, кроме **B**, в твердом состоянии реализуется молекулярная кристаллическая решетка. А у **B** кристаллическая решетка ионная, в ее узлах находятся катионы $[\text{PCl}_4]^+$ и $[\text{PCl}_6]^-$:



тетраэдр



октаэдр

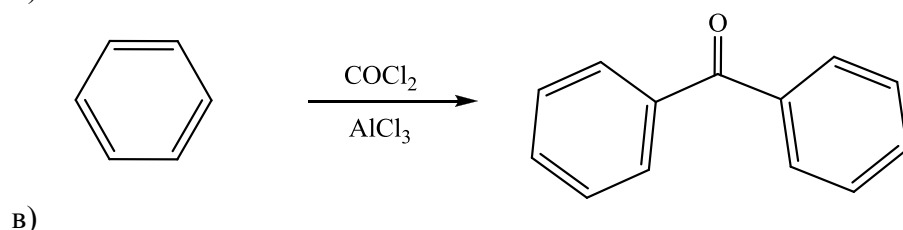
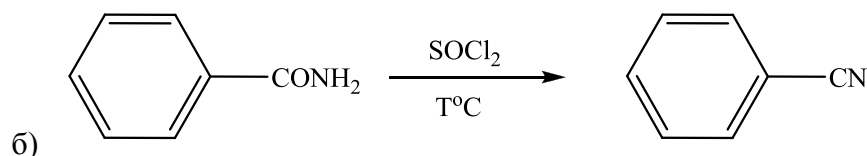
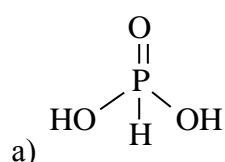
7. Молярная масса PCl_5 составляет 208,5 г/моль, следовательно, для растворения взяли $4,17/208,5 = 0,02$ моля пентахлорида фосфора. По уравнению реакции гидролиза **В** образуется 0,1 моль HCl и 0,02 моля H_3PO_4 . Концентрация HCl 1 моль/л, концентрация H_3PO_4 0,2 моль/л. Диссоциация фосфорной кислоты в этих условиях идет менее, чем на 0,7 %, т.к. $7 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$, поэтому ее вкладом в pH можно пренебречь. Тогда в полученном растворе $pH = -\lg[\text{H}^+] \approx -\lg 1 = 0$.

8. Количество вещества в сосудах, которое пропорционально количеству молекул, считается как отношение массы вещества к его молекулярной массе: $\nu = m/M$. Чтобы посчитать массу вещества, надо умножить его плотность (в г/см³) на объем (см³), который у всех веществ одинаковый. Поэтому достаточно сравнить отношения ρ/M , чтобы дать ответ на поставленный вопрос.

Более того, ответ о наименьшем количестве молекул очевиден без расчетов: это сосуд, содержащий газообразное вещество **Е**, плотность которого (4,12 г/л = 0,00412 г/см³) на 3 порядка меньше плотности остальных веществ.

Вычислим отношения ρ/M для остальных веществ: 1,57/137,5 = 0,0114 (**А**); 2,1/208,5 = 0,0101 (**В**); 1,65/153,5 = 0,0107 (**С**); 1,64/119 = 0,0138 (**Д**); 1,67/135 = 0,0124 (**Е**). Получается, что наибольшее число молекул содержится в сосуде с веществом **Д**.

9. Структурные формулы:

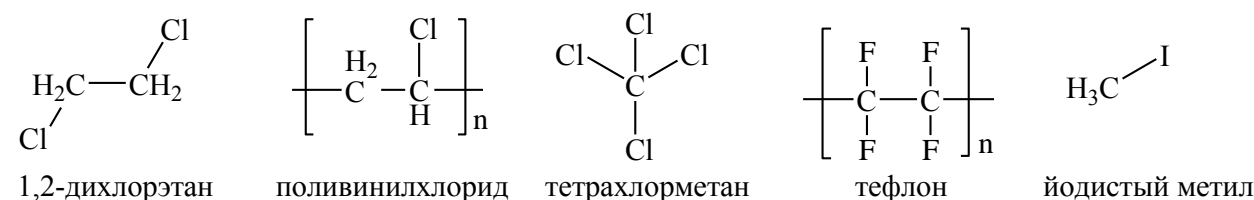


Система оценивания:

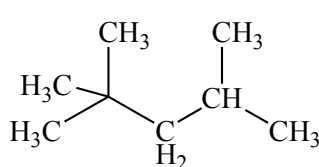
1. Молекулярные формулы веществ А-Е по 1 б, названия по 0,5 б (1б+0,5б)*6 = 9 б;
 2. Уравнения реакций по 1 б 1б*4 = 4 б;
 3. Уравнение реакции 1 б, способ получения 2 б 1б+2б = 3 б;
 4. Уравнения реакций по 1 б 1б*5 = 5 б;
 5. Строение по 0,5 б, названия фигур по 0,5 б (0,5б+0,5б)*5 = 5 б;
 6. Типы решетки по 1 б, формулы и геометрия частиц по 0,5 б 1б*2+(0,5б+0,5б)*2 = 4 б;
 7. Оценка pH 3 б 3 б;
 8. Наименьшее – в сосуде с Е, наибольшее – в сосуде с Д по 1 б 1б*2 = 2 б;
 9. Структурные формулы по 1 б 1б*3 = 3 б;
- Всего 38 баллов**

Задача 4. (автор В. Н. Конев).

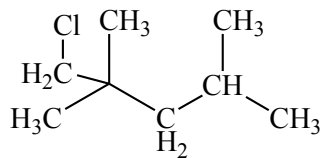
1. Структурные формулы А-Д:



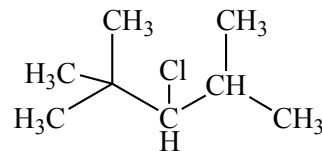
2. Структурные формулы 2,2,4-триметилпентана и его монохлорпроизводных:



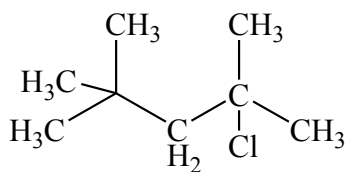
2,2,4-триметилпентан



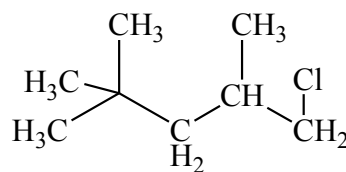
2,2,4-триметил-1-хлорпентан (I₁)



2,2,4-триметил-3-хлорпентан (I₂)



2,2,4-триметил-4-хлорпентан (I₃)



2,4,4-триметил-1-хлорпентан (I₄)

3. Определим относительные скорости монохлорирования по вторичным (x) и третичным (y) атомам водорода. Общая скорость по всем атомам будет $W_{\Sigma} = 15 \cdot 1 + 2 \cdot x + 1 \cdot y$.

Тогда $W(I_1) = 0,29 = 9 \cdot 1 / (15 \cdot 1 + 2 \cdot x + 1 \cdot y)$. Отсюда $2x + y + 15 = 9 / 0,29 = 31,0 = W_{\Sigma}$.

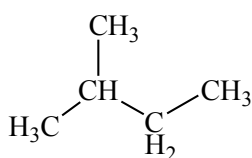
$W(I_2) = 0,28 = 2 \cdot x / (15 \cdot 1 + 2 \cdot x + 1 \cdot y)$. Отсюда $2x + y + 15 = 2x / 0,28 = 7,14x = W_{\Sigma}$.

$W(I_3) = 0,23 = 1 \cdot y / (15 \cdot 1 + 2 \cdot x + 1 \cdot y)$. Отсюда $2x + y + 15 = y / 0,23 = 4,35y = W_{\Sigma}$.

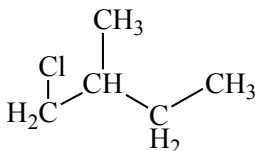
$W(I_4) = 0,20 = 6 \cdot 1 / (15 \cdot 1 + 2 \cdot x + 1 \cdot y)$. Отсюда $2x + y + 15 = 6 / 0,20 = 30,0 = W_{\Sigma}$.

Видно, что W_{Σ} , полученные из значений $W(I_1)$ и $W(I_4)$ различаются на единицу, что связано с ошибками округления (состав продуктов в условии приведен всего с двумя значащими цифрами). Для дальнейших вычислений логичнее использовать среднее значение $W_{\Sigma} = 30,5 = 7,14x = 4,35y$. Отсюда $x = 4,3$ (относительная скорость хлорирования по вторичным атомам водорода), а $y = 7,0$ (относительная скорость хлорирования по третичным атомам водорода).

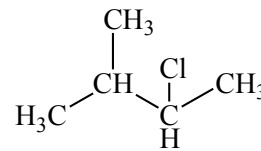
4. Продукты монохлорирования 2-метилбутана:



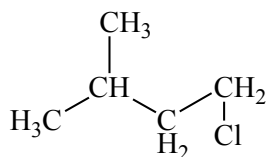
2-метилбутан



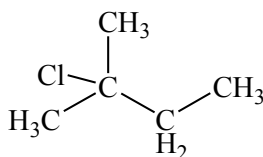
2-метил-1-хлорбутан (I₁)



3-метил-2-хлорбутан (I₂)



3-метил-1-хлорбутан (I₃)



2-метил-2-хлорбутан (I₄)

Используя данные об относительных скоростях монохлорирования при той же температуре, найденные в п. 3, найдем состав продуктов галогенирования 2-метилбутана:

$W(I_1) = 6 \cdot 1 / (9 \cdot 1 + 2 \cdot 4,3 + 1 \cdot 7) = 0,24$ (24%);

$W(I_2) = 2 \cdot 4,3 / 24,6 = 0,35$ (35%);

$W(I_3) = 3 \cdot 1 / 24,6 = 0,12$ (12%);

$W(I_4) = 1 \cdot 7 / 24,6 = 0,29$ (29%).

Система оценивания:

1. Структурные формулы А-Д по 0,5 б $0,5б \cdot 5 = 2,5 б$;

2. Структурные формулы 2,2,4-триметилпентана и производных по 0,5 б $0,5б \cdot 5 = 2,5 б$;

3. Относительные скорости хлорирования по 4 б $4б \cdot 2 = 8 б$;

4. Структурные формулы по 0,5 б, названия по 0,5 б, % состав по 1 б $(0,5б + 0,5б + 1б) \cdot 4 = 8 б$;

Всего **21 балл**