**Задание 1.** (автор В. Н. Конев).

1. Информацию о маркировке можно найти в соответствующих документах, например, ГОСТ 31340-2013 (Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования).

				
А Горючее вещество	Б Радиоактивное вещество	В Коррозионное вещество	Г Ядовитое вещество	Д Окислитель

2. Определим массу необходимого раствора серной кислоты: $1000 \text{ мл} \cdot 1,26 = 1260 \text{ г}$, самой серной кислоты в нем будет $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1260 \text{ г} \cdot 0,2 = 252 \text{ г}$.

Рассчитаем массу раствора концентрированной серной кислоты $m(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})) = 252/0,98 = 257,1 \text{ г}$, следовательно, воды необходимо $m(\text{H}_2\text{O}) = 1260 - 257,1 = 1002,9 \text{ г}$, $V(\text{H}_2\text{O}) = 1002,9/1 \approx 1003 \text{ мл}$.
 $V(\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})) = 257,1/1,84 = 139,8 \approx 140 \text{ мл}$.

При работе с кислотами необходимо надевать защитные очки на глаза и резиновые перчатки на руки. При разбавлении концентрированной серной кислоты необходимо добавлять кислоту в воду, а не наоборот. Это связано с тем, что растворение серной кислоты сильно экзотермичный процесс (выделяется тепло), вода быстро закипает и ее выбрасывает.

Если кислота попадает на руки необходимо как можно быстрее промыть пораженный участок кожи холодной проточной водой, а затем 5 % раствором гидрокарбоната натрия (для нейтрализации остатков серной кислоты). Уравнение реакции: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \uparrow$.

3. Процедура знакомства с правилами техники безопасности называется «инструктаж», который обязательно заканчивается росписью ознакомившегося с правилами в журнале инструктажа.

4. Некоторые из нарушений приведены в таблице.

B12, C11, F12	Стеклянные приборы не закреплены между собой (они должны скрепляться пластиковыми клипсами, металлическими зажимами, резиночками или металлической проволокой или пружинами)
C11	Холодильник неверно подсоединен к проточной воде (не будет эффективного охлаждения)
C17, F16	Вместо книг необходимо использовать подъемный столик (G14)
D11	При перегонке использован обратный холодильник вместо прямого (холодильник Либиха)
H16	Реактивы должны находиться на подносе (в случае просыпания или разлива не попадут на поверхность вытяжного шкафа)
I14	Бутылка с легковоспламеняющейся жидкостью (этанол) находится открытой около источника огня
I16	Двойные этикетки на бутылке с реактивом
I4	Шторка вытяжного шкафа слишком сильно поднята (снижается скорость потока уносимого воздуха, может привести к отравлению веществами, находящимися в вытяжном шкафу)
L11	Нельзя употреблять химическую посуду в качестве тары для еды и напитков
L13	При нагревании пробирки надо использовать пробиркодержатель
L13	При нагревании пробирок, колб или стаканов нельзя направлять отверстие сосуда на себя или окружающих

L9	Работа без защитных очков
M10	В лаборатории нельзя употреблять напитки и еду
M13	Работа без перчаток
M8	Нельзя засовывать голову в вытяжной шкаф
P11	Работа без халата

Система оценивания:

1. Маркировка	1×5 = 5 б.
2. Объемы серной кислоты и воды	1×2 = 2 б.
Нарушения при разбавлении (перчатки, последовательность)	1×2 = 2 б.
Удаление серной кислоты (промывание водой, содой)	1×2 = 2 б.
Уравнение реакции серной кислоты и гидрокарбоната натрия	1 б.
3. Инструктаж, роспись в журнале	1×2 = 2 б.
4. Нарушения ТБ	1×16 = 16 б.
Всего.....	30 баллов

Задание 2. (автор Т. М. Карнаухов).

1. Мёртвым «море» названо потому, что большое содержание минеральных солей делает их практически непригодными для живых существ, за исключением некоторых видов бактерий и грибов.

2. Оценить содержание солей проще всего, исходя из данных первого эксперимента. Так, после упаривания имеем кристаллогидраты солей, после прокаливания – безводные соли. Масса 10 мл озёрной воды составляет $10 \cdot 1,19 = 11,9$ г, в которой содержится 3,213 г солей. Суммарная массовая доля составляет $3,213/11,9 = 0,27$ (27%).

Объём озера $V = (67 \cdot 10^5) \cdot (18 \cdot 10^5) \cdot (306 \cdot 10^2) = 3,69 \cdot 10^{17}$ мл, его масса $3,69 \cdot 10^{17} \cdot 1,19 = 4,39 \cdot 10^{17}$ г. Масса солей в озере $= 4,39 \cdot 10^{17} \cdot 0,27 = 1,19 \cdot 10^{17}$ г = $1,19 \cdot 10^{11}$ т.

3. Уравнения реакций: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$, $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{KNO}_3$,

$2\text{AgNO}_3 + \text{MgCl}_2 \rightarrow 2\text{AgCl} \downarrow + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $2\text{AgNO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow 2\text{AgCl} \downarrow + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,

$\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$, $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$.

4. Для удобства решения обозначим количества (моль) каждого хлорида буквой латинского алфавита:

$v(\text{MgCl}_2) = a$; $m(\text{MgCl}_2) = 95a$;

$v(\text{KCl}) = b$; $m(\text{KCl}) = 74,5b$;

$v(\text{NaCl}) = c$; $m(\text{NaCl}) = 58,5c$;

$v(\text{CaCl}_2) = d$; $m(\text{CaCl}_2) = 111d$.

Первый эксперимент. После прокаливания в сухом остатке твёрдые безводные соли. Имеем:

$$95a + 74,5b + 58,5c + 111d = 3,213.$$

Второй эксперимент. Масса раствора нитрата серебра составила $95,65 \cdot 1,09 = 104,26$ г. Масса нитрата серебра в этом растворе равна 10,426 г, что составляет $10,426/170 = 0,06133$ моль.

Нитрат серебра расходуется на реакцию с хлорид-ионами: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$.

Поэтому количество вещества нитрата серебра равно количеству вещества хлорид-ионов в пробе озёрной воды: $v(\text{AgNO}_3) = 2v(\text{MgCl}_2) + v(\text{KCl}) + v(\text{NaCl}) + 2v(\text{CaCl}_2)$, т.е.

$$2a + b + c + 2d = 0,06133.$$

Третий эксперимент. Количество вещества карбоната натрия рассчитывается аналогично количеству вещества нитрата серебра во втором эксперименте. $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (\rho V_{\text{р-ра}}) \cdot \omega / M = 0,02137$ моль.

Карбонат натрия реагирует с хлоридами магния и кальция с образованием карбонатов (см. п. 2).

Согласно данным уравнениям, $v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v(\text{MgCl}_2) + v(\text{CaCl}_2)$, т.е.

$$a + d = 0,02137.$$

В растворе после полного осаждения карбонатов магния и кальция остаются лишь хлориды натрия и калия, которые составляют сухой остаток после упаривания и прокаливания остаточного раствора. Однако масса, соответствующая этому остатку, больше, чем суммарная масса всех хлоридов в растворе озёрной воды. Дело в том, что при осаждении карбонатов согласно приведённым выше уравнениям образуется дополнительное количество хлорида натрия. Так как стехиометрия обеих реакций

одинаковая, можно утверждать, что количество вещества дополнительного хлорида натрия вдвое больше количества вещества исходного карбоната натрия.

$$v(\text{NaCl})_{\text{доп}} = 2v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,04274 \text{ моль}; m(\text{NaCl})_{\text{доп}} = 0,04274 \cdot 58,5 = 2,500 \text{ г.}$$

Тогда $m(\text{KCl}) + m(\text{NaCl})_{\text{исх}} + m(\text{NaCl})_{\text{доп}} = 3,618 \text{ г, т.е.}$

$$74,5b + 58,5c + 2,500 = 3,618 \text{ или } 74,5b + 58,5c = 1,118.$$

Итого, получаем систему из четырёх уравнений с четырьмя неизвестными:

$$95a + 74,5b + 58,5c + 111d = 3,213$$

$$2a + b + c + 2d = 0,06133$$

$$a + d = 0,02137$$

$$74,5b + 58,5c = 1,118$$

Подставляя левую часть четвертого уравнения в первое, получим

$$95a + 1,118 + 111d = 3,213, \text{ т.е. } 95a + 111d = 2,095.$$

Совместно с третьим уравнением из исходной системы получаем систему из двух уравнений на a и d :

$$95a + 111d = 2,095$$

$$a + d = 0,02137,$$

откуда $a = 0,01732 \text{ моль} = v(\text{MgCl}_2)$; $d = 0,00405 \text{ моль} = v(\text{CaCl}_2)$.

Подставляя найденные значения во второе уравнение исходной системы, получаем совместно с четвёртым систему уравнений на b и c :

$$b + c = 0,01859$$

$$74,5b + 58,5c = 1,118,$$

откуда $b = 0,0019 \text{ моль} = v(\text{KCl})$; $c = 0,0167 \text{ моль} = v(\text{NaCl})$.

Массы солей, таким образом, составляют:

$$m(\text{MgCl}_2) = 95 \cdot 0,01732 = 1,6454 \text{ г};$$

$$m(\text{KCl}) = 74,5 \cdot 0,0019 = 0,1416 \text{ г};$$

$$m(\text{NaCl}) = 58,5 \cdot 0,0167 = 0,9770 \text{ г};$$

$$m(\text{CaCl}_2) = 111 \cdot 0,00405 = 0,4496 \text{ г.}$$

Для того, чтобы найти массовые доли солей, необходимо массы солей разделить на массу пробы озёрной воды, которую мы уже посчитали в первом пункте задачи (11,9 г). Массовые доли солей:

$$\omega(\text{MgCl}_2) = 0,1383 \text{ (13,83\%);}$$

$$\omega(\text{KCl}) = 0,0119 \text{ (1,19\%);}$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 0,0821 \text{ (8,21\%);}$$

$$\omega(\text{CaCl}_2) = 0,0378 \text{ (3,78\%).}$$

5. В остатке после упаривания в первом эксперименте находятся кристаллогидраты солей, т.е., по сути, соли и кристаллизационная вода. Количество веществ солей будут такими, какие мы нашли в п. 4. Найдем количество кристаллизационной воды. Масса воды равна $5,521 - 3,213 = 2,308 \text{ г}$, что составляет $2,308/18 = 0,1282 \text{ моль}$.

Общее количество молей веществ в остатке: $v(\Sigma) = v(\text{H}_2\text{O}) + v(\text{MgCl}_2) + v(\text{KCl}) + v(\text{NaCl}) + v(\text{CaCl}_2) = 0,1282 + 0,01732 + 0,0019 + 0,0167 + 0,00405 = 0,16817 \text{ моль}$.

Мольные доли компонентов в остатке после упаривания в первом эксперименте равны:

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 0,1282/0,16817 = 0,762 \text{ или } 76,2 \%;$$

$$x(\text{MgCl}_2) = 0,01732/0,16817 = 0,103 \text{ или } 10,3 \%;$$

$$x(\text{KCl}) = 0,0019/0,16817 = 0,0113 \text{ или } 1,13 \%;$$

$$x(\text{NaCl}) = 0,0167/0,16817 = 0,0993 \text{ или } 9,93 \%;$$

$$x(\text{CaCl}_2) = 0,00405/0,16817 = 0,0241 \text{ или } 2,41 \%.$$

Система оценивания (подразумевает по 0,5 б. за каждое расчётное действие)

1. Объяснение..... 1 б;

2. Общая солёность и оценка суммарных запасов $2 \cdot 2 = 4$ б;

3. Уравнения реакций $0,5 \cdot 6 = 3$ б;

4. Эксперимент 1:

уравнение на массу..... 1 б;

Эксперимент 2:

расчёт кол-ва AgNO_3 1 б;

уравнение на сумму молей 1 б;

Эксперимент 3:

расчёт кол-ва Na_2CO_3	1 б;
уравнение на карбонаты.....	1 б;
учёт добавки хлорида натрия.....	1 б;
новая масса хлорида натрия.....	1 б;
второе уравнение на массу.....	1 б;
массовые доли хлоридов в озёрной воде.....	$1*4 = 4$ б;
5. Мольные доли в остатке.....	$1*5 = 5$ б.
Всего.....	25 баллов

Задание 3. (авторы К. А. Коваленко, В. А. Емельянов).

1. Названия частей установки:

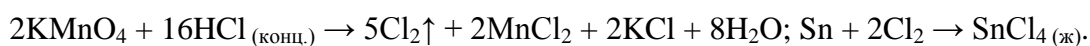
1 колба Вюрца	5 насадка Вюрца	9 грушевидная колба (колба-приёмник)
2 капельная воронка	6 термометр	10 хлоркальциевая трубка
3 склянка Дрекселя	7 прямой холодильник (холодильник Либиха)	11 кристаллизатор (баня)
4 круглодонная двугорлая колба	8 аллонж	

2. Склянку Дрекселя заполняют H_2SO_4 (конц.) для осушения выделяющегося газа. Хлоркальциевая трубка, как следует из её названия, заполняется безводным хлоридом кальция, чтобы изолировать установку от атмосферной влаги.

3. Что получал Дима? Желто-зеленый газ **A**, являющийся продуктом реакции перманганата калия с концентрированной соляной кислотой, - хлор, Cl_2 . При взаимодействии в двугорлой колбе **4** хлора с металлическим оловом образуется жидкий тетрахлорид олова, $SnCl_4$ – вещество **B**.

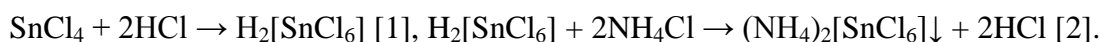
Олова Дима взял $1,78/119 = 0,015$ моль. Масса полученного им тетрахлорида $151,48-148,34 = 3,14$ г, что составляет $3,14/261 = 0,012$ моль. Таким образом, выход тетрахлорида составил $0,012/0,015 = 0,8$ или 80 %.

4. Уравнения реакций, проведенных Димой:

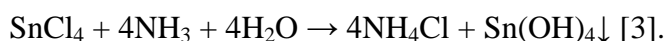


5. Для реакции с 0,015 моль олова требуется в 2 раза большее количество Cl_2 (0,03 моль), который при н.у. займет объем $22,4*0,03 = 0,672$ л. Хлор образуется в колбе Вюрца из перманганата калия, взятом в соотношении к получающемуся хлору 2:5, и конц. соляной кислоты, взятой в соотношении 16:5 (см. уравнение реакции). Тогда минимальная масса $KMnO_4$ составит $0,03*158*2/5 = 1,896$ г, а минимальная масса безводной соляной кислоты (хлороводорода) $0,03*36,5*16/5 = 3,504$ г. Минимальный объем 36,5% кислоты с плотностью 1,18 г/мл составит $3,504/(0,365*1,18) = 8,14$ мл.

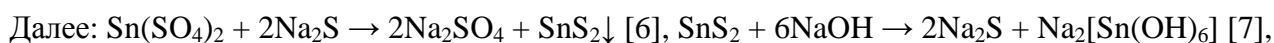
6. При растворении тетрахлорида олова в концентрированной соляной кислоте образуется оловохлористоводородная кислота, которая в реакции с хлоридом аммония дает осадок гексахлоростанната аммония, имеющего очень низкую растворимость:



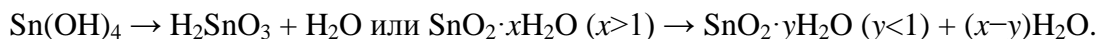
Если тетрахлорид олова добавить в раствор аммиака, то он полностью гидролизуется:



Гидроксид олова, образующийся в мягких условиях, обладает амфотерными свойствами:



7. При гидролизе галогенидов олова в мягких условиях (таких, как в реакции [3]) образуется так называемая α -оловянная кислота. Её формулу часто записывают в виде $\text{Sn}(\text{OH})_4$ или в виде $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x > 1$). Она представляет собой полимер, в котором атомы олова связаны через гидроксомостики. При ее старении или нагревании происходит дегидратация, гидроксомостики превращаются в оксомостики. В итоге α -оловянная кислота превращается в другую фазу, не способную реагировать с кислотами и щелочами — так называемую β -оловянную кислоту:



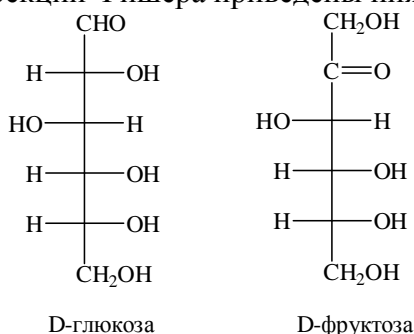
В жестких условиях (таких, как в реакции [9]) сразу образуется β -оловянная кислота.

Система оценивания:

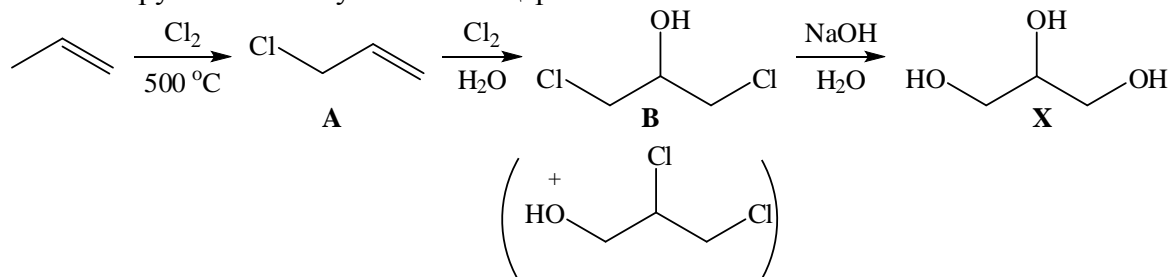
1. Названия $1 \times 11 = 11$ б.
2. Цель помещения веществ $1 \times 2 = 2$ б.
3. Вещества А, Б, по 1 б, выход Б 2 б $1 \times 2 + 2 = 4$ б.
4. Уравнения реакций $1 \times 2 = 2$ б.
5. Минимальные массы и объемы по 2 б $2 \times 3 = 6$ б.
6. Уравнения реакций $1 \times 9 = 9$ б.
7. Названия по 0,5 б, гидроксо и оксомостики 1 б (разное кол-во воды 0,5 б) $0,5 \times 2 + 1 = 2$ б.
- Всего..... 36 баллов**

Задание 4. (авторы Н. В. Ткаченко, В. Н. Конев).

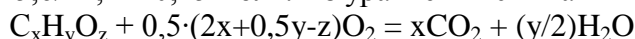
1. Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ состоит из остатков двух моносахаридов глюкозы и фруктозы. Структурные формулы глюкозы и фруктозы в проекции Фишера приведены ниже.



2. При хлорировании пропена под действием света или высокой температуры происходит процесс радикального галогенирования в аллильное положение с образованием 3-хлорпропена А. Взаимодействие аллилхлорида А с хлором в водной среде дает хлоргидрин В (на самом деле образуется смесь изомерных хлоргидринов, в качестве ответа можно привести один или оба). Дальнейший гидролиз образовавшегося хлоргидрина В водным раствором щелочи приводит к замещению атомов хлора гидроксильными группами с получением глицерина X.



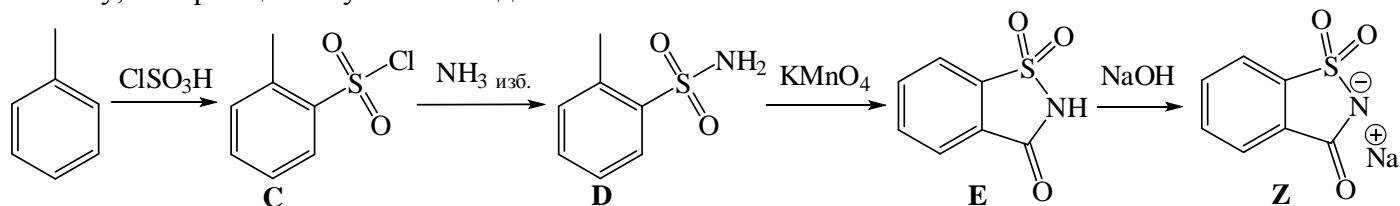
3. Из данных сжигания вещества Y найдем количества веществ: $n(\text{C}) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль, $n(\text{H}) = 2 \cdot (5,4/18) = 0,6$ моль, $n(\text{O}_2) = 5,6/22,4 = 0,25$ моль. Из уравнения сжигания



получается молекулярная формула Y = $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_z$, из уравнения $0,5 \cdot (2x + 0,5y - z) = 2,5$ находим, что $z = 2$, т.е. Y = $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Поскольку вещества X и Y очень схожи, а при окислении Y образуется щавелевая кислота, делаем вывод, что это этиленгликоль ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$). Соли щавелевой кислоты называются оксалатами.

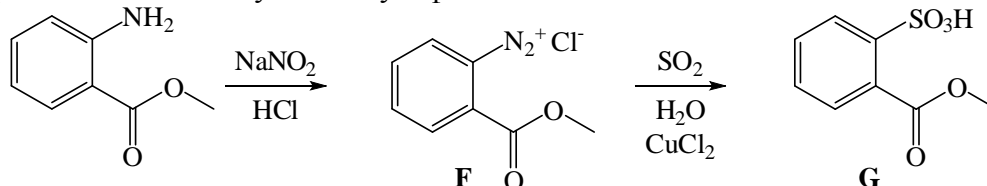
4. Взаимодействие хлорсульфоновой кислоты с толуолом относится к реакции ароматического электрофильного замещения. По брутто-формуле видно, что образуется толуолсульфохлорид, однако

возможно образование *o*- и *p*-изомеров. Только в случае *o*-толуолсульфонил хлорида **C** все атомы водорода являются неэквивалентными. При действии на него избытка аммиака (для связывания хлороводорода) образуется сульфониламид **D**. Окисление марганцовкой метильной группы амида **D** дает кислоту, которая циклизуется в амид **E**.

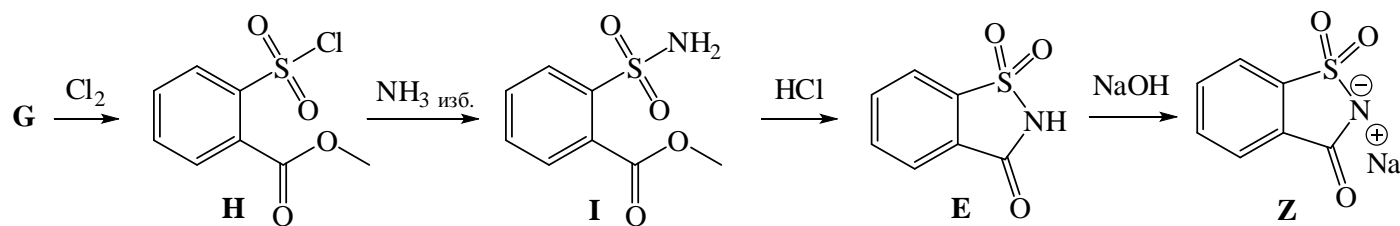


На заключительной стадии происходит отрыв наиболее кислого протона с образованием натриевой соли – вещества **Z** (сахарин, пищевая добавка E594, в 300-500 раз слаще сахара).

В другой схеме синтеза **Z** на первой стадии происходит образование соли диазония **F**, при действии на которую сернистым газом получается сульфокислота **G**.



При хлорировании из кислоты **G** получается сульфохлорид **H**, который аналогично **C**, при взаимодействии с избытком аммиака дает амид **I**. При последующем гидролизе соляной кислотой амида **I** образующаяся кислота циклизуется в соединение **E**. Аналогичная обработка **E** щелочью дает сахарин **Z**.



Система оценивания:

1. Формула сахарозы 1 б 1 б.
 Названия и молекулярные формулы фруктозы и глюкозы по 0,5 б 0,5×4 = 2 б.
 Структурные формулы фруктозы и глюкозы по 1 б 0,5×4 = 2 б.
 2. Структурные формулы веществ **A-B** и **X** 1×3 = 3 б.
 3. Расчет формулы **Y** 2 б.
 Название и структурная формула **Y** 1×2 = 2 б.
 Название солей щавелевой кислоты 1 б.
 4. Структурные формулы веществ **C-I** и **Z** 2×8 = 16 б.
- Всего** 29 баллов