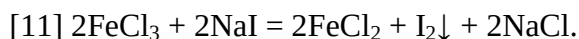
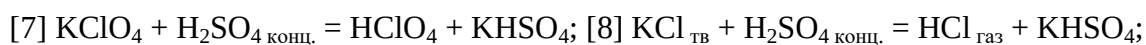
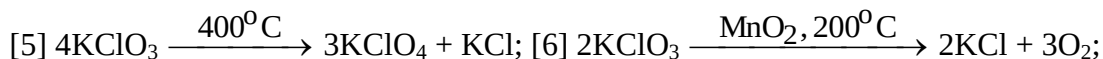
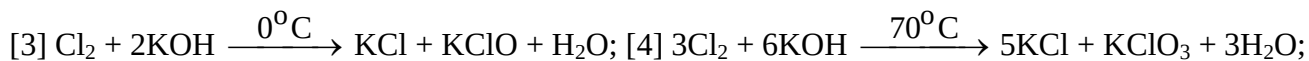
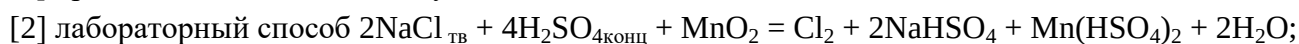
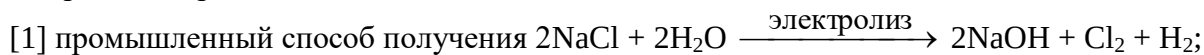
**Задание 1.** (автор А.С. Чубаров)

1. (1) – седьмой или семнадцатой (принимаются оба ответа), (2) – галогенов, (3) – два, (4) – фтор, (5) – хлор, (6) – бром, (7) – йод, (8) – соль поваренную (принимаются любые ответы, в явном виде указывающие на эту соль). Автор дал стихотворению название «Гроза металлов. Галогены». Засчитывается любое имеющее к группе галогенов название.

2. **A** – NaCl (хлорид натрия), **B** – Cl₂ (хлор), **C** – KClO (гипохлорит калия), **D** – KClO₃ (хлорат калия), **E** – HClO₄ (хлорная кислота), **F** – KClO₄ (перхлорат калия), **G** – KCl (хлорид калия), **J** – HCl (хлороводород или соляная кислота), **K** – FeCl₃ (хлорид железа (III)), **L** – NH₄Cl (хлорид аммония).

3. Уравнения реакций:

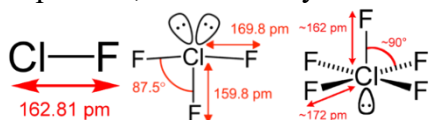


4. Элементы фтор и хлор образуют три бинарных соединения ClF, ClF₃, ClF₅.

ClF, геометрия молекулы линейная, валентного угла нет (ответ 180° принимается).

ClF₃, СЧ = 3+2 = 5 (распределение электронных пар – тригональная бипирамида), геометрия молекулы Т-образная, валентные углы около 90°.

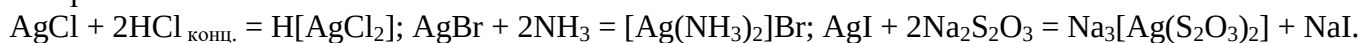
ClF₅, СЧ = 5+1 = 6 (распределение электронных пар – октаэдр), геометрия молекулы тетрагональная пирамида, валентные углы около 90°.



При взаимодействии межгалогидных соединений с водой происходит их полный гидролиз с образованием смеси кислот, как правило, содержащих элементы-галогены в той же степени окисления. При взаимодействии со щелочами образуются соответствующие соли:

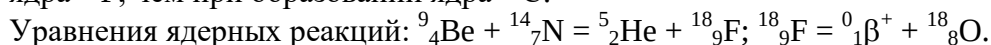


5. AgF – не осадок, AgCl – белый, AgBr – светло-желтый, AgI – желтый. Эти осадки обычно называют «творожистыми».



6. Пусть молярная доля изотопа ⁷⁹Br равна x, тогда получим выражение 79x + 81(1-x) = 79,9, откуда x = 0,55, тогда в природе содержится 55 мольн. % изотопа ⁷⁹Br и 45 % ⁸¹Br. (Если взять более точные массы изотопов, то значения составят: 51 % ⁷⁹Br и 49 % ⁸¹Br). Массовые доли $55 \cdot 79 / 79,9 = 54,4 \%$ и $45 \cdot 81 / 79,9 = 45,6 \%$.

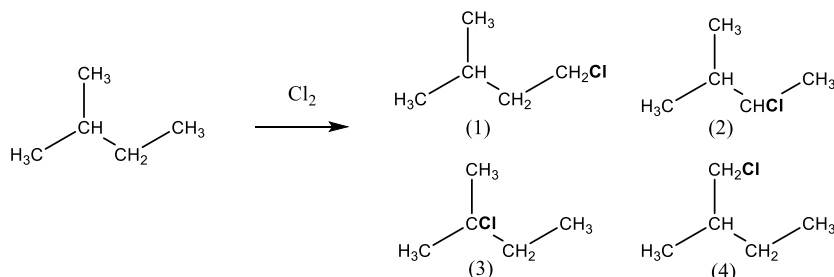
7. Проанализируем атомные массы фтора, хлора, брома и йода, приведенные в Периодической системе. Видим, что атомная масса фтора очень близка к целому числу, в то время как у остальных элементов эта величина от целого числа отличается заметно. Отсюда делаем вывод о том, что из перечисленных элементов в виде одного природного изотопа может существовать только фтор. Значит, его атомная масса совпадает с массой изотопа ¹⁹F в а.е.м. То, что эта величина оказалась меньше массового числа, объясняется несколько большим дефектом массы в расчете на один нуклон при образовании ядра ¹⁹F, чем при образовании ядра ¹²C.



8. Период полураспада – время, за которое распадается половина атомов вещества. В соответствии с уравнением $C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$ и $C = C_0/2$, получим $\tau_{1/2} = \ln 2/k$. $k = \ln 2/\tau_{1/2} = 0,379 \text{ ч}^{-1}$.

Процедуры подготовки к сканированию занимают ~1,5 ч. Подставим значения $t = 1,5 \text{ ч}$ и $k = 0,379 \text{ ч}^{-1}$. Получим, $C/C_0 = 0,57$ (то есть 43% препарата уже распалось).

9.* Расчет соотношения изомеров покажем на одном примере, ответы приведены в таблице. К изомеру (1) будут приводить три первичных атома водорода, всего первичных водородов 9, вторичных 2, третичных 1. Получим уравнение при 200°C **доля (1)** = $3N \times 1 / (9N \times 1 + 2N \times 3,9 + 1N \times 5,1) = 3/21,9 = 0,137$ (13,7 %).

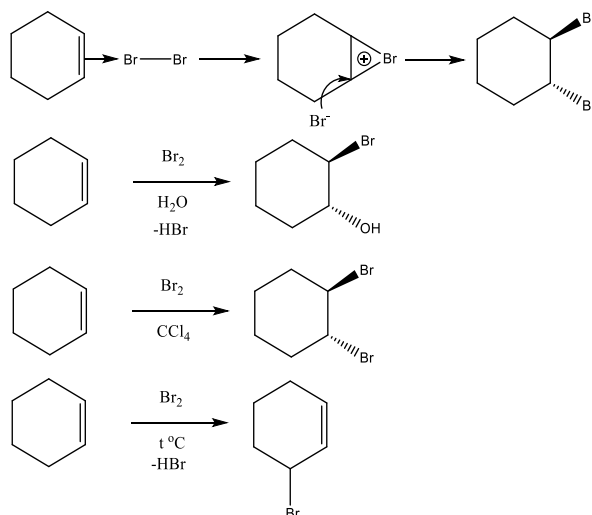


	(1) 1-хлор-3-метилбутан	(2) 2-хлор-3-метилбутан	(3) 2-хлор-2-метилбутан	(4) 1-хлор-2-метилбутан
Cl ₂ , 200°C	13,7	35,6	23,3	27,4
Cl ₂ , 600°C	25	16,7	8,3	50

10. Скорость замещения водорода у углеродного атома понижается в ряду третичный > вторичный > первичный, поскольку в этом ряду увеличивается энергия С-Н связи в алканах. Подобное различие в энергии связей связывают, прежде всего, со стабильностью образующихся свободных радикалов. Изменение стабильности алкильных радикалов обычно связывают с совместным действием двух эффектов - гиперконъюгации и стерического. Гиперконъюгация (реже сверхсопряжение) – это взаимодействие р-орбитали с σ-орбиталями СН-связей соседних алкильных групп, что приводит к делокализации неспаренного электрона. При увеличении числа СН связей на соседних с радикальным центром атомах углерода будет увеличиваться степень делокализации, и будет возрастать устойчивость свободного радикала. Большая скорость реакции по третичным атомам водорода связана с низкой энергией разрыва связи С-Н за счет стерического эффекта и устойчивостью образующегося третичного радикала (за счет эффекта гиперконъюгации). На стабильность радикалов также влияют пространственные факторы. Простые алкильные радикалы являются почти плоскими частицами, в которых неспаренный электрон занимает почти негибридную р-орбиталь. Например, в трет-бутильном радикале метильные группы отклоняются от плоскости всего на 20°. Следовательно пространственное отталкивание трех метильных групп в изобутане (тетраэдрическая геометрия, угол ~ 109°) будет ослабляться при диссоциации связи С-Н, что будет приводить к дополнительному выигрышу энергии к гиперконъюгации.

Уменьшение селективности протекания реакции при повышении температуры связано с возрастанием общей энергии системы, и, соответственно, увеличением доли «горячих» молекул, что приводит к тому, что энергии оказывается достаточно для разрыва любой связи С-Н.

11.* В реакции циклогексена с бромом электрофилом является молекула брома, которая образует π-комплекс с двойной связью. На следующей стадии образуется катион бромония (трехчленный цикл). Затем происходит атака нуклеофилом, концентрация которого в растворе максимальна (если концентрации нуклеофилов близки, то будет получаться смесь продуктов). Атака нуклеофила будет происходить по атому углерода «с тыла» от брома, вследствие чего будут получаться продукты транс-строения. Стоит обратить внимание, что в случае водного раствора брома будет получаться также 1,2-дибромциклогексан, однако его доля будет не более 20%.



При высокой температуре реакция будет протекать по радикальному механизму, вследствие чего замещение будет происходить в аллильном положении к двойной связи (образуется устойчивый аллильный радикал).

***При решении п. 9 и 11 не учитывалось образование различных стереоизомеров.**

Система оценивания:

1. Определение «чисел» и название стихотворения по 0,5 б.	$0,5 \times 9 = 4,5 \text{ б.}$
2. Названия веществ А-Л по 0,5 б.	$0,5 \times 10 = 5 \text{ б.}$
3. Уравнения реакций [1-11] по 0,5 б.	$0,5 \times 11 = 5,5 \text{ б.}$
4. Строение, валентные углы, геометрия по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$0,5 \times 9 + 1 \times 3 = 7,5 \text{ б.}$
5. Цвета осадков и его отсутствие по 0,5 б., форма 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$0,5 \times 5 + 1 \times 3 = 5,5 \text{ б.}$
6. Мольные и массовые доли каждого изотопа брома по 0,5 б.	$0,5 \times 4 = 2 \text{ б.}$
7. Фтор 1 б., дефект массы 1 б., уравнения реакций по 1 б.	$1 + 1 + 1 \times 2 = 4 \text{ б.}$
8. Константа распада 1 б., расчет соотношения 1 б.	$1 + 1 = 2 \text{ б.}$
9. Структурные формулы и названия по 0,5 б., доли изомеров по 0,5 б.	$0,5 \times 8 + 0,5 \times 8 = 8 \text{ б.}$
10. Пояснение разных скоростей при 200°C 1 б., одинаковых при 600°C 1 б.	$1 + 1 = 2 \text{ б.}$
11. Уравнения реакций по 1 б., образование двух транс изомеров по 0,5 б.	$1 \times 3 + 0,5 \times 2 = 4 \text{ б.}$
Всего	50 баллов

Задание 2. (автор В.А. Емельянов).

1. Вначале подпишем каждую из пробирок цифрами или буквами, чтобы не перепутать их в процессе анализа и однозначно привязать результаты проведенных исследований к каждой конкретной пробирке. Необходимость этой процедуры диктуется и правилами техники безопасности.

2. Затем попробуем растворить понемногу каждой соли в воде. Если все три соли растворяются хорошо, то одна из них CaCl_2 . Если одна из них не растворяется или растворяется плохо (увидеть разницу практически нереально), то это сульфат или карбонат кальция. Пробирку с плохо растворяющейся кальциевой солью отставляем в сторону, а состав аниона определим позже методом исключения.

3. Если все три соли хорошо растворяются, сделаем следующую процедуру. Смешав в отдельных пробирках часть растворов попарно, легко узнаем, где именно находится CaCl_2 , поскольку только этот раствор будет образовывать осадки с каждым из двух остальных:

$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$, $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4 \downarrow$ (ответ «помутнение» считается правильным, но на этом этапе отличить карбонат от сульфата опять же нереально).

Итак, если у нас был хлорид кальция, то мы его определили, и этот раствор и пробирку с солью больше не используем в своих экспериментах.

4. Возьмем по капле каждого из двух растворов, не содержащих кальций, и нанесем на полоски индикаторной бумаги. За счет гидролиза солей раствор, содержащий анион CO_3^{2-} окрасит бумагу в синий цвет, а раствор, содержащий катион NH_4^+ - в красный:

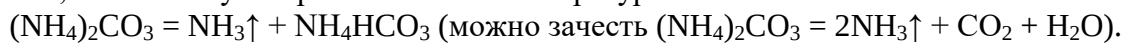
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3_{\text{водн.}} + \text{H}^+$.

Если один из растворов окрашивает индикаторную бумагу в красный цвет, то мы уже выполнили задачу. В этом растворе сульфат или хлорид аммония. Если в воде растворялись все вещества, то в этом растворе сульфат аммония, а в оставшемся – карбонат калия. Если одно из веществ в воде не растворялось, то в растворе, окрасившем индикаторную бумагу в красный цвет, находится хлорид аммония. Если второй раствор окрасил индикаторную бумагу в синий цвет, то в нем карбонат калия, а плохо растворявшееся вещество сульфат кальция. Если второй раствор не окрасил бумагу, то в нем сульфат калия, а не растворявшееся вещество – карбонат кальция.

5а. Если красного окрашивания бумаги не будет, то одна из пробирок должна окрасить бумагу в синий цвет, поскольку содержит карбонат аммония (гидролиз по аниону в растворе этой соли протекает в большей степени, чем гидролиз по катиону). Если в воде у нас растворялись все вещества, то в оставшемся растворе сульфат калия. Если одно из веществ не растворялось, то во втором растворе хлорид калия, а плохо растворявшееся вещество сульфат кальция.

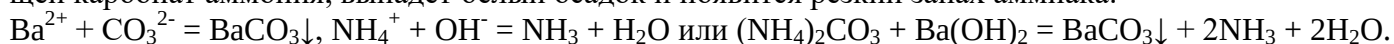
Школьники могут подумать, что в растворе карбоната аммония среда нейтральная, за счет одновременного гидролиза по катиону и аниону. Этот ответ нужно засчитать. В таком случае бумага не окрасилась бы ни в одном из двух растворов, что означает, что одна из двух солей – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а вторая – хлорид или сульфат калия, в зависимости от результата эксперимента 2 (третья, соответственно, сульфат или хлорид кальция). Тогда возможны еще два варианта полного решения задачи.

5б. В принципе, карбонат аммония и в твердом виде имеет сильный запах аммиака за счет разложения, заметного уже при комнатной температуре:

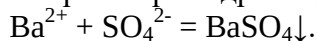


Это позволяет отличить карбонат аммония от оставшейся калиевой соли по запаху твердой соли или раствора. Если в воде у нас растворялись все вещества, то в оставшемся растворе сульфат калия. Если одно из веществ не растворялось, то во втором растворе хлорид калия, а плохо растворявшееся вещество сульфат кальция.

5в. Поскольку предыдущий ответ для школьника тоже не очевиден, карбонат аммония от калиевой соли (сульфата или хлорида) можно отличить следующим образом. Отольем понемногу каждого из двух растворов в разные пробирки и добавим к ним раствор гидроксида бария. В пробирке, содержащей карбонат аммония, выпадет белый осадок и появится резкий запах аммиака:



Если все вещества были растворимы, то во второй пробирке сульфат калия и при добавлении в нее раствора гидроксида бария выпадет белый осадок сульфата бария:



Если одно из исходных веществ было плохо растворимо, то это был сульфат кальция, а во второй пробирке находится раствор хлорида калия, при добавлении к которому раствора гидроксида бария ничего не произойдет.

Система оценивания:

1. За маркировку пробирок 2 б.	2 б.
2. За использование воды в определении 1 б., за верный вывод о солях кальция, основанный на растворимости 4 б.	1+4 = 5 б.
3. За использование процедуры попарного смешивания растворов 2 б., за уравнения реакций по 1 б. за однозначную идентификацию хлорида кальция 1 б.	2+1×2+1 = 5 б.
4. За использование индикаторной бумаги 2 б., за уравнения реакций гидролиза по 1 б., за вывод о решении задачи (установление всех солей) при наличии красной окраски индикаторной бумаги 2 б.	2+1×2+2 = 6 б.
5а. За вывод о решении задачи (установление всех солей) на этом этапе в случае, если одна бумага окрашена в синий цвет, а другая не окрашена 6 б.	6 б.
5б. За отличие карбоната аммония по запаху 1 б., уравнение реакции 2 б., решение задачи на этом этапе (установление всех солей) 3 б.	1+2+3 = 6 б.
5в. За использование гидроксида бария 1 б., уравнения реакций по 1 б. (суммарная реакция засчитывается за 2 б.), за решение задачи на этом этапе (установление всех солей) 2 б.	1+1×3+2 = 6 б.
Примечание: Баллы за выполнения 5-го шага разными путями (5а, 5б, 5в) не суммируются, засчитываются уравнения реакций в ионной и молекулярной форме, но за любое количество уравнений в молекулярной форме, описываемых одним уравнением в сокращенной ионной форме, выставляется 1 б. Если школьник предложил другой план, то он может получить 2 б. за маркировку пробирок, по 1 б. за уравнения реакций (не более 7), по 1 б. за каждое однозначно установленное вещество (их 9 вариантов) и далее в соответствии с разбалловкой до 6 б. за использование воды, процедуры смешивания растворов, индикаторной бумаги и раствора гидроксида бария. Если реактивы используются не совсем рационально (например, добавляются ко всем трем веществам вместо двух) или эта процедура сопровождается не строгим выводом, то за нее выставляется частичный балл.	
Всего	24 балла

Задание 3. (авторы В.А. Емельянов, Д.Г. Трофимов).

1. По Лавуазье, эти два пути - синтез и разложение. Современные химики говорят – синтез и анализ. Простых веществ – жидкостей всего 2: ртуть и бром. В принципе, из условия задачи понятно, что **X** – это именно ртуть (все-таки бром не реагирует с компонентами воздуха). Попробуем подтвердить нашу догадку расчетом. Определим молярную массу вещества **Y**: $39,9/M_Y = 12,6/22,4$, откуда $M_Y = 70,9$, что соответствует единственному простому газообразному веществу – хлору. Максимальное содержание брома в его хлоридах – 69,27 % (в BrCl), поэтому бром не подходит. Посмотрим, что получается для хлоридов ртути $HgCl_n$, массовое содержание которой в них вычисляется по формуле $100 \cdot 200,5 / (200,5 + 35,45n)$. Решив эти два уравнения, получим $n=2$ для **A** и $n=1$ для **B**. То есть **X**=Hg, **A**= $HgCl_2$ (сулема), **B**= $HgCl$ (точнее, Hg_2Cl_2 – каломель). Получить **A** и **B** в чистом виде можно, например, следующим образом: $Hg + Cl_2 \xrightarrow{70-120^\circ C} HgCl_2$; $HgCl_2 + Hg \xrightarrow{250-300^\circ C} Hg_2Cl_2$ (или реакцией обмена в водном растворе $Hg_2(NO_3)_2 + 2KCl = Hg_2Cl_2 \downarrow + 2KNO_3$). Оба соединения – сильнейшие яды, поэтому современная медицина их не использует.

2. При длительном нагревании ртути в замкнутом объеме воздуха она окисляется в оксид ртути(II) красного цвета: $2Hg + O_2 \rightarrow 2HgO_{\text{красн.}}$ (вещество **C**). Из 40,00 унций ртути при 100 % выходе должно было получиться $(40,00/200,5) \cdot 216,5 = 43,19$ унций оксида. При накаливании в маленькой реторте оксид разложился на простые вещества $2HgO_{\text{красн.}} \xrightarrow{450-500^\circ C} 2Hg \uparrow + O_2 \uparrow$, причем и ртуть при этой температуре (ее $t_{\text{кип}} = 357^\circ C$) сразу получается в газообразном виде, поэтому и она испарилась, а в реторте ничего не осталось.

3. Ртуть имеет довольно высокое давление паров при комнатной температуре, поэтому испаряется с заметной скоростью уже при обычных условиях. При длительном пребывании в помещении, в котором концентрация паров ртути превышает ее предельно допустимую концентрацию ($0,01 \text{ мг/м}^3$!), поражается центральная нервная система. Первыми признаками являются повышенная утомляемость, общая слабость, апатия, головные боли, головокружение. Затем может развиваться дрожание пальцев рук, век, губ – так называемый «ртутный тремор», наблюдается изменение вкусовых ощущений (металлический привкус), слезотечение, изменение цвета мочи и диарея. Довольно инертная по отношению к обычным окислителям, с такими веществами, как сера и хлорное железо, ртуть реагирует с заметной скоростью уже при комнатной температуре: $Hg + S \rightarrow HgS$; $2Hg + 2FeCl_3 \rightarrow HgCl_2 + FeCl_2$.

4. Уравнения реакций: $Hg + 4HNO_{3 \text{ конц.}} \rightarrow 2NO_2 \uparrow (\text{D}) + Hg(NO_3)_2 (\text{E}) + 2H_2O$;

$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow HgO_{\text{жёлт.}} \downarrow (\text{F}) + 2NaNO_3 + H_2O$; $HgO_{\text{жёлт.}} \xrightarrow{t, ^\circ C} HgO_{\text{красн.}}$;

$6Hg_{\text{изб.}} + 8HNO_{3 \text{ разб.}} \rightarrow 2NO \uparrow (\text{G}) + 3Hg_2(NO_3)_2 (\text{H}) + 4H_2O$;

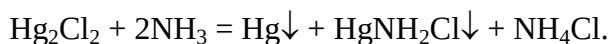
$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Hg \downarrow + HgO_{\text{жёлт.}} \downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.

5. Установим в основании Миллона соотношение $Hg : N = 85,7/200,5 : 2,99/14 = 0,427 : 0,214 = 2 : 1$. Действительно, весьма необычно. Посчитаем его молярную массу: $14/0,0299 = 2 \cdot 200,5/0,857 = 468$. За вычетом масс двух атомов ртути, азота и двух молекул воды остается $468 - 2 \cdot 200,5 - 14 - 36 = 17$ г/моль, что как раз совпадает с массой OH (нам ведь как раз нужно основание, да и два атома ртути дают заряд +4, а азот –3). Т.е. формула дигидрата основания Миллона $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$. Тогда формула гидрата его хлорида $Hg_2NCl \cdot H_2O$. В белом неплавком преципитате соотношение $Hg : N = 79,6/200,5 : 5,56/14 = 0,397 : 0,397 = 1 : 1$, в белом плавком $Hg : N = 65,6/200,5 : 9,17/14 = 0,327 : 0,655 = 1 : 2$. Молярная масса неплавкого $200,5/0,796 = 14/0,0556 = 252$ г/моль, плавкого $200,5/0,656 = 2 \cdot 14/0,0917 = 305,5$. Если вычесть массы ртути и азота, в первом остается $252 - 200,5 - 14 = 37,5$ г/моль, что отвечает массе хлора и двух атомов водорода, во втором – $305,5 - 200,5 - 28 = 77$, т.е. масса 2 атомов хлора и 6 атомов водорода (по три на атом азота). Итак, формула неплавкого белого преципитата $HgNH_2Cl$, плавкого $Hg(NH_3)_2Cl_2$.

Уравнения реакций: $2HgO + NH_3 + H_2O = Hg_2NOH \cdot 2H_2O \downarrow$; $HgCl_2 + 2NH_3 = HgNH_2Cl \downarrow + NH_4Cl$;

$2HgCl_2 + 4NH_3 + H_2O \xrightarrow{t, ^\circ C} Hg_2NCl \cdot H_2O \downarrow + 3NH_4Cl$; $HgCl_2 + 2NH_{3 \text{ ж.}} \xrightarrow{t, ^\circ C} Hg(NH_3)_2Cl_2 \downarrow$.

Почернение хлорида ртути(II) в аммиачной среде очень напоминает реакцию со щелочью и тоже связано с образованием металлической ртути в результате диспропорционирования. Второй продукт тот же, что и в реакции **A** с раствором аммиака при комнатной температуре:

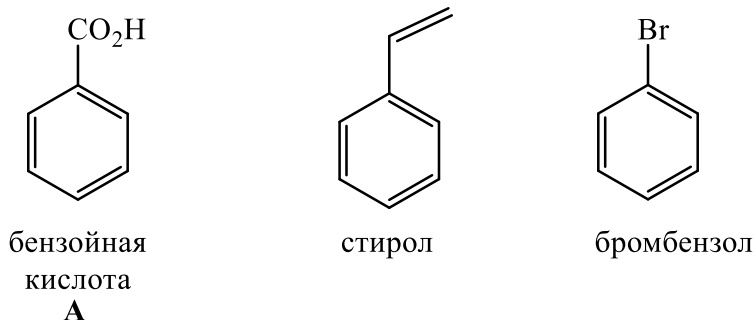


Система оценивания:

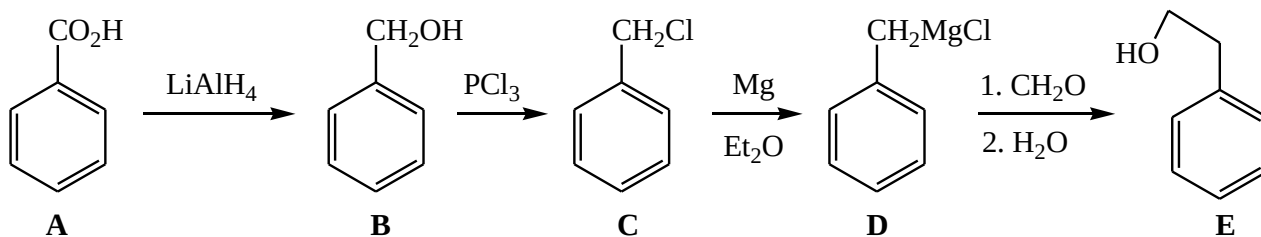
1. Два пути по 0,5 б., вещества X , Y , A и B по 1 б., способы получения A и B по 1 б. (без условий по 0,5 б.), исторические названия по 0,5 б., яды 1 б.	$0,5 \times 2 + 1 \times 4 + 1 \times 2 + 0,5 \times 2 + 1 = 9 \text{ б.}$
2. Вещество C 1 б., его масса 2 б., уравнения реакций по 1 б., испарение ртути 1 б.	$1 + 2 + 1 \times 2 + 1 = 6 \text{ б.}$
3. Высокое давление паров 0,5 б, ЦНС 0,5 б, любые 3 верных признака по 0,5 б, уравнения реакций по 1 б.	$0,5 + 0,5 + 3 \times 0,5 + 1 \times 2 = 4,5 \text{ б.}$
4. Формулы веществ D-H по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$0,5 \times 5 + 1 \times 5 = 7,5 \text{ б.}$
5. Формулы веществ по 1 б, уравнения реакций по 1 б.	$1 \times 4 + 1 \times 5 = 9 \text{ б.}$
Примечание: Если формулы веществ, содержащих Hg^{+1} , не удвоены, то и за вещества, и за уравнения реакций выставляется половина баллов.	
Всего	36 баллов

Задание 4. (автор В.Н. Конев).

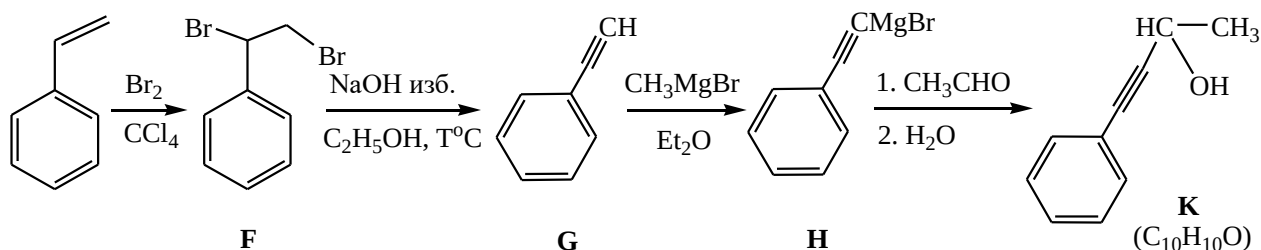
1. Структурные формулы бензойной кислоты, стирола и бромбензола:



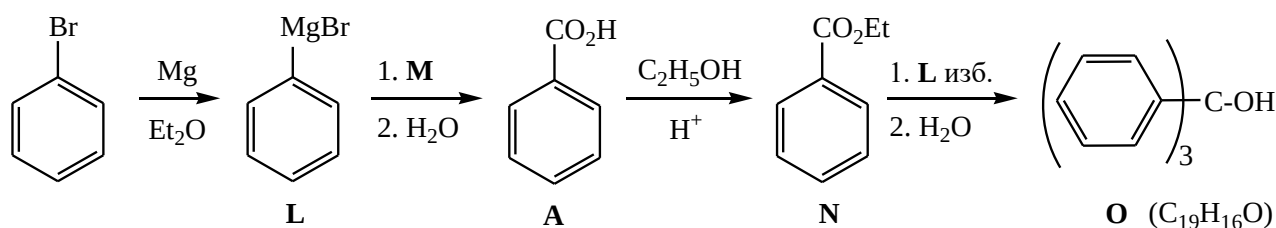
2. Алюмогидрид лития является очень сильным восстановителем, давая при действии на бензойную кислоту **A** бензиловый спирт **B**. При обработке спиртов трихлоридом фосфора происходит нуклеофильное замещение, при этом из бензинового спирта **B** образуется хлористый бензил **C**. Веществом **D** является бензилмагнийхлорид, который образуется из бензилхлорида **C** и магния в сухом диэтиловом эфире. Далее реактив Гриньяра **D** присоединяется к формальдегиду, давая 2-фенилэтанол **E** после разложения алкоголята магния водой.



При действии брома на стирол в таком неполярном растворителе, как тетрахлорметан, происходит электрофильное присоединение брома по кратной связи с образованием дибромпроизводного **F**. Следующая стадия является реакцией элиминирования. Гидроксид натрия в этаноле при нагревании является очень сильным основанием и способствует исчерпывающему отщеплению 2-х молей HBr от **F**, при этом получается фенилацетилен **G**. В следующей реакции проявляются основные свойства реактива Гриньяра, поскольку терминальные алкины являются C-H кислотами. Образовавшийся реактив Гриньяра **H** атакует электрон-дефицитный атом углерода альдегидной группы этанала, образуя спирт **K**.



Ароматические галогенпроизводные реагируют с магнием, так из фенилбромида получается фенилмагниибромид **L**. Далее из реактива Гриньяра необходимо получить бензойную кислоту **A**. Этого можно достичь, добавив к фенилмагниибромиду **L** углекислоту $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ - **M**. При кислотнокатализируемом взаимодействии бензойной кислоты **A** с этанолом образуется этилбензоат **N** (реакция этерификации). При действии на него 1 моля фенилмагниибромидом **L** вначале образуется дифенилкетон, действие еще одного моля реактива Гриньяра приводит к образованию тритилкарбинола **O**.



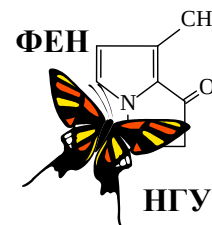
3. Уравнение гидролиза: $\text{CH}_3\text{MgBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$.

$n(\text{CH}_4) = 0.0112(\text{л})/22.4(\text{л/моль}) = 0,0005 \text{ моль} = n(\text{CH}_3\text{MgBr})$.

$C(\text{CH}_3\text{MgBr}) = 0,0005 \text{ моль} / 0,010 \text{ л} = 0,05 \text{ моль/л}$.

Система оценивания:

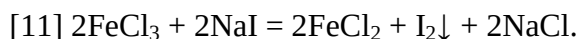
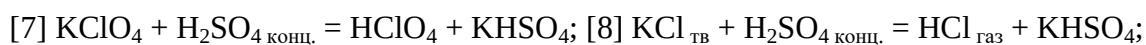
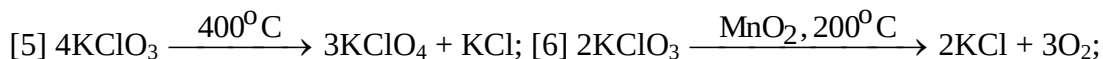
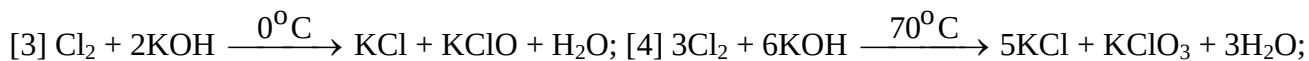
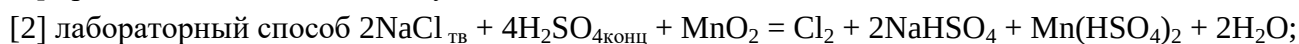
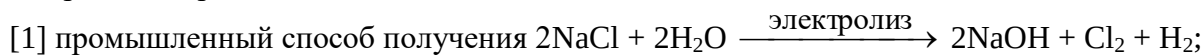
1. Структурные формулы бензойной кислоты, стирола и бромбензола по 1 б.	$1 \times 3 = 3 \text{ б.}$
2. Структурные формулы соединений В-О по 1,5 б.	$1,5 \times 12 = 18 \text{ б.}$
3. Уравнение гидролиза 1 б., расчет концентрации 2 б.	$1 + 2 = 3 \text{ б.}$
Всего	24 балла

**Задание 1.** (автор А.С. Чубаров)

1. (1) – седьмой или семнадцатой (принимаются оба ответа), (2) – галогенов, (3) – два, (4) – фтор, (5) – хлор, (6) – бром, (7) – йод, (8) – соль поваренную (принимаются любые ответы, в явном виде указывающие на эту соль). Автор дал стихотворению название «Гроза металлов. Галогены». Засчитывается любое имеющее к группе галогенов название.

2. **A** – NaCl (хлорид натрия), **B** – Cl₂ (хлор), **C** – KClO (гипохлорит калия), **D** – KClO₃ (хлорат калия), **E** – HClO₄ (хлорная кислота), **F** – KClO₄ (перхлорат калия), **G** – KCl (хлорид калия), **J** – HCl (хлороводород или соляная кислота), **K** – FeCl₃ (хлорид железа (III)), **L** – NH₄Cl (хлорид аммония).

3. Уравнения реакций:

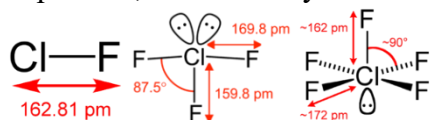


4. Элементы фтор и хлор образуют три бинарных соединения ClF, ClF₃, ClF₅.

ClF, геометрия молекулы линейная, валентного угла нет (ответ 180° принимается).

ClF₃, СЧ = 3+2 = 5 (распределение электронных пар – тригональная бипирамида), геометрия молекулы Т-образная, валентные углы около 90°.

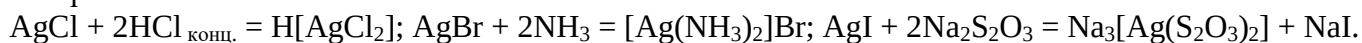
ClF₅, СЧ = 5+1 = 6 (распределение электронных пар – октаэдр), геометрия молекулы тетрагональная пирамида, валентные углы около 90°.



При взаимодействии межгалогидных соединений с водой происходит их полный гидролиз с образованием смеси кислот, как правило, содержащих элементы-галогены в той же степени окисления. При взаимодействии со щелочами образуются соответствующие соли:

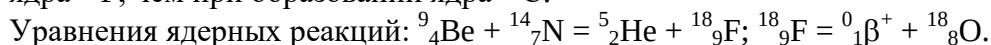


5. AgF – не осадок, AgCl – белый, AgBr – светло-желтый, AgI – желтый. Эти осадки обычно называют «творожистыми».



6. Пусть молярная доля изотопа ⁷⁹Br равна x, тогда получим выражение 79x + 81(1-x) = 79,9, откуда x = 0,55, тогда в природе содержится 55 мольн. % изотопа ⁷⁹Br и 45 % ⁸¹Br. (Если взять более точные массы изотопов, то значения составят: 51 % ⁷⁹Br и 49 % ⁸¹Br). Массовые доли $55 \cdot 79 / 79,9 = 54,4 \%$ и $45 \cdot 81 / 79,9 = 45,6 \%$.

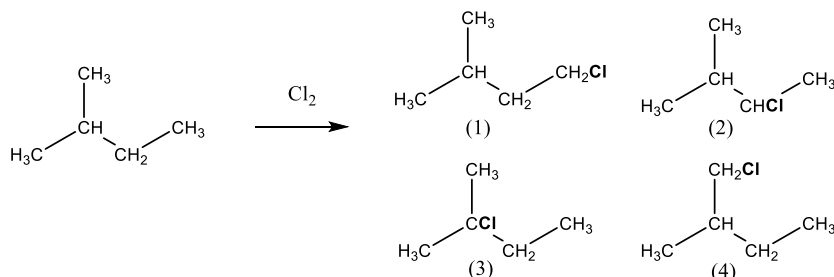
7. Проанализируем атомные массы фтора, хлора, брома и йода, приведенные в Периодической системе. Видим, что атомная масса фтора очень близка к целому числу, в то время как у остальных элементов эта величина от целого числа отличается заметно. Отсюда делаем вывод о том, что из перечисленных элементов в виде одного природного изотопа может существовать только фтор. Значит, его атомная масса совпадает с массой изотопа ¹⁹F в а.е.м. То, что эта величина оказалась меньше массового числа, объясняется несколько большим дефектом массы в расчете на один нуклон при образовании ядра ¹⁹F, чем при образовании ядра ¹²C.



8. Период полураспада – время, за которое распадается половина атомов вещества. В соответствии с уравнением $C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$ и $C = C_0/2$, получим $\tau_{1/2} = \ln 2/k$. $k = \ln 2/\tau_{1/2} = 0,379 \text{ ч}^{-1}$.

Процедуры подготовки к сканированию занимают ~1,5 ч. Подставим значения $t = 1,5 \text{ ч}$ и $k = 0,379 \text{ ч}^{-1}$. Получим, $C/C_0 = 0,57$ (то есть 43% препарата уже распалось).

9.* Расчет соотношения изомеров покажем на одном примере, ответы приведены в таблице. К изомеру (1) будут приводить три первичных атома водорода, всего первичных водородов 9, вторичных 2, третичных 1. Получим уравнение при 200°C **доля (1)** = $3N \times 1 / (9N \times 1 + 2N \times 3,9 + 1N \times 5,1) = 3/21,9 = 0,137$ (13,7 %).

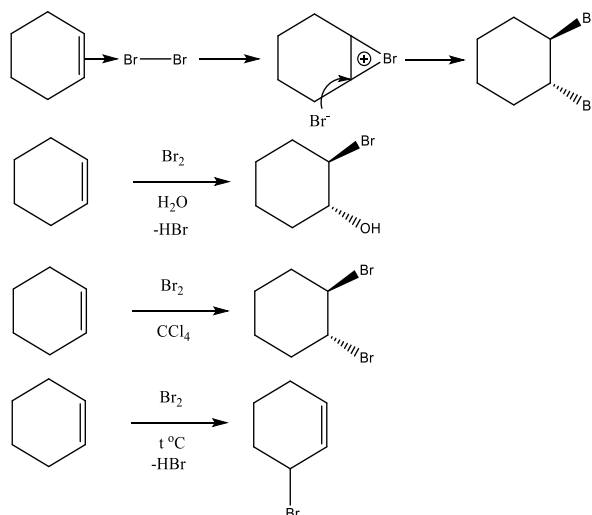


	(1) 1-хлор-3-метилбутан	(2) 2-хлор-3-метилбутан	(3) 2-хлор-2-метилбутан	(4) 1-хлор-2-метилбутан
Cl ₂ , 200°C	13,7	35,6	23,3	27,4
Cl ₂ , 600°C	25	16,7	8,3	50

10. Скорость замещения водорода у углеродного атома понижается в ряду третичный > вторичный > первичный, поскольку в этом ряду увеличивается энергия С-Н связи в алканах. Подобное различие в энергии связей связывают, прежде всего, со стабильностью образующихся свободных радикалов. Изменение стабильности алкильных радикалов обычно связывают с совместным действием двух эффектов - гиперконъюгации и стерического. Гиперконъюгация (реже сверхсопряжение) – это взаимодействие р-орбитали с σ-орбиталями СН-связей соседних алкильных групп, что приводит к делокализации неспаренного электрона. При увеличении числа СН связей на соседних с радикальным центром атомах углерода будет увеличиваться степень делокализации, и будет возрастать устойчивость свободного радикала. Большая скорость реакции по третичным атомам водорода связана с низкой энергией разрыва связи С-Н за счет стерического эффекта и устойчивостью образующегося третичного радикала (за счет эффекта гиперконъюгации). На стабильность радикалов также влияют пространственные факторы. Простые алкильные радикалы являются почти плоскими частицами, в которых неспаренный электрон занимает почти негибридную р-орбиталь. Например, в трет-бутильном радикале метильные группы отклоняются от плоскости всего на 20°. Следовательно пространственное отталкивание трех метильных групп в изобутане (тетраэдрическая геометрия, угол ~ 109°) будет ослабляться при диссоциации связи С-Н, что будет приводить к дополнительному выигрышу энергии к гиперконъюгации.

Уменьшение селективности протекания реакции при повышении температуры связано с возрастанием общей энергии системы, и, соответственно, увеличением доли «горячих» молекул, что приводит к тому, что энергии оказывается достаточно для разрыва любой связи С-Н.

11.* В реакции циклогексена с бромом электрофилом является молекула брома, которая образует π-комплекс с двойной связью. На следующей стадии образуется катион бромония (трехчленный цикл). Затем происходит атака нуклеофилом, концентрация которого в растворе максимальна (если концентрации нуклеофилов близки, то будет получаться смесь продуктов). Атака нуклеофила будет происходить по атому углерода «с тыла» от брома, вследствие чего будут получаться продукты транс-строения. Стоит обратить внимание, что в случае водного раствора брома будет получаться также 1,2-дибромциклогексан, однако его доля будет не более 20%.



При высокой температуре реакция будет протекать по радикальному механизму, вследствие чего замещение будет происходить в аллильном положении к двойной связи (образуется устойчивый аллильный радикал).

***При решении п. 9 и 11 не учитывалось образование различных стереоизомеров.**

Система оценивания:

1. Определение «чисел» и название стихотворения по 0,5 б.	0,5×9 = 4,5 б.
2. Названия веществ А-Л по 0,5 б.	0,5×10 = 5 б.
3. Уравнения реакций [1-11] по 0,5 б.	0,5×11 = 5,5 б.
4. Строение, валентные углы, геометрия по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	0,5×9+1×3 = 7,5 б.
5. Цвета осадков и его отсутствие по 0,5 б., форма 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	0,5×5+1×3 = 5,5 б.
6. Мольные и массовые доли каждого изотопа брома по 0,5 б.	0,5×4 = 2 б.
7. Фтор 1 б., дефект массы 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1+1+1×2 = 4 б.
8. Константа распада 1 б., расчет соотношения 1 б.	1+1 = 2 б.
9. Структурные формулы и названия по 0,5 б., доли изомеров по 0,5 б.	0,5×8+0,5×8 = 8 б.
10. Пояснение разных скоростей при 200°C 1 б., одинаковых при 600°C 1 б.	1+1 = 2 б.
11. Уравнения реакций по 1 б., образование двух транс изомеров по 0,5 б.	1×3+0,5×2 = 4 б.
Всего	50 баллов

Задание 2. (автор В.А. Емельянов).

1. Вначале подпишем каждую из пробирок цифрами или буквами, чтобы не перепутать их в процессе анализа и однозначно привязать результаты проведенных исследований к каждой конкретной пробирке. Необходимость этой процедуры диктуется и правилами техники безопасности.

2. Затем попробуем растворить понемногу каждой соли в воде. Если все три соли растворяются хорошо, то одна из них CaCl_2 . Если одна из них не растворяется или растворяется плохо (увидеть разницу практически нереально), то это сульфат или карбонат кальция. Пробирку с плохо растворяющейся кальциевой солью отставляем в сторону, а состав аниона определим позже методом исключения.

3. Если все три соли хорошо растворяются, сделаем следующую процедуру. Смешав в отдельных пробирках часть растворов попарно, легко узнаем, где именно находится CaCl_2 , поскольку только этот раствор будет образовывать осадки с каждым из двух остальных:

$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3\downarrow$, $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4\downarrow$ (ответ «помутнение» считается правильным, но на этом этапе отличить карбонат от сульфата опять же нереально).

Итак, если у нас был хлорид кальция, то мы его определили, и этот раствор и пробирку с солью больше не используем в своих экспериментах.

4. Возьмем по капле каждого из двух растворов, не содержащих кальций, и нанесем на полоски индикаторной бумаги. За счет гидролиза солей раствор, содержащий анион CO_3^{2-} окрасит бумагу в синий цвет, а раствор, содержащий катион NH_4^+ - в красный:

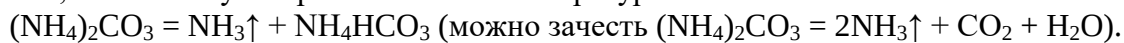
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3_{\text{водн.}} + \text{H}^+$.

Если один из растворов окрашивает индикаторную бумагу в красный цвет, то мы уже выполнили задачу. В этом растворе сульфат или хлорид аммония. Если в воде растворялись все вещества, то в этом растворе сульфат аммония, а в оставшемся – карбонат калия. Если одно из веществ в воде не растворялось, то в растворе, окрасившем индикаторную бумагу в красный цвет, находится хлорид аммония. Если второй раствор окрасил индикаторную бумагу в синий цвет, то в нем карбонат калия, а плохо растворявшееся вещество сульфат кальция. Если второй раствор не окрасил бумагу, то в нем сульфат калия, а не растворявшееся вещество – карбонат кальция.

5а. Если красного окрашивания бумаги не будет, то одна из пробирок должна окрасить бумагу в синий цвет, поскольку содержит карбонат аммония (гидролиз по аниону в растворе этой соли протекает в большей степени, чем гидролиз по катиону). Если в воде у нас растворялись все вещества, то в оставшемся растворе сульфат калия. Если одно из веществ не растворялось, то во втором растворе хлорид калия, а плохо растворявшееся вещество сульфат кальция.

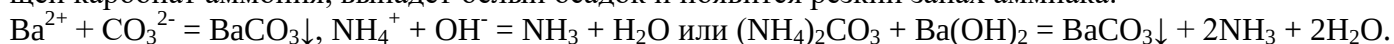
Школьники могут подумать, что в растворе карбоната аммония среда нейтральная, за счет одновременного гидролиза по катиону и аниону. Этот ответ нужно засчитать. В таком случае бумага не окрасилась бы ни в одном из двух растворов, что означает, что одна из двух солей – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а вторая – хлорид или сульфат калия, в зависимости от результата эксперимента 2 (третья, соответственно, сульфат или хлорид кальция). Тогда возможны еще два варианта полного решения задачи.

5б. В принципе, карбонат аммония и в твердом виде имеет сильный запах аммиака за счет разложения, заметного уже при комнатной температуре:

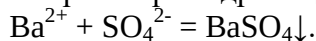


Это позволяет отличить карбонат аммония от оставшейся калиевой соли по запаху твердой соли или раствора. Если в воде у нас растворялись все вещества, то в оставшемся растворе сульфат калия. Если одно из веществ не растворялось, то во втором растворе хлорид калия, а плохо растворявшееся вещество сульфат кальция.

5в. Поскольку предыдущий ответ для школьника тоже не очевиден, карбонат аммония от калиевой соли (сульфата или хлорида) можно отличить следующим образом. Отольем понемногу каждого из двух растворов в разные пробирки и добавим к ним раствор гидроксида бария. В пробирке, содержащей карбонат аммония, выпадет белый осадок и появится резкий запах аммиака:



Если все вещества были растворимы, то во второй пробирке сульфат калия и при добавлении в нее раствора гидроксида бария выпадет белый осадок сульфата бария:



Если одно из исходных веществ было плохо растворимо, то это был сульфат кальция, а во второй пробирке находится раствор хлорида калия, при добавлении к которому раствора гидроксида бария ничего не произойдет.

Система оценивания:

1. За маркировку пробирок 2 б.	2 б.
2. За использование воды в определении 1 б., за верный вывод о солях кальция, основанный на растворимости 4 б.	1+4 = 5 б.
3. За использование процедуры попарного смешивания растворов 2 б., за уравнения реакций по 1 б. за однозначную идентификацию хлорида кальция 1 б.	2+1×2+1 = 5 б.
4. За использование индикаторной бумаги 2 б., за уравнения реакций гидролиза по 1 б., за вывод о решении задачи (установление всех солей) при наличии красной окраски индикаторной бумаги 2 б.	2+1×2+2 = 6 б.
5а. За вывод о решении задачи (установление всех солей) на этом этапе в случае, если одна бумага окрашена в синий цвет, а другая не окрашена 6 б.	6 б.
5б. За отличие карбоната аммония по запаху 1 б., уравнение реакции 2 б., решение задачи на этом этапе (установление всех солей) 3 б.	1+2+3 = 6 б.
5в. За использование гидроксида бария 1 б., уравнения реакций по 1 б. (суммарная реакция засчитывается за 2 б.), за решение задачи на этом этапе (установление всех солей) 2 б.	1+1×3+2 = 6 б.
Примечание: Баллы за выполнения 5-го шага разными путями (5а, 5б, 5в) не суммируются, засчитываются уравнения реакций в ионной и молекулярной форме, но за любое количество уравнений в молекулярной форме, описываемых одним уравнением в сокращенной ионной форме, выставляется 1 б. Если школьник предложил другой план, то он может получить 2 б. за маркировку пробирок, по 1 б. за уравнения реакций (не более 7), по 1 б. за каждое однозначно установленное вещество (их 9 вариантов) и далее в соответствии с разбалловкой до 6 б. за использование воды, процедуры смешивания растворов, индикаторной бумаги и раствора гидроксида бария. Если реактивы используются не совсем рационально (например, добавляются ко всем трем веществам вместо двух) или эта процедура сопровождается не строгим выводом, то за нее выставляется частичный балл.	
Всего	24 балла

Задание 3. (авторы В.А. Емельянов, Д.Г. Трофимов).

1. По Лавуазье, эти два пути - синтез и разложение. Современные химики говорят – синтез и анализ. Простых веществ – жидкостей всего 2: ртуть и бром. В принципе, из условия задачи понятно, что **X** – это именно ртуть (все-таки бром не реагирует с компонентами воздуха). Попробуем подтвердить нашу догадку расчетом. Определим молярную массу вещества **Y**: $39,9/M_Y = 12,6/22,4$, откуда $M_Y = 70,9$, что соответствует единственному простому газообразному веществу – хлору. Максимальное содержание брома в его хлоридах – 69,27 % (в BrCl), поэтому бром не подходит. Посмотрим, что получается для хлоридов ртути HgCl_n , массовое содержание которой в них вычисляется по формуле $100 \cdot 200,5 / (200,5 + 35,45n)$. Решив эти два уравнения, получим $n=2$ для **A** и $n=1$ для **B**. То есть **X**=Hg, **A**= HgCl_2 (сулема), **B**= HgCl (точнее, Hg_2Cl_2 – каломель). Получить **A** и **B** в чистом виде можно, например, следующим образом: $\text{Hg} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{70-120^\circ\text{C}} \text{HgCl}_2$; $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} \xrightarrow{250-300^\circ\text{C}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (или реакцией обмена в водном растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$). Оба соединения – сильнейшие яды, поэтому современная медицина их не использует.

2. При длительном нагревании ртути в замкнутом объеме воздуха она окисляется в оксид ртути(II) красного цвета: $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HgO}_{\text{красн.}}$ (вещество **C**). Из 40,00 унций ртути при 100 % выходе должно было получиться $(40,00/200,5) \cdot 216,5 = 43,19$ унций оксида. При накаливании в маленькой реторте оксид разложился на простые вещества $2\text{HgO}_{\text{красн.}} \xrightarrow{450-500^\circ\text{C}} 2\text{Hg}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$, причем и ртуть при этой температуре (ее $t_{\text{кип}} = 357^\circ\text{C}$) сразу получается в газообразном виде, поэтому и она испарилась, а в реторте ничего не осталось.

3. Ртуть имеет довольно высокое давление паров при комнатной температуре, поэтому испаряется с заметной скоростью уже при обычных условиях. При длительном пребывании в помещении, в котором концентрация паров ртути превышает ее предельно допустимую концентрацию ($0,01 \text{ мг/м}^3$!), поражается центральная нервная система. Первыми признаками являются повышенная утомляемость, общая слабость, апатия, головные боли, головокружение. Затем может развиваться дрожание пальцев рук, век, губ – так называемый «ртутный тремор», наблюдается изменение вкусовых ощущений (металлический привкус), слезотечение, изменение цвета мочи и диарея. Довольно инертная по отношению к обычным окислителям, с такими веществами, как сера и хлорное железо, ртуть реагирует с заметной скоростью уже при комнатной температуре: $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$; $2\text{Hg} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{FeCl}_2$.

4. Уравнения реакций: $\text{Hg} + 4\text{HNO}_{3\text{ конц.}} \rightarrow 2\text{NO}_2\uparrow (\text{D}) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{E}) + 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HgO}_{\text{жёлт.}}\downarrow (\text{F}) + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HgO}_{\text{жёлт.}} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{HgO}_{\text{красн.}}$;

$6\text{Hg}_{\text{изб.}} + 8\text{HNO}_{3\text{ разб.}} \rightarrow 2\text{NO}\uparrow (\text{G}) + 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{H}) + 4\text{H}_2\text{O}$;

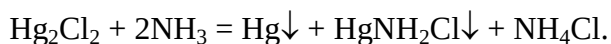
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{HgO}_{\text{жёлт.}}\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

5. Установим в основании Миллона соотношение $\text{Hg} : \text{N} = 85,7/200,5 : 2,99/14 = 0,427 : 0,214 = 2 : 1$. Действительно, весьма необычно. Посчитаем его молярную массу: $14/0,0299 = 2 \cdot 200,5/0,857 = 468$. За вычетом масс двух атомов ртути, азота и двух молекул воды остается $468 - 2 \cdot 200,5 - 14 - 36 = 17$ г/моль, что как раз совпадает с массой OH (нам ведь как раз нужно основание, да и два атома ртути дают заряд +4, а азот –3). Т.е. формула дигидрата основания Миллона $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тогда формула гидрата его хлорида $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В белом неплавком преципитате соотношение $\text{Hg} : \text{N} = 79,6/200,5 : 5,56/14 = 0,397 : 0,397 = 1 : 1$, в белом плавком $\text{Hg} : \text{N} = 65,6/200,5 : 9,17/14 = 0,327 : 0,655 = 1 : 2$. Молярная масса неплавкого $200,5/0,796 = 14/0,0556 = 252$ г/моль, плавкого $200,5/0,656 = 2 \cdot 14/0,0917 = 305,5$. Если вычесть массы ртути и азота, в первом остается $252 - 200,5 - 14 = 37,5$ г/моль, что отвечает массе хлора и двух атомов водорода, во втором – $305,5 - 200,5 - 28 = 77$, т.е. масса 2 атомов хлора и 6 атомов водорода (по три на атом азота). Итак, формула неплавкого белого преципитата HgNH_2Cl , плавкого $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

Уравнения реакций: $2\text{HgO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow$; $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{HgNH}_2\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$;

$2\text{HgCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3_{\text{ж.}} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\downarrow$.

Почернение хлорида ртути(II) в аммиачной среде очень напоминает реакцию со щелочью и тоже связано с образованием металлической ртути в результате диспропорционирования. Второй продукт тот же, что и в реакции **A** с раствором аммиака при комнатной температуре:

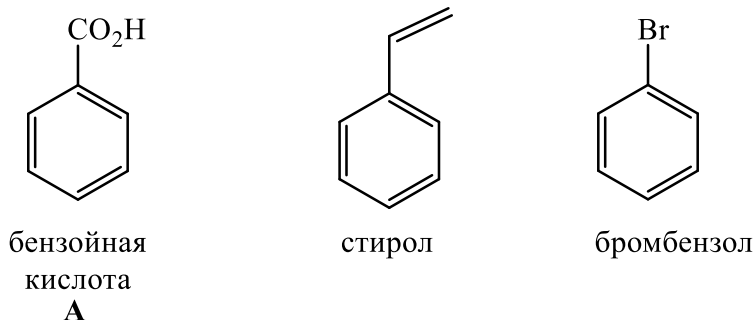


Система оценивания:

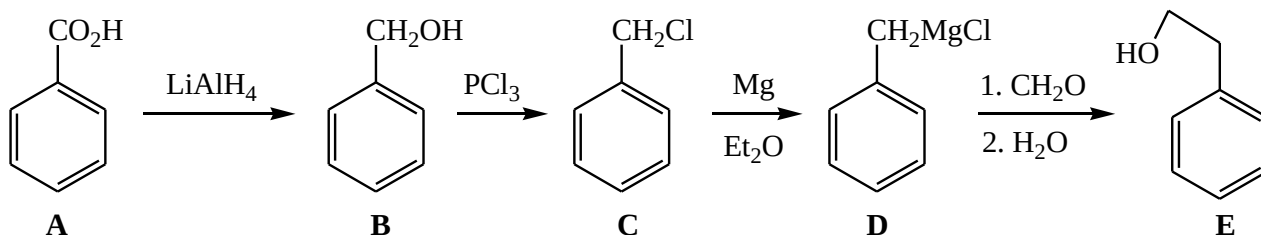
1. Два пути по 0,5 б., вещества X , Y , A и B по 1 б., способы получения A и B по 1 б. (без условий по 0,5 б.), исторические названия по 0,5 б., яды 1 б.	$0,5 \times 2 + 1 \times 4 + 1 \times 2 + 0,5 \times 2 + 1 = 9 \text{ б.}$
2. Вещество C 1 б., его масса 2 б., уравнения реакций по 1 б., испарение ртути 1 б.	$1 + 2 + 1 \times 2 + 1 = 6 \text{ б.}$
3. Высокое давление паров 0,5 б, ЦНС 0,5 б, любые 3 верных признака по 0,5 б, уравнения реакций по 1 б.	$0,5 + 0,5 + 3 \times 0,5 + 1 \times 2 = 4,5 \text{ б.}$
4. Формулы веществ D-H по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$0,5 \times 5 + 1 \times 5 = 7,5 \text{ б.}$
5. Формулы веществ по 1 б, уравнения реакций по 1 б.	$1 \times 4 + 1 \times 5 = 9 \text{ б.}$
Примечание: Если формулы веществ, содержащих Hg^{+1} , не удвоены, то и за вещества, и за уравнения реакций выставляется половина баллов.	
Всего	36 баллов

Задание 4. (автор В.Н. Конев).

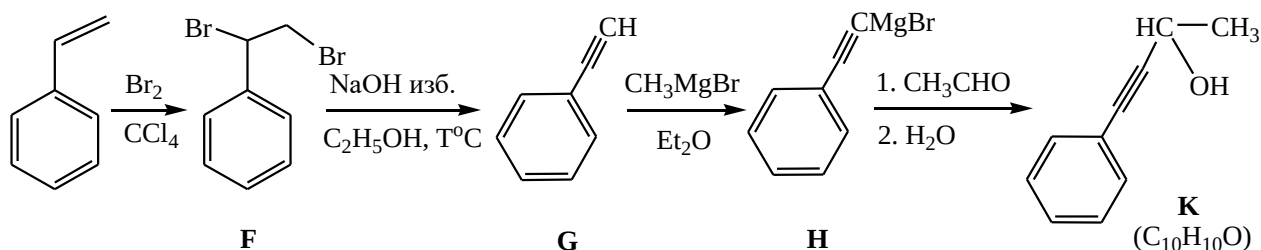
1. Структурные формулы бензойной кислоты, стирола и бромбензола:



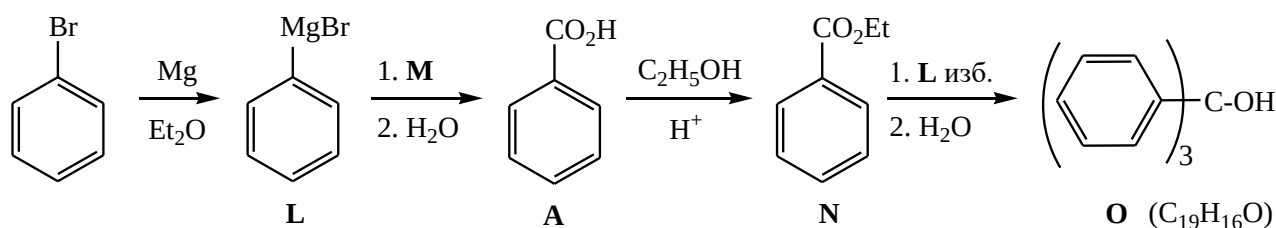
2. Алюмогидрид лития является очень сильным восстановителем, давая при действии на бензойную кислоту **A** бензиловый спирт **B**. При обработке спиртов трихлоридом фосфора происходит нуклеофильное замещение, при этом из бензинового спирта **B** образуется хлористый бензил **C**. Веществом **D** является бензилмагнийхлорид, который образуется из бензилхлорида **C** и магния в сухом диэтиловом эфире. Далее реактив Гриньяра **D** присоединяется к формальдегиду, давая 2-фенилэтанол **E** после разложения алкоголята магния водой.



При действии брома на стирол в таком неполярном растворителе, как тетрахлорметан, происходит электрофильное присоединение брома по кратной связи с образованием дибромпроизводного **F**. Следующая стадия является реакцией элиминирования. Гидроксид натрия в этаноле при нагревании является очень сильным основанием и способствует исчерпывающему отщеплению 2-х моль HBr от **F**, при этом получается фенилацетилен **G**. В следующей реакции проявляются основные свойства реактива Гриньяра, поскольку терминальные алкины являются C-H кислотами. Образовавшийся реактив Гриньяра **H** атакует электрон-дефицитный атом углерода альдегидной группы этанала, образуя спирт **K**.



Ароматические галогенпроизводные реагируют с магнием, так из фенилбромида получается фенилмагниибромид **L**. Далее из реактива Гриньяра необходимо получить бензойную кислоту **A**. Этого можно достичь, добавив к фенилмагниибромиду **L** углекислоту $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ - **M**. При кислотнокатализируемом взаимодействии бензойной кислоты **A** с этанолом образуется этилбензоат **N** (реакция этерификации). При действии на него 1 моля фенилмагниибромид **L** вначале образуется дифенилкетон, действие еще одного моля реактива Гриньяра приводит к образованию тритилкарбинола **O**.



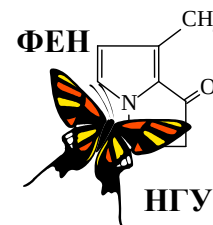
3. Уравнение гидролиза: $\text{CH}_3\text{MgBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$.

$n(\text{CH}_4) = 0.0112(\text{л})/22.4(\text{л/моль}) = 0,0005 \text{ моль} = n(\text{CH}_3\text{MgBr})$.

$C(\text{CH}_3\text{MgBr}) = 0,0005\text{моль}/0,010 \text{ л} = 0,05 \text{ моль/л}$.

Система оценивания:

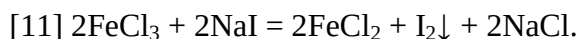
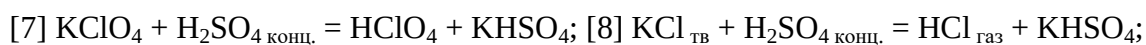
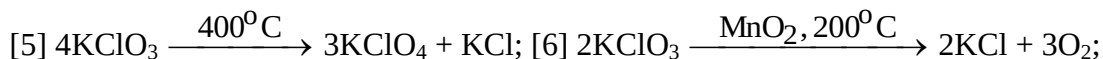
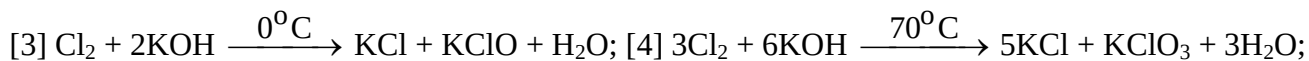
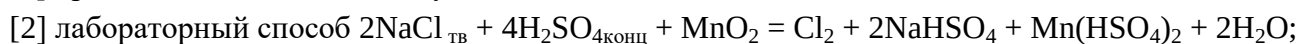
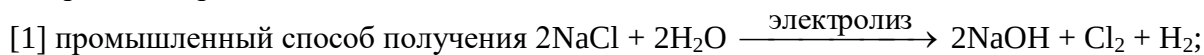
1. Структурные формулы бензойной кислоты, стирола и бромбензола по 1 б.	$1 \times 3 = 3 \text{ б.}$
2. Структурные формулы соединений В-О по 1,5 б.	$1,5 \times 12 = 18 \text{ б.}$
3. Уравнение гидролиза 1 б., расчет концентрации 2 б.	$1 + 2 = 3 \text{ б.}$
Всего	24 балла

**Задание 1.** (авторы А.С. Чубаров, В.А. Емельянов)

1. (1) – седьмой или семнадцатой (принимаются оба ответа), (2) – галогенов, (3) – два, (4) – фтор, (5) – хлор, (6) – бром, (7) – йод, (8) – соль поваренную (принимаются любые ответы, в явном виде указывающие на эту соль). Автор дал стихотворению название «Гроза металлов. Галогены». Засчитывается любое имеющее к группе галогенов название.

2. **A** – NaCl (хлорид натрия), **B** – Cl₂ (хлор), **C** – KClO (гипохлорит калия), **D** – KClO₃ (хлорат калия), **E** – HClO₄ (хлорная кислота), **F** – KClO₄ (перхлорат калия), **G** – KCl (хлорид калия), **J** – HCl (хлороводород или соляная кислота), **K** – FeCl₃ (хлорид железа (III)), **L** – NH₄Cl (хлорид аммония).

3. Уравнения реакций:



4. Элементы фтор и хлор образуют три бинарных соединения ClF, ClF₃, ClF₅.

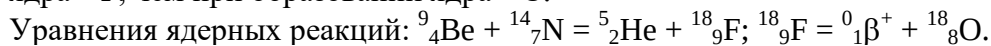
При взаимодействии межгалогидных соединений с водой происходит их полный гидролиз с образованием смеси кислот, как правило, содержащих элементы-галогены в той же степени окисления. При взаимодействии со щелочами образуются соответствующие соли:



5. AgF – не осадок, AgCl – белый, AgBr – светло-желтый, AgI – желтый. Эти осадки обычно называют «творожистыми».

6. Пусть мольная доля изотопа ⁷⁹Br равна x, тогда получим выражение $79x + 81(1-x) = 79,9$, откуда $x = 0,55$, тогда в природе содержится 55 мольн. % изотопа ⁷⁹Br и 45 % ⁸¹Br. (Если взять более точные массы изотопов, то значения составят: 51 % ⁷⁹Br и 49 % ⁸¹Br). Массовые доли $55 \cdot 79 / 79,9 = 54,4$ % и $45 \cdot 81 / 79,9 = 45,6$ %.

7. Проанализируем атомные массы фтора, хлора, брома и иода, приведенные в Периодической системе. Видим, что атомная масса фтора очень близка к целому числу, в то время как у остальных элементов эта величина от целого числа отличается заметно. Отсюда делаем вывод о том, что из перечисленных элементов в виде одного природного изотопа может существовать только фтор. Значит, его атомная масса совпадает с массой изотопа ¹⁹F в а.е.м. То, что эта величина оказалась меньше массового числа, объясняется несколько большим дефектом массы в расчете на один нуклон при образовании ядра ¹⁹F, чем при образовании ядра ¹²C.



8. Процедура подготовки и само сканирование пациента заняли $(90+20)/60 = 1,833$ ч, что практически совпадает со временем полураспада изотопа. Следовательно, после сканирования этого пациента в его организме осталось около половины от введенного ему изотопа (то есть 50 % препарата уже распалось).

Система оценивания:

1. Определение «чисел» и название стихотворения по 0,5 б.	$0,5 \times 9 = 4,5$ б.
2. Формулы веществ A-L по 0,5 б., названия по 0,5 б.	$(0,5 + 0,5) \times 10 = 10$ б.
3. Уравнения реакций [1-11] по 0,5 б.	$0,5 \times 11 = 5,5$ б.
4. Формулы веществ по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$0,5 \times 3 + 1 \times 3 = 4,5$ б.

5. Цвета осадков и его отсутствие по 0,5 б., форма 0,5 б.	0,5×5 = 2,5 б.
6. Молярные и массовые доли каждого изотопа брома по 0,5 б.	0,5×4 = 2 б.
7. Фтор 1 б., дефект массы 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1+1+1×2 = 4 б.
8. Осталось около половины изотопа 2 б.	2 б.
Всего	35 баллов

Задание 2. (автор В.А. Емельянов).

1. Формулы веществ: K_2SO_4 , K_2CO_3 , KCl , $CaSO_4$, $CaCO_3$, $CaCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl , H_2O . $Ba(OH)_2$, HCl .

2.1. Вначале подпишем каждую из пробирок цифрами или буквами, чтобы не перепутать их в процессе анализа и однозначно привязать результаты проведенных исследований к каждой конкретной пробирке. Необходимость этой процедуры диктуется и правилами техники безопасности.

2.2. Затем попробуем растворить понемногу каждой соли в воде. Если все три соли растворяются хорошо, то одна из них $CaCl_2$. Если одна из них не растворяется или растворяется плохо (увидеть разницу практически нереально), то это сульфат или карбонат кальция.

2.3. Возьмем в отдельную пробирку немного не растворявшейся полностью соли и добавим к ней раствор соляной кислоты. Растворение соли и выделение газа укажут нам на карбонат кальция:

$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$. Отсутствие этих признаков укажет на то, что эта соль – сульфат кальция. Эту пробирку и твердую соль больше не используем.

2.4. Если все три соли хорошо растворяются, сделаем следующую процедуру. Смешав в отдельных пробирках часть растворов попарно, легко узнаем, где именно находится $CaCl_2$, поскольку только этот раствор будет образовывать осадки с каждым из двух остальных:

$CaCl_2 + K_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2KCl$, $CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$ ($Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$);

$CaCl_2 + K_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2KCl$, $CaCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2NH_4Cl$ ($Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4\downarrow$);

(ответ «помутнение» считается правильным, но на этом этапе отличить карбонат от сульфата опять же нереально).

Итак, если у нас был хлорид кальция, то мы его тоже определили, и этот раствор и пробирку с солью тоже больше не используем в своих экспериментах.

2.5. Отольем понемногу каждого из двух растворов, не содержащих кальций, в разные пробирки и добавим к ним раствор гидроксида бария.

2.5а. Если все вещества были хорошо растворимы в воде, то в обеих пробирках выпадут осадки карбоната и сульфата бария, но в одной пробирке (содержащей аммонийную соль), появится резкий запах аммиака:

$K_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + 2KOH$, $(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + 2NH_3\text{ водн.} + 2H_2O$;

$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + 2KOH$; $(NH_4)_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + 2NH_3\text{ водн.} + 2H_2O$.

Или в ионном виде: $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$, $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$, $NH_4^+ + OH^- = NH_3\text{ водн.} + H_2O$.

По запаху аммиака мы различаем калиевую и аммонийную соли, а карбонат от сульфата отличим по шипению и выделяющемуся газу при добавлении к небольшим количествам **одной** из двух исходных солей или ее раствору порции соляной кислоты:

$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + CO_2\uparrow + H_2O$; $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$

($CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$). Если газ выделяется, то это карбонат, если нет, то сульфат, а карбонат оказался в другой пробирке.

Все вещества определены.

2.5б. Если одно из исходных веществ было плохо растворимо, то мы уже знаем, был ли там карбонат или сульфат кальция. В этом случае осадок выпадет только в одной из двух пробирок, в той, которая содержит второй из этих анионов. Сульфат это или карбонат, мы определяем методом исключения, соляная кислота нам уже не нужна. Если пробирка с осадком пахнет аммиаком, то в исходном растворе была соль аммония (карбонат или сульфат, в зависимости от результата эксперимента 2.3). Если аммиаком пахнет пробирка, в которой не выпал осадок, значит, в ней был раствор хлорида аммония, а во второй пробирке – соль калия (карбонат или сульфат, в зависимости от результата эксперимента 2.3): $2NH_4Cl + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + 2NH_3\text{ водн.} + 2H_2O$ ($NH_4^+ + OH^- = NH_3\text{ водн.} + H_2O$).

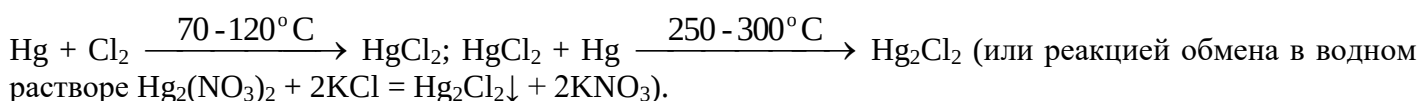
Все вещества определены.

Система оценивания:

1. Формулы веществ по 0,5 б.	0,5×12 = 6 б.
2.1. За маркировку пробирок 2 б.	2 б.
2.2. За использование воды в определении 2 б., за верный вывод о солях кальция, основанный на растворимости 3 б.	2+3 = 5 б.
2.3. За использование соляной кислоты в определении малорастворимой соли кальция 2 б., за идентификацию сульфата и карбоната кальция по 1 б., за уравнение реакции 1 балл	2+1×2+1 = 5 б.
2.4. За использование процедуры попарного смешивания растворов 2 б., за уравнения реакций по 0,5 б. (в ионном виде по 1 б.) за однозначную идентификацию хлорида кальция 1 б.	2+0,5×4+1 = 5 б.
2.5. За использование гидроксида бария 1 б., уравнения реакций по 0,5 б. (кроме уравнения реакции гидроксида бария с карбонатом аммония, которое засчитывается за 1 б.), за использование соляной кислоты, чтобы отличить растворимый карбонат от сульфата 2 б., за решение задачи в случае, если все соли растворимы 2 б., за решение задачи в случае, если одна соль была нерастворима 2 б.	1+0,5×6+1 = 5 б. 2+2+2 = 6 б.
Примечание: Засчитываются уравнения реакций в ионной и молекулярной форме, причем за уравнение реакции в сокращенной ионной форме, выставляется 1 балл (но учитывается оно 1 раз). Если школьник предложил другой план, то за пункты 2.2-2.5 он может получить следующие баллы: за уравнения реакций (не более 8), по 1 б. за каждое однозначно установленное вещество (их 9 вариантов) и далее в соответствии с разбалловкой до 9 б. за использование воды, соляной кислоты, процедуры смешивания растворов и раствора гидроксида бария. Если реактивы используются не совсем рационально (например, добавляются ко всем трем веществам вместо двух или одного) или эта процедура сопровождается не строгим выводом, то за нее выставляется частичный балл.	
Всего	34 балла

Задание 3. (авторы В.А. Емельянов, Д.Г. Трофимов).

1. По Лавуазье, эти два пути - синтез и разложение. Современные химики говорят – синтез и анализ. Простых веществ – жидкостей всего 2: ртуть и бром. В принципе, из условия задачи понятно, что **X** – это именно ртуть (все-таки бром не реагирует с компонентами воздуха). Попробуем подтвердить нашу догадку расчетом. Определим молярную массу вещества **Y**: $39,9/M_Y = 12,6/22,4$, откуда $M_Y = 70,9$, что соответствует единственному простому газообразному веществу – хлору. Максимальное содержание брома в его хлоридах – 69,27 % (в BrCl), поэтому бром не подходит. Посмотрим, что получается для хлоридов ртути HgCl_n , массовое содержание которой в них вычисляется по формуле $100 \cdot 200,5 / (200,5 + 35,45n)$. Решив эти два уравнения, получим $n=2$ для **A** и $n=1$ для **B**. То есть **X**=Hg, **A**= HgCl_2 (сулема), **B**= HgCl . Поскольку плотность паров вещества **B** по воздуху составляет 16,28, следовательно, его молекулярная масса составляет $16,28 \cdot 29 = 472,1$, что соответствует удвоенной молекулярной массе HgCl . Отсюда следует, что **B**= Hg_2Cl_2 – каломель. Получить **A** и **B** в чистом виде можно, например, следующим образом:



Оба соединения – сильнейшие яды, поэтому современная медицина их не использует.

2. При длительном нагревании ртути в замкнутом объеме воздуха она окисляется в оксид ртути(II) красного цвета: $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HgO}_{\text{красн.}}$ (вещество **C**). Из 40,00 унций ртути при 100 % выходе должно было получиться $(40,00/200,5) \cdot 216,5 = 43,19$ унций оксида. При накаливании в маленькой реторте оксид разложился на простые вещества $2\text{HgO}_{\text{красн.}} \xrightarrow{450-500^\circ \text{C}} 2\text{Hg}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$, причем и ртуть при

этой температуре (ее $t_{\text{кип}} = 357^{\circ}\text{C}$) сразу получается в газообразном виде, поэтому и она испарилась, а в реторте ничего не осталось.

3. Ртуть имеет довольно высокое давление паров при комнатной температуре, поэтому испаряется с заметной скоростью уже при обычных условиях. При длительном пребывании в помещении, в котором концентрация паров ртути превышает ее предельно допустимую концентрацию ($0,01 \text{ мг/м}^3$!), поражается центральная нервная система. Первыми признаками являются повышенная утомляемость, общая слабость, апатия, головные боли, головокружение. Затем может развиваться дрожание пальцев рук, век, губ – так называемый «ртутный тремор», наблюдается изменение вкусовых ощущений (металлический привкус), слезотечение, изменение цвета мочи и диарея. Довольно инертная по отношению к обычным окислителям, с такими веществами, как сера и хлорное железо, ртуть реагирует с заметной скоростью уже при комнатной температуре: $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$; $2\text{Hg} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{FeCl}_2$.

4. Уравнения реакций: $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3_{\text{конц.}} \rightarrow 2\text{NO}_2\uparrow (\text{D}) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{E}) + 2\text{H}_2\text{O}$;

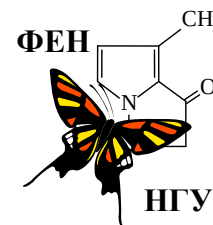
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HgO}_{\text{жёлт.}\downarrow} (\text{F}) + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HgO}_{\text{жёлт.}} \xrightarrow{t, ^{\circ}\text{C}} \text{HgO}_{\text{красн.}}$;

$6\text{Hg}_{\text{изб.}} + 8\text{HNO}_3_{\text{разб.}} \rightarrow 2\text{NO}\uparrow (\text{G}) + 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{H}) + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$;

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{HgO}_{\text{жёлт.}\downarrow} + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания:

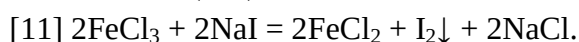
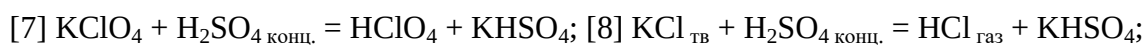
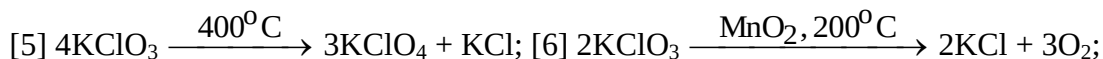
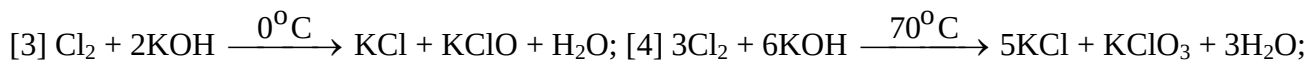
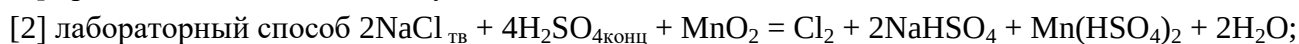
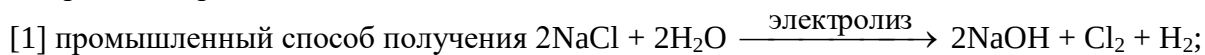
1. Два пути по 0,5 б., вещества X, Y, A и B по 1 б., способы получения A и B по 1 б. (без условий по 0,5 б.), исторические названия по 0,5 б., яды 1 б.	$0,5 \times 2 + 1 \times 4 + 1 \times 2 + 0,5 \times 2 + 1 = 9 \text{ б.}$
2. Вещество C 1 б., его масса 2 б., уравнения реакций по 1 б., испарение ртути 1 б.	$1 + 2 + 1 \times 2 + 1 = 6 \text{ б.}$
3. Высокое давление паров 1 б., ЦНС 0,5 б., любые 3 верных признака по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$1 + 0,5 + 3 \times 0,5 + 1 \times 2 = 5 \text{ б.}$
4. Формулы веществ D-H по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	$1 \times 5 + 1 \times 6 = 11 \text{ б.}$
Примечание: Если формулы веществ, содержащих Hg^{+1} , не удвоены, то и вещества, и уравнения реакций засчитываются полностью.	
Всего	31 балл

**Задание 1.** (авторы А.С. Чубаров, В.А. Емельянов)

1. (1) – седьмой или семнадцатой (принимаются оба ответа), (2) – галогенов, (3) – два, (4) – фтор, (5) – хлор, (6) – бром, (7) – йод, (8) – соль поваренную (принимаются любые ответы, в явном виде указывающие на эту соль). Автор дал стихотворению название «Гроза металлов. Галогены». Засчитывается любое имеющее к группе галогенов название.

2. **A** – NaCl (хлорид натрия), **B** – Cl₂ (хлор), **C** – KClO (гипохлорит калия), **D** – KClO₃ (хлорат калия), **E** – HClO₄ (хлорная кислота), **F** – KClO₄ (перхлорат калия), **G** – KCl (хлорид калия), **J** – HCl (хлороводород или соляная кислота), **K** – FeCl₃ (хлорид железа (III)), **L** – NH₄Cl (хлорид аммония).

3. Уравнения реакций:



4. Элементы фтор и йод образуют четыре бинарных соединения IF, IF₃, IF₅ и IF₇.

5. HF + AgNO₃ – не идет; HCl + AgNO₃ = HNO₃ + AgCl↓ – белый; HBr + AgNO₃ = HNO₃ + AgBr↓ – светло-желтый; HI + AgNO₃ = HNO₃ + AgI↓ – желтый. Эти осадки обычно называют «творожистыми».

6. Пусть мольная доля изотопа ⁷⁹Br равна x, тогда получим выражение 79x + 81(1-x) = 79,9, откуда x = 0,55, тогда в природе содержится 55 мольн. % изотопа ⁷⁹Br и 45 % ⁸¹Br. (Если взять более точные массы изотопов, то значения составят: 51 % ⁷⁹Br и 49 % ⁸¹Br). Массовые доли $55 \cdot 79 / 79,9 = 54,4\%$ и $45 \cdot 81 / 79,9 = 45,6\%$.

7. Проанализируем атомные массы фтора, хлора, брома и иода, приведенные в Периодической системе. Видим, что атомная масса фтора очень близка к целому числу, в то время как у остальных элементов эта величина от целого числа отличается заметно. Отсюда делаем вывод о том, что из перечисленных элементов в виде одного природного изотопа может существовать только фтор. Значит, его атомная масса совпадает с массой изотопа ¹⁹F в а.е.м. То, что эта величина оказалась меньше массового числа, объясняется несколько большим дефектом массы в расчете на один нуклон при образовании ядра ¹⁹F, чем при образовании ядра ¹²C.

8. Процедура подготовки и само сканирование пациента заняли (90+20)/60 = 1,833 ч, что практически совпадает со временем полураспада изотопа. Следовательно, после сканирования этого пациента в его организме осталось около половины от введенного ему изотопа (то есть 50 % препарата уже распалось).

Система оценивания:

1. Определение «чисел» и название стихотворения по 0,5 б.	0,5×9 = 4,5 б.
2. Формулы веществ A-L по 0,5 б., названия по 0,5 б.	(0,5+0,5)×10 = 10 б.
3. Уравнения реакций [1-11] по 0,5 б.	0,5×11 = 5,5 б.
4. Формулы веществ по 0,5 б.	0,5×4 = 2 б.
5. Уравнения реакций и ее отсутствие по 0,5 б., цвета по 0,5 б., форма 0,5 б.	0,5×4+0,5×3+0,5 = 4 б.
6. Мольные и массовые доли каждого изотопа брома по 0,5 б.	0,5×4 = 2 б.
7. Фтор 1 б., дефект массы 1 б.	1+1 = 2 б.

8. Осталось около половины изотопа 2 б.	2 б.
Всего	32 балла

Задание 2. (автор В.А. Емельянов).

1. Формулы веществ: K_2SO_4 , K_2CO_3 , KCl , $CaSO_4$, $CaCO_3$, $CaCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl , H_2O , $Ba(OH)_2$, HCl .

2.1. Вначале подпишем каждую из пробирок цифрами или буквами, чтобы не перепутать их в процессе анализа и однозначно привязать результаты проведенных исследований к каждой конкретной пробирке. Необходимость этой процедуры диктуется и правилами техники безопасности.

2.2. Затем попробуем растворить понемногу каждой соли в воде. Если все три соли растворяются хорошо, то одна из них $CaCl_2$. Если одна из них не растворяется или растворяется плохо (увидеть разницу практически нереально), то это сульфат или карбонат кальция.

2.3. Возьмем в отдельную пробирку немного не растворявшейся полностью соли и добавим к ней раствор соляной кислоты. Растворение соли и выделение газа укажут нам на карбонат кальция:

$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$. Отсутствие этих признаков укажет на то, что эта соль – сульфат кальция. Эту пробирку и твердую соль больше не используем.

2.4. Если все три соли хорошо растворяются, сделаем следующую процедуру. Смешав в отдельных пробирках часть растворов попарно, легко узнаем, где именно находится $CaCl_2$, поскольку только этот раствор будет образовывать осадки с каждым из двух остальных:

$CaCl_2 + K_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2KCl$, $CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$ ($Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$);

$CaCl_2 + K_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2KCl$, $CaCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2NH_4Cl$ ($Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4\downarrow$);

(ответ «помутнение» считается правильным, но на этом этапе отличить карбонат от сульфата опять же нереально).

Итак, если у нас был хлорид кальция, то мы его тоже определили, и этот раствор и пробирку с солью тоже больше не используем в своих экспериментах.

2.5. Отольем понемногу каждого из двух растворов, не содержащих кальция, в разные пробирки и добавим к ним раствор гидроксида бария.

2.5а. Если все вещества были хорошо растворимы в воде, то в обеих пробирках выпадут осадки карбоната и сульфата бария, но в одной пробирке (содержащей аммонийную соль), появится резкий запах аммиака:

$K_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + 2KOH$, $(NH_4)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + 2NH_3\text{ водн.} + 2H_2O$;

$K_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + 2KOH$; $(NH_4)_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + 2NH_3\text{ водн.} + 2H_2O$.

Или в ионном виде: $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$, $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$, $NH_4^+ + OH^- = NH_3\text{ водн.} + H_2O$.

По запаху аммиака мы различаем калиевую и аммонийную соли, а карбонат от сульфата отличим по шипению и выделяющемуся газу при добавлении к небольшим количествам **одной** из двух исходных солей или ее раствору порции соляной кислоты:

$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + CO_2\uparrow + H_2O$; $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$

($CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$). Если газ выделяется, то это карбонат, если нет, то сульфат, а карбонат оказался в другой пробирке.

Все вещества определены.

2.5б. Если одно из исходных веществ было плохо растворимо, то мы уже знаем, был ли там карбонат или сульфат кальция. В этом случае осадок выпадет только в одной из двух пробирок, в той, которая содержит второй из этих анионов. Сульфат это или карбонат, мы определяем методом исключения, соляная кислота нам уже не нужна. Если пробирка с осадком пахнет аммиаком, то в исходном растворе была соль аммония (карбонат или сульфат, в зависимости от результата эксперимента 2.3). Если аммиаком пахнет пробирка, в которой не выпал осадок, значит, в ней был раствор хлорида аммония, а во второй пробирке – соль калия (карбонат или сульфат, в зависимости от результата эксперимента 2.3): $2NH_4Cl + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + 2NH_3\text{ водн.} + 2H_2O$ ($NH_4^+ + OH^- = NH_3\text{ водн.} + H_2O$).

Все вещества определены.

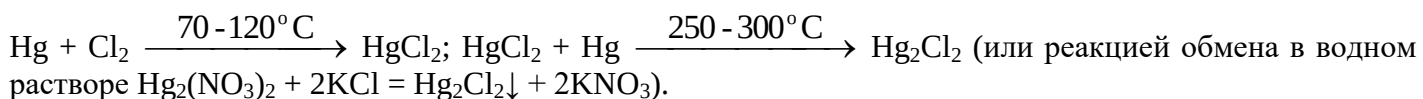
Система оценивания:

1. Формулы веществ по 0,5 б.	0,5×12 = 6 б.
------------------------------	---------------

2.1. За маркировку пробирок 2 б.	2 б.
2.2. За использование воды в определении 2 б., за верный вывод о солях кальция, основанный на растворимости 3 б.	2+3 = 5 б.
2.3. За использование соляной кислоты в определении малорастворимой соли кальция 2 б., за идентификацию сульфата и карбоната кальция по 1 б., за уравнение реакции 1 балл	2+1×2+1 = 5 б.
2.4. За использование процедуры попарного смешивания растворов 2 б., за уравнения реакций по 0,5 б. (в ионном виде по 1 б.) за однозначную идентификацию хлорида кальция 1 б.	2+0,5×4+1 = 5 б.
2.5. За использование гидроксида бария 1 б., уравнения реакций по 0,5 б. (кроме уравнения реакции гидроксида бария с карбонатом аммония, которое засчитывается за 1 б.), за использование соляной кислоты, чтобы отличить растворимый карбонат от сульфата 2 б., за решение задачи в случае, если все соли растворимы 2 б., за решение задачи в случае, если одна соль была нерастворима 2 б.	1+0,5×6+1 = 5 б. 2+2+2 = 6 б.
Примечание: Засчитываются уравнения реакций в ионной и молекулярной форме, причем за уравнение реакции в сокращенной ионной форме, выставляется 1 балл (но учитывается оно 1 раз). Если школьник предложил другой план, то за пункты 2.2-2.5 он может получить следующие баллы: за уравнения реакций (не более 8), по 1 б. за каждое однозначно установленное вещество (их 9 вариантов) и далее в соответствии с разбалловкой до 9 б. за использование воды, соляной кислоты, процедуры смешивания растворов и раствора гидроксида бария. Если реактивы используются не совсем рационально (например, добавляются ко всем трем веществам вместо двух или одного) или эта процедура сопровождается не строгим выводом, то за нее выставляется частичный балл.	
Всего	34 балла

Задание 3. (авторы В.А. Емельянов, Д.Г. Трофимов).

1. По Лавуазье, эти два пути - синтез и разложение. Современные химики говорят – синтез и анализ. Простых веществ – жидкостей всего 2: ртуть и бром. В принципе, из условия задачи понятно, что **X** – это именно ртуть (все-таки бром не реагирует с компонентами воздуха). Попробуем подтвердить нашу догадку расчетом. Определим молярную массу вещества **Y**: $39,9/M_Y = 12,6/22,4$, откуда $M_Y = 70,9$, что соответствует единственному простому газообразному веществу – хлору. Максимальное содержание брома в его хлоридах – 69,27 % (в BrCl), поэтому бром не подходит. Посмотрим, что получается для хлоридов ртути HgCl_n , массовое содержание которой в них вычисляется по формуле $100 \cdot 200,5 / (200,5 + 35,45n)$. Решив эти два уравнения, получим $n=2$ для **A** и $n=1$ для **B**. То есть **X**=Hg, **A**= HgCl_2 (сулема), **B**= HgCl . Поскольку плотность паров вещества **B** по воздуху составляет 16,28, следовательно, его молекулярная масса составляет $16,28 \cdot 29 = 472,1$, что соответствует удвоенной молекулярной массе HgCl . Отсюда следует, что **B**= Hg_2Cl_2 – каломель. Получить **A** и **B** в чистом виде можно, например, следующим образом:



Оба соединения – сильнейшие яды, поэтому современная медицина их не использует.

2. При длительном нагревании ртути в замкнутом объеме воздуха она окисляется в оксид ртути(II) красного цвета: $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HgO}_{\text{красн.}}$ (вещество **C**). Из 40,00 унций ртути при 100 % выходе должно было получиться $(40,00/200,5) \cdot 216,5 = 43,19$ унции оксида. При накаливании в маленькой реторте оксид разложился на простые вещества $2\text{HgO}_{\text{красн.}} \xrightarrow{450-500^\circ\text{C}} 2\text{Hg}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$, причем и ртуть при этой температуре (ее $t_{\text{кип}} = 357^\circ\text{C}$) сразу получается в газообразном виде, поэтому и она испарилась, а в реторте ничего не осталось.

3. Ртуть имеет довольно высокое давление паров при комнатной температуре, поэтому испаряется с заметной скоростью уже при обычных условиях. При длительном пребывании в помещении, в котором концентрация паров ртути превышает ее предельно допустимую концентрацию (0,01 мг/м³!), поражается центральная нервная система. Первыми признаками являются повышенная утомляемость, общая слабость, апатия, головные боли, головокружение. Затем может развиваться дрожание пальцев рук, век, губ – так называемый «ртутный тремор», наблюдается изменение вкусовых ощущений (металлический привкус), слезотечение, изменение цвета мочи и диарея. Довольно инертная по отношению к обычным окислителям, с такими веществами, как сера и хлорное железо, ртуть реагирует с заметной скоростью уже при комнатной температуре: $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$; $2\text{Hg} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{FeCl}_2$.

4. Уравнения реакций: $\text{Hg} + 4\text{HNO}_3_{\text{конц.}} \rightarrow 2\text{NO}_2\uparrow (\text{D}) + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{E}) + 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HgO}_{\text{жёлт.}}\downarrow (\text{F}) + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HgO}_{\text{жёлт.}} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{HgO}_{\text{красн.}}$;

$6\text{Hg}_{\text{изб.}} + 8\text{HNO}_3_{\text{разб.}} \rightarrow 2\text{NO}\uparrow (\text{G}) + 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{H}) + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$;

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{HgO}_{\text{жёлт.}}\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания:

1. Два пути по 0,5 б., вещества X, Y, A и B по 1 б., способы получения A и B по 1 б. (без условий по 0,5 б.), исторические названия по 0,5 б., яды 1 б.	$0,5 \times 2 + 1 \times 4 + 1 \times 2 + 0,5 \times 2 + 1 = 9 \text{ б.}$
2. Вещество C 1 б., его масса 2 б., уравнения реакций по 1 б., испарение ртути 1 б.	$1 + 2 + 1 \times 2 + 1 = 6 \text{ б.}$
3. Высокое давление паров 1 б., ЦНС 0,5 б., любые 3 верных признака по 0,5 б., уравнения реакций по 1 б.	$1 + 0,5 + 3 \times 0,5 + 1 \times 2 = 5 \text{ б.}$
4. Формулы веществ D-H по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	$1 \times 5 + 1 \times 6 = 11 \text{ б.}$
Примечание: Если формулы веществ, содержащих Hg^{+1} , не удвоены, то и вещества, и уравнения реакций засчитываются полностью.	
Всего	31 балл