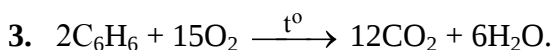
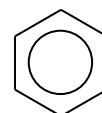
**Задание 1. «Новогодняя химия» (авторы Ямалетдинов Р.Д., Ильин М.А.).**

1. Фридрих Август Кекуле достаточно долгое время бился над структурной формулой бензола. Легенда гласит, что однажды, пока он спал перед камином, ему во сне явилась змея, которая укусила себя за хвост – это и помогло ученому представить шестичленную циклическую структурную формулу бензола.

2. В молекуле бензола все шесть атомов углерода находятся в одной плоскости. В ней нет истинно одинарных или двойных связей, вместо них в молекуле бензола имеется единая π -система. Согласно современным представлениям об электронной природе связей в бензоле его молекулу принято изображать в виде шестиугольника с вписанной окружностью, подчеркивая тем самым отсутствие фиксированных двойных связей и наличие единого электронного облака, охватывающего все шесть атомов углерода цикла.



4. Вероятно, Вальдемар ошибочно решил, что в молекуле бензола имеются истинно двойные и одинарные связи. Тогда он так же мог ошибиться при расчете теплоты сгорания любого соединения, где есть сопряжение орбиталей. Самый простой пример такого соединения – бутadiен-1,3.

5. Энергия, выделившаяся или поглощенная в результате протекания химической реакции, – это разность сумм энергий связей во всех продуктах реакции и сумм энергий связей в реагентах (при этом должны быть учтены все стехиометрические коэффициенты):

$$Q_{\text{реакции}} = \sum Q_{\text{связей в продуктах}} - \sum Q_{\text{связей в реагентах}}$$

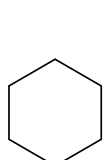
Для уравнения сгорания 1 моль бензола в кислороде имеем:

$$Q_{\text{реакции}} = 6 \cdot 2 \cdot E_{\text{C=O}} + 3 \cdot 2 \cdot E_{\text{O-H}} - 7,5 \cdot E_{\text{O=O}} - 6 \cdot E_{\text{C-H}} - 6 \cdot E_{\text{C=C}} = 3170 \text{ кДж/моль},$$

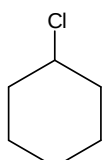
где $E_{\text{C=C}}$ – энергия углерод-углеродных связей в молекуле бензола.

$$\begin{aligned} 6 \cdot E_{\text{C=C}} &= 6 \cdot 2 \cdot E_{\text{C=O}} + 3 \cdot 2 \cdot E_{\text{O-H}} - 7,5 \cdot E_{\text{O=O}} - 6 \cdot E_{\text{C-H}} - 3170 = \\ &= 12 \cdot 801 + 6 \cdot 499 - 7,5 \cdot 498 - 6 \cdot 457 - 3170 = 9612 + 2994 - 3735 - 2742 - 3170 = 2959. \end{aligned}$$

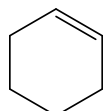
Тогда энергия одной связи $\text{C} \equiv \text{C}$ будет равна $E_{\text{C=C}} = 2959 / 6 = 493 \text{ кДж/моль}$.

6. Структурные формулы соединений 1–10:

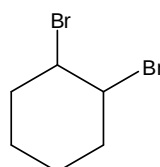
1



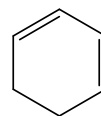
2



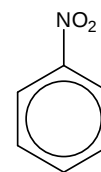
3



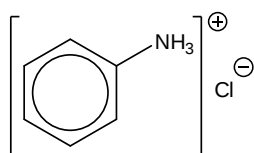
4



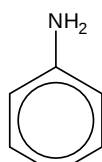
5



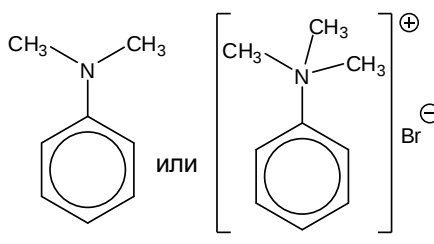
6



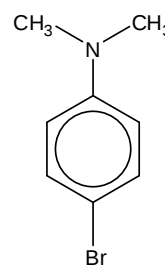
7



8

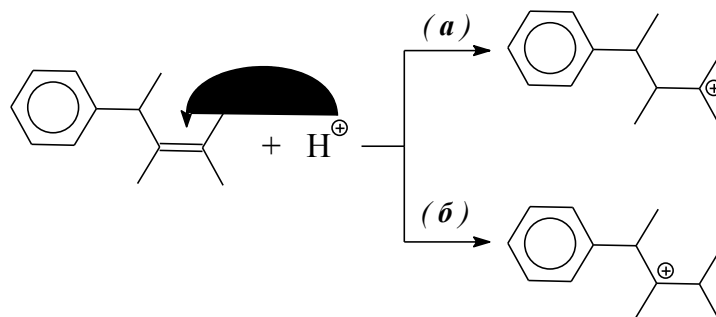


9

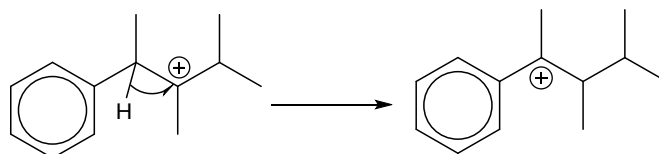


10

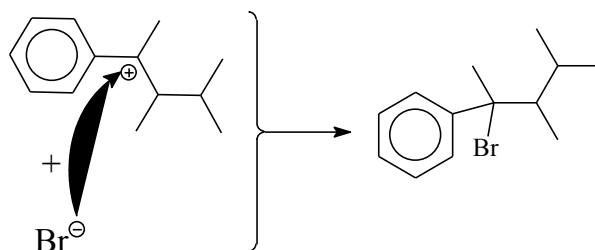
7. Упомянутая реакция – электрофильное присоединение по двойной связи в алкене, которая должна протекать через образование наиболее устойчивого карбокатиона. На первой стадии (присоединение частицы H^+) образуются третичные карбокатионы (a) и (б).



Заметим, что в случае карбокатиона (б) за счет так называемого "гидридного сдвига" (перемещение атома водорода (в виде гидрид-иона) при соседнем атоме углерода к карбокатионному центру) образуется более стабильный карбокатион бензильного типа:



Таким образом, структурная формула образующегося продукта выглядит следующим образом:

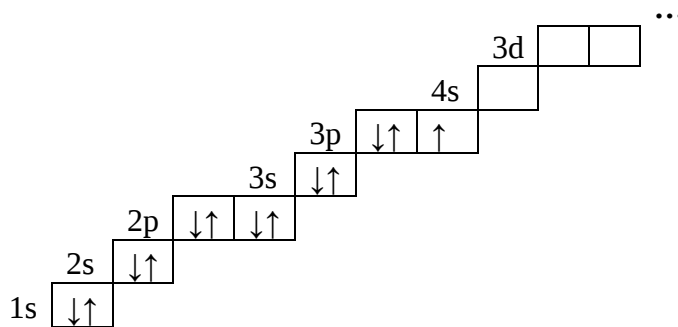


Система оценивания:

1. Пояснения о том, как змея помогла Кекуле	1 балл
2. Выбор более корректной структурной формулы бензола (с объяснением)	2 балла
(без объяснения 1 балл)	
3. Уравнение реакции сгорания бензола	1 балл
4. Пример углеводорода с сопряженной связью и пояснения	2 балла
(без пояснения 1 балл)	
5. Расчет $E_{C=C}$	9 баллов
(за арифметические ошибки -2 балла)	
6. Структурные формулы соединений 1–10	1 б. $\times 10 = 10$ баллов
7. Структурная формула образующегося продукта	1 балл
Механизм реакции	4 балла
(если рассмотрены только третичные карбокатионы a и б, но нет указания на протекание гидридного сдвига, ставится 2 балла и не ставится балл за структурную формулу продукта)	
Всего	30 баллов

Задание 2. «Двумерный мир» (авторы Никитин С.В., Емельянов В.А.).

1. Из-за отсутствия орбитального квантового числа l в двумерном мире на каждом уровне n возможно существование одной s -орбитали ($m=0$) и только двух орбиталей типа p - ($n>1$), d - ($n>2$), и т.д., так как магнитное число m может принимать только два значения противоположных знаков ($\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). В соответствии с этим будет наблюдаться следующее заполнение квантовых ячеек электронами:



Тогда элемент **Д** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Следовательно, элемент может проявлять валентность I (правда, реализовываться она должна крайне редко, как у группы IIIA в обычной ПС).

Значительно чаще будет проявляться валентность III – при переходе электрона с $2s$ - на $2p$ -подуровень, что требует весьма незначительных затрат энергии.

Элемент **Е** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 2. Тогда возможные валентности: II, III (при образовании связи по донорно-акцепторному механизму).

Электронная конфигурация элемента **Ж** $1s^2 2s^2 2p^3$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Тогда возможные валентности: I, II (при образовании связи по д/а механизму, но это будет такая же редкость, как для обычных галогенов).

Электронная конфигурация элемента **З** $1s^2 2s^2 2p^4$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 0. Следующий по энергии подуровень находится на 3 уровне, поэтому элемент **З** не будет образовывать соединений (как неон), т.е. валентные возможности отсутствуют (0).

2. Наиболее устойчивую двухатомную молекулу с двойной связью $E=E$ будет образовывать элемент **Е**, являясь, таким образом, аналогом обычного азота. Основой органической химии в трехмерном мире служит углерод. А в двумерном мире для этой цели лучше всего подходит элемент **Д**, поскольку его внешний электронный уровень заполнен ровно наполовину, как и в случае обычного атома углерода.

В трехмерном мире максимальный потенциал ионизации (энергия, необходимая для удаления электрона от свободного атома на бесконечность) у гелия, имеющего наименьший атомный радиус и заряд ядра +2. Соответственно, в двумерном мире максимальный потенциал ионизации будет иметь элемент **Б**. Максимальное сродство к электрону (энергия, выделяющаяся в процессе присоединения электрона к свободному атому) в трехмерном мире имеют хлор и фтор, обладающие максимальным эффективным зарядом ядра при незаполненных внешних электронных оболочках. У фтора эта величина оказалась чуть меньше, что объясняется большим эффектом межэлектронного отталкивания. Соответственно, в двумерном мире максимальное сродство к электрону будут иметь элементы **Ж** и **Н**, но у какого из этих элементов оно окажется больше, предсказать непросто.

3. Исходя из электронного строения атомов двухмерного мира и предполагаемых валентностей (см. п. 1), запишем уравнения реакций:

а) $A_2 + Ж_2 = 2АЖ$; б) $2К + E_2 = 2KE$; в) $П + О \neq$ не реагируют; г) $2Л + 3АН = 2ЛН_3 + 3A_2$; д) $H_2 + PCH_2 = PH_2 + CH_2$; е) $2A_2 + E_2 = 2A_2E$; ж) $2C + АН = 2CH_3 + 3A_2$; з) $Ф + 2АН = ФН_2 + A_2$.

4. Обычное правило октета – устойчивым состоянием атома p -элемента в химическом соединении будет такое, в котором наблюдается полное заполнение валентного уровня (2 s -электрона и 6 p -электронов – в сумме 8; атом приобретает конфигурацию соответствующего инертного газа). Аналогичное правило для d -элементов называется «правило 18 электронов» (2 s -электрона, 6 p -электронов,

10 d-электронов – в сумме 18). В двумерном случае эти правила необходимо заменить правилом секстета (6 электронов = 2 + 4) и правилом 10 (2 + 4 + 4) электронов.

5. Электронная конфигурация внешнего уровня атома элемента **Ц** $4s^2 4p^2 4d^0$. В основном состоянии он проявляет валентность II, в возбужденном IV ($4s^1 4p^2 4d^1$). Соответственно, между собой элементы **Ц** и **Ж** могут образовывать соединения **ЦЖ₂** и **ЦЖ₄**.

Гибридизация **Ц** в **ЦЖ₂** – sp^2 , строение – уголковая молекула, угол $\sim 120^\circ$. Гибридизация **Ц** в **ЦЖ₄** – $sp^2 d$, строение – квадрат, углы по 90 и 180° .

Электронная конфигурация внешнего уровня атома элемента **Ч** $4s^2 4p^3 4d^0$. В основном состоянии он проявляет валентность I, в возбужденных III ($4s^2 4p^2 4d^1$) и V ($4s^1 4p^2 4d^2$). Соответственно, между собой элементы **Ч** и **Ж** могут образовывать соединения **ЧЖ**, **ЧЖ₃** и **ЧЖ₅**.

Молекула **ЧЖ** – линейная, других вариантов быть не может. Гибридизация **Ч** в **ЧЖ₃** – $sp^2 d$, строение – Т-образная молекула, углы ~ 90 и 180° . Гибридизация **Ч** в **ЧЖ₅** – $sp^2 d^2$, строение – правильный пятиугольник, углы по 72° .

6. Электронная конфигурация атома элемента **С** $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4 3d^1 4s^2$, иона **С³⁺** $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4 3d^0 4s^0$. Этот ион будет принимать электронные пары от лигандов на 3d, 4s и 4p-орбитали (аналогично иону **Sc³⁺**). Соответственно, для него будет характерно координационное число 5 (по крайней мере, в случае лигандов небольшого размера).

Электронная конфигурация атома элемента **Ф** $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4 3d^4 4s^2$, иона **Ф²⁺** $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4 3d^4 4s^0$. Этот ион, как правило, будет принимать электронные пары от лигандов на 4s и 4p-орбитали (аналогично иону **Zn²⁺**). Соответственно, для него будет характерно координационное число 3.

Система оценивания:

1. Полные электронные конфигурации элементов Д , Е , Ж и З по 0,5 б, схемы квантовых ячеек по 0,5 б, валентные возможности по 1 б (если не все, то 0,5 б, если есть лишние, то 0 б)	0,5б*4 = 2 б; 0,5б*4 = 2 б; 1б*4 = 4 б;
2. Элементы Е , Д , Б и Н (или Ж) по 1 б	1б*4 = 4 б;
3. Уравнения реакций по 1 б	1б*8 = 8 б;
4. Формулировки правил по 1 б	1б*4 = 4 б;
5. Формулы соединений по 0,5 б, строение частиц с углами по 0,5 б	0,5б*10 = 5 б;
6. Электронные конфигурации ионов по 1 б, координац. числа по 1 б	1б*4 = 4 б;
Всего	33 балла

Задание 3. «Горящее море» (авторы Губанов А.И., Емельянов В.А.).

1. Уравнения реакций:

а) $2H_2O + O_2 = 2H_2O_2$; б) $H_2O + O_3 = H_2O_2 + O_2$; в) $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$;
г) $H_2O + OF_2 = 2HF + O_2$; д) $6H_2O + 4NF_3 = 12HF + 3O_2 + 2N_2$; е) $2H_2O + N_2F_4 = 4HF + O_2 + N_2$;
ж) $14H_2O + 4IF_7 = 28HF + 7O_2 + 2I_{2(г\text{аз})}$; з) $2H_2O + 4BrF = 4HF + O_2 + 2Br_{2(г\text{аз})}$.

2. $Q_a = 2Q(H_2O_2) - Q(O_2) - 2Q(H_2O) = 2*136,1 - 0 - 2*286 = -299,8$ кДж/моль – эндотермическая;
 $Q_б = 0 + 136,1 - (-142,5) - 286 = -7,4$ кДж/моль – эндотермическая;
 $Q_в = 0 + 4*273,3 - 2*0 - 2*286 = 521,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_г = 0 + 2*273,3 - 25,2 - 286 = 235,4$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_д = 2*0 + 3*0 + 12*273,3 - 4*131,7 - 6*286 = 1036,8$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_е = 0 + 0 + 4*273,3 - 22 - 2*286 = 499,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_ж = 2*(-57,5) + 7*0 + 28*273,3 - 4*229,8 - 14*286 = 2614,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_з = 2*(-29,6) + 0 + 4*273,3 - 4*42,4 - 2*286 = 292,4$ кДж/моль – экзотермическая;

3. В реакции в) на 1 моль пробега реакции, т.е. при взаимодействии 2 моль H_2O ($2*18 = 36$ г) и 2 моль F_2 ($2*38 = 76$ г) выделяется 521,2 кДж тепла. То есть, теплота сгорания 1 г стехиометрической смеси составляет $521,2/(36+76) = 521,2/112 = 4,65$ кДж/г. Поскольку эта цифра больше, чем 1,5 кДж/г, следовательно, в атмосфере фтора море поджечь можно.

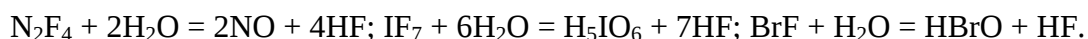
Проведем аналогичные расчеты для остальных экзотермических реакций:

- г) $Q_{1г} = 235,4/(18+54) = 235,4/72 = 3,27$ кДж/г – поджечь можно;
 д) $Q_{1г} = 1036,8/(6*18+4*71) = 1036,8/392 = 2,64$ кДж/г – поджечь можно;
 е) $Q_{1г} = 499,2/(2*18+104) = 499,2/140 = 3,57$ кДж/г – поджечь можно;
 ж) $Q_{1г} = 2614,2/(14*18+4*260) = 2614,2/1292 = 2,02$ кДж/г – поджечь можно;
 з) $Q_{1г} = 292,4/(2*18+4*99) = 292,4/432 = 0,68$ кДж/г – поджечь нельзя.

Таким образом, море будет гореть не только в атмосфере фтора, но и в атмосферах фторидов кислорода, азота и высшего фторида иода. Однако, самое жаркое пламя (выделение наибольшего количества тепла на 1 г смеси) будет все-таки именно в атмосфере фтора (по крайней мере, среди выбранных нами для задачи газообразных веществ).

4. Самые распространенные и известные вещества, применяемые для тушения огня в кислородной атмосфере, – это вода, песок и углекислый газ (в углекислотных или пенных огнетушителях). Все они будут реагировать и с фтором, и с его производными, поэтому нам не подойдут. Наиболее очевидный ответ – нужно порекомендовать крокодилу взять для тушения соответствующие сжиженные фторидные производные – фтороводород, тетрафторсилан (фторид кремния), тетрафторметан, гексафторэтан и другие перфторуглеводороды, а также молотый плавиковый шпат (CaF_2) и др. фториды, соли кремнефтористоводородной кислоты (M_2SiF_6) и т.д.

5. При гидролизе галогенидов неметаллов образуются галогеноводородная кислота и соответствующая степени окисления второго элемента кислородсодержащая кислота (если существует), либо оксид (опять же, если существует). Если ни оксид, ни кислота в этой степени окисления для элемента не существуют, или не устойчивы, то он диспропорционирует на ближайшие устойчивые степени окисления. Уравнения реакций (по условию дан избыток холодной воды):



Система оценивания:

1. Верные коэффициенты в уравнениях реакций по 0,5 б	$0,56*8 = 4$ б;
2. Тепловые эффекты реакций по 1 б	$16*8 = 8$ б;
3. Теплоты сгорания 1 г смеси для реакций в)-з) по 0,5 б,	$0,56*6 = 3$ б;
выводы о том, что в)-ж) гореть будет, з) не будет по 0,5 б,	$0,56*6 = 3$ б;
самое жаркое пламя во фторе 1 б	1 б;
4. Два вещества, подходящих для тушения, по 1 б	$16*2 = 2$ б;
5. Уравнения реакций по 1 б	$16*3 = 3$ б;
Всего	24 балла

Задание 4. «Самый русский элемент» (автор Сырлыбаева Д.Г.).

1. Из описания металла следует, что речь идет о рутении. Можно, однако, выйти на этот элемент и с помощью цифр. Массовая доля фтора в соединении XF_n $\omega_F = 19n/(M_x + 19n) = 0,48469$. Решая это уравнение относительно M_x , получаем $19n = 0,48469(M_x + 19n)$ или $0,48469M_x = 0,51531*19n$, откуда $M_x = 20,2n$. Единственное разумное решение получается при $n = 5$: $M_x = 101$ г/моль, $M = \text{Ru}$.

2. Вещества **A** и **B** получаются в реакции металла с кислородом, следовательно, это оксиды. Для выяснения состава рассмотрим мольное отношение $\text{Ru} : \text{O}$ в их оксидах. Для **A** $\text{Ru} : \text{O} = 75,94/101,1 : 24,06/16 = 0,75 : 1,5 = 1 : 2$, следовательно, **A** – RuO_2 – диоксид рутения (оксид рутения (IV)). Для **B** $\text{Ru} : \text{O} = 61,21/101,1 : 38,79/16 = 0,605 : 2,42 = 1 : 4$, следовательно, **B** – RuO_4 – тетраоксид рутения.

Исходя из способа получения и описанных свойств, **E** – это карбонил рутения. Поскольку его молекула содержит один атом рутения, то, по правилу 18 электронов, **E** – $\text{Ru}(\text{CO})_5$ – пентакарбонил рутения (пентакарбонилрутений).

Соединение **F** образуется при обработке рутения хлором, следовательно, это хлорид. Мольное соотношение $\text{Ru} : \text{Cl} = 48,7/101,1 : 51,3/35,5 = 0,482 : 1,445 = 1 : 3$, следовательно **F** – RuCl_3 – трихлорид рутения (хлорид рутения (III)).

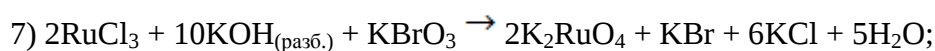
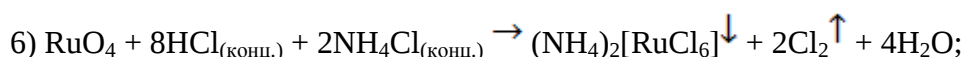
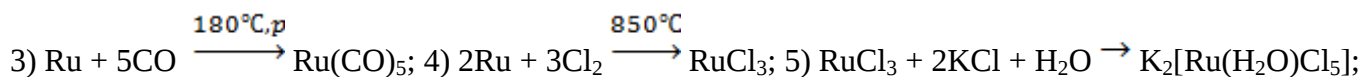
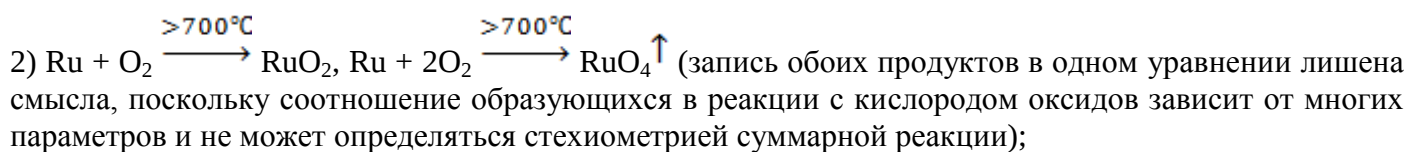
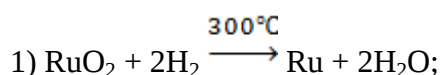
По способу получения **G** – комплексный хлорид рутения(III) и должен иметь состав $\text{K}_n[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}\text{Cl}_{3+n}]$, т. к. координационное число рутения(III) равно 6. Поскольку вещество диссо-

цирует на три иона, следовательно, $n = 2$. То есть, **G** – $K_2[Ru(H_2O)Cl_5]$ – пентахлороакварутенат(III) калия.

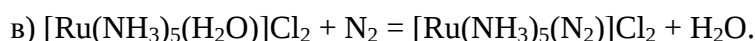
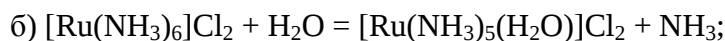
Еще один комплексный хлорид рутения – вещество **D**, образующееся при восстановлении тетраоксида рутения соляной кислотой в концентрированном растворе хлорида аммония. На одну структурную единицу этого соединения приходится $101,1/0,2886 = 350,3$ а.е.м., что практически совпадает с суммой масс 6 атомов хлора, атома рутения и двух ионов аммония: $6 \cdot 35,5 + 101,1 + 2 \cdot 18 = 350,1$. Следовательно, **D** – $(NH_4)_2[RuCl_6]$ – гексахлорорутенат(IV) калия.

Соединение **C** получается при окислении хлорида рутения(III) и при восстановлении тетраоксида рутения в щелочной среде. Из схемы реакции 8 следует, что оно содержит рутений, калий и, по-видимому, кислород. Поскольку его раствор дает осадок в реакции с нитратом бария, это вещество по составу должно быть похоже на сульфат, манганат, феррат (на эту же мысль наталкивает схема реакции 7), следовательно, **C** – K_2RuO_4 – рутенат калия.

3. Уравнения реакций:



4. Молярная масса вещества **H** $101,1/0,3687 = 274,2$, молярное соотношение $Ru : N = 36,87/101,1 : 30,65/14 = 0,365 : 2,19 = 1 : 6$. Учитывая способ получения, можно сделать вывод, что **H** – гексаамминкомплекс рутения. На металл и 6 молекул аммиака приходится $101,1 + 6 \cdot 17 = 203,1$ а.е.м., остается $274,2 - 203,1 = 71,1$ а.е.м., что с хорошей точностью соответствует 2 атомам хлора. Следовательно, **H** – $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ – хлорид гексаамминрутения(II). В кислых растворах это соединение теряет одну молекулу аммиака, которая замещается на молекулу воды. Образующийся хлорид аквапентаамминрутения(II) (вещество **I**) способен в условиях повышенного давления азота присоединять одну молекулу N_2 взамен H_2O , образуя хлорид диазотпентаамминрутения(II) (вещество **J**). Уравнения реакций:



5. Чтобы получилась антипризма, стерическое число центрального атома должно быть равно 8, т.е. он должен быть достаточно большого размера. Примеры таких частиц: $[XeF_8]^{2-}$, $[Ba(H_2O)_8]^{2+}$.

Система оценивания:

1. Определение металла	4 б	4 б;
2. Формулы веществ по 1 б, названия по 1 б		$16 \cdot 14 = 14$ б;
3. Уравнения реакций по 0,5 б		$0,56 \cdot 8 = 4$ б;
4. Формулы веществ по 1 б, названия по 1 б		$16 \cdot 6 = 6$ б;
Уравнения реакций а-в по 0,5 б		$16 \cdot 3 = 3$ б;
5. Два правильных примера по 1 б		$16 \cdot 2 = 2$ б;
Всего		33 балла

Задание 5. «Будьте здоровы!» (авторы Никитин С.В., Ильин М.А.).

1. Соединение А является бинарным, вероятнее всего, представляет собой один из карбидов магния состава MgC_n . Тогда:

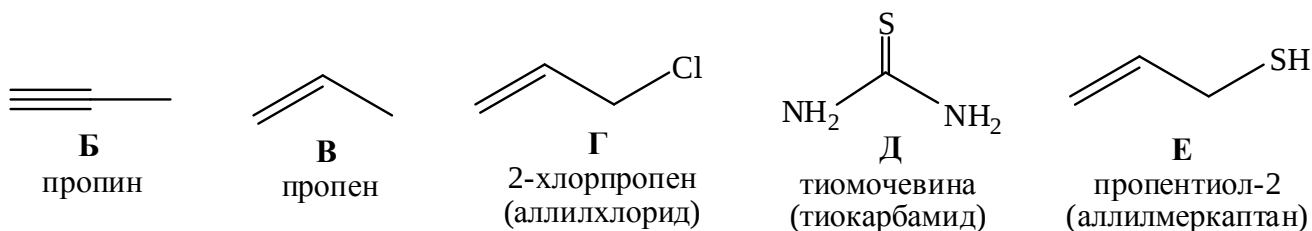
$$\omega(C) = \frac{12,01 \cdot n}{24,31 + 12,01 \cdot n} = 0,4257 \Rightarrow n = 1,5.$$

Удваивая полученное значение, получаем состав карбида Mg_2C_3 .

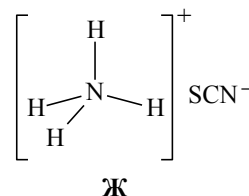
Найдем молекулярную формулу Д.

$$C : H : N : S = \frac{15,78}{12,01} : \frac{5,300}{1,008} : \frac{36,80}{14,01} : \frac{42,12}{32,07} = 1,314 : 5,258 : 2,627 : 1,313 = 1 : 4 : 2 : 1, \text{ т.е. } CH_4N_2S.$$

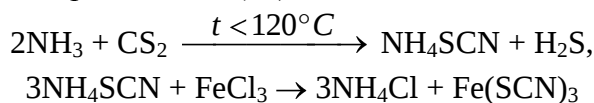
2. Структурные формулы и названия соединений Б–Е:



3. Соединение Ж имеет тот же качественный и количественный состав, т.е. является изомером Д. Поскольку Ж имеет ионное строение, логично предположить, что это соль аммония. Тогда, вычитая из состава CH_4N_2S состав одного катиона NH_4^+ , получаем состав аниона SCN^- . Таким образом, Ж – роданид (тиоцианат) аммония.



Уравнение реакции получения этого соединения, а также реакции его водного раствора с раствором хлорида железа(III):

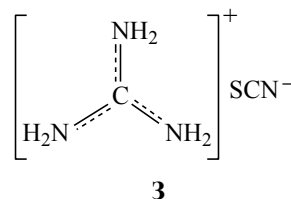
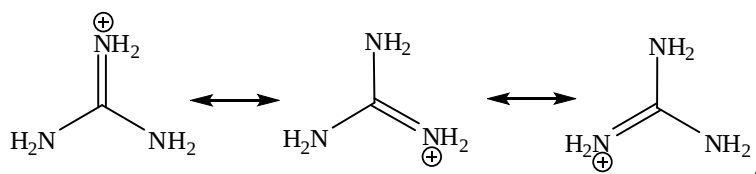


(более корректно: $xNH_4SCN + FeCl_3 + (6-x)H_2O \rightarrow 3NH_4Cl + (NH_4)_{x-3}[Fe(H_2O)_{6-x}(SCN)_x]$).

4. Установим молекулярную формулу З:

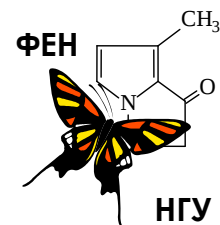
$$C : H : N : S = \frac{20,33}{12,01} : \frac{5,12}{1,008} : \frac{47,42}{14,01} : \frac{27,13}{32,07} = 1,693 : 5,079 : 3,385 : 0,8460 = 2 : 6 : 4 : 1, \text{ т.е. } C_2H_6N_4S.$$

5. З – соль, содержащая роданид-ион и катион гуанидиния $\{C(NH_2)_3\}^+$ – роданид гуанидиния. Повышенная стабильность катиона гуанидиния объясняется резонансной делокализацией положительного заряда между тремя атомами азота:

**Система оценивания:**

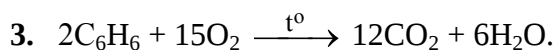
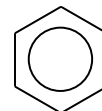
- | | |
|--|---------------------|
| 1. Молекулярные формулы А и Д (с расчетами и рассуждениями)..... | 1 б. × 2 = 2 балла |
| 2. Структурные формулы Б-Е..... | 1 б. × 5 = 5 баллов |
| Названия Б-Е..... | 1 б. × 5 = 5 баллов |
| 3. Структурная формула Ж..... | 1 балл |
| Название Ж..... | 1 балл |
| Уравнения реакций..... | 1 б. × 2 = 2 балла |

4. Молекулярная формула З.....	1 балл
5. Структурная формула З.....	1 балл
Название З.....	1 балл
Устойчивость (резонансные структуры, вносящие основной вклад).....	1 балл
Всего	20 баллов

**Задание 1. «Новогодняя химия» (авторы Ямалетдинов Р.Д., Ильин М.А.).**

1. Фридрих Август Кекуле достаточно долгое время бился над структурной формулой бензола. Легенда гласит, что однажды, пока он спал перед камином, ему во сне явилась змея, которая укусила себя за хвост – это и помогло ученому представить шестичленную циклическую структурную формулу бензола.

2. В молекуле бензола все шесть атомов углерода находятся в одной плоскости. В ней нет истинно одинарных или двойных связей, вместо них в молекуле бензола имеется единая π -система. Согласно современным представлениям об электронной природе связей в бензоле его молекулу принято изображать в виде шестиугольника с вписанной окружностью, подчеркивая тем самым отсутствие фиксированных двойных связей и наличие единого электронного облака, охватывающего все шесть атомов углерода цикла.



4. Вероятно, Вальдемар ошибочно решил, что в молекуле бензола имеются истинно двойные и одинарные связи. Тогда он так же мог ошибиться при расчете теплоты сгорания любого соединения, где есть сопряжение орбиталей. Самый простой пример такого соединения – бутadiен-1,3.

5. Энергия, выделившаяся или поглощенная в результате протекания химической реакции, – это разность сумм энергий связей во всех продуктах реакции и сумм энергий связей в реагентах (при этом должны быть учтены все стехиометрические коэффициенты):

$$Q_{\text{реакции}} = \sum Q_{\text{связей в продуктах}} - \sum Q_{\text{связей в реагентах}}$$

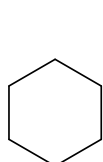
Для уравнения сгорания 1 моль бензола в кислороде имеем:

$$Q_{\text{реакции}} = 6 \cdot 2 \cdot E_{\text{C=O}} + 3 \cdot 2 \cdot E_{\text{O-H}} - 7,5 \cdot E_{\text{O=O}} - 6 \cdot E_{\text{C-H}} - 6 \cdot E_{\text{C=C}} = 3170 \text{ кДж/моль},$$

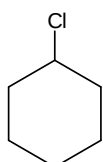
где $E_{\text{C=C}}$ – энергия углерод-углеродных связей в молекуле бензола.

$$\begin{aligned} 6 \cdot E_{\text{C=C}} &= 6 \cdot 2 \cdot E_{\text{C=O}} + 3 \cdot 2 \cdot E_{\text{O-H}} - 7,5 \cdot E_{\text{O=O}} - 6 \cdot E_{\text{C-H}} - 3170 = \\ &= 12 \cdot 801 + 6 \cdot 499 - 7,5 \cdot 498 - 6 \cdot 457 - 3170 = 9612 + 2994 - 3735 - 2742 - 3170 = 2959. \end{aligned}$$

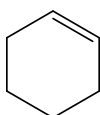
Тогда энергия одной связи $\text{C} \equiv \text{C}$ будет равна $E_{\text{C} \equiv \text{C}} = 2959 / 6 = 493 \text{ кДж/моль}$.

6. Структурные формулы соединений 1–10:

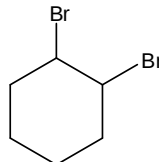
1



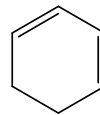
2



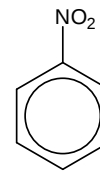
3



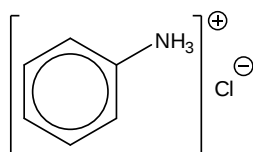
4



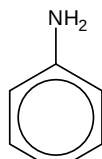
5



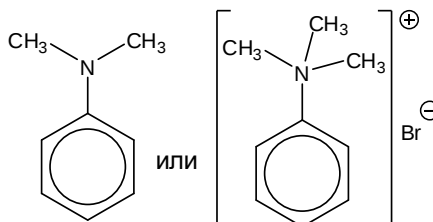
6



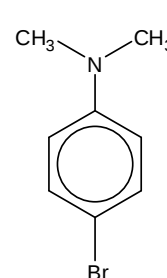
7



8



9



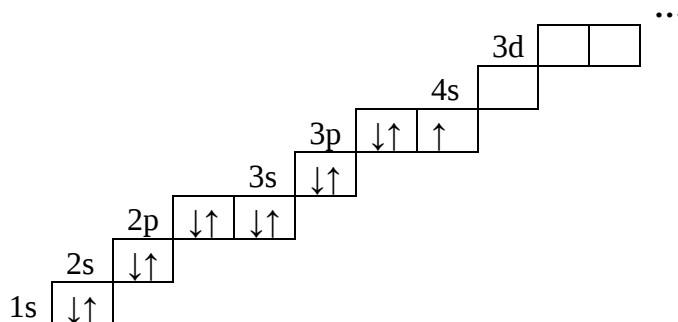
10

Система оценивания:

1. Пояснения о том, как змея помогла Кекуле	1 балл
2. Выбор более корректной структурной формулы бензола (с объяснением)	2 балла
(без объяснения 1 балл)	
3. Уравнение реакции сгорания бензола	1 балл
4. Пример углеводорода с сопряженной связью и пояснения	2 балла
(без пояснения 1 балл)	
5. Расчет $E_{C=C}$	9 баллов
(за арифметические ошибки -2 балла)	
6. Структурные формулы соединений 1–10	1 б. $\times 10 = 10$ баллов
Всего	25 баллов

Задание 2. «Двумерный мир» (авторы Никитин С.В., Емельянов В.А.).

1. Из-за отсутствия орбитального квантового числа l в двумерном мире на каждом уровне n возможно существование одной s -орбитали ($m=0$) и только двух орбиталей типа p - ($n>1$), d - ($n>2$), и т.д., так как магнитное число m может принимать только два значения противоположных знаков ($\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). В соответствии с этим будет наблюдаться следующее заполнение квантовых ячеек электронами:



Тогда элемент **Д** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Следовательно, элемент может проявлять валентность I (правда, реализовываться она должна крайне редко, как у группы IIIA в обычной ПС).

Значительно чаще будет проявляться валентность III – при переходе электрона с $2s$ - на $2p$ -подуровень, что требует весьма незначительных затрат энергии.

Элемент **Е** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 2. Тогда возможные валентности: II, III (при образовании связи по донорно-акцепторному механизму).

Электронная конфигурация элемента **Ж** $1s^2 2s^2 2p^3$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Тогда возможные валентности: I, II (при образовании связи по д/а механизму, но это будет такая же редкость, как для обычных галогенов).

Электронная конфигурация элемента **З** $1s^2 2s^2 2p^4$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 0. Следующий по энергии подуровень находится на 3 уровне, поэтому элемент **З** не будет образовывать соединений (как неон), т.е. валентные возможности отсутствуют (0).

2. Наиболее устойчивую двухатомную молекулу с двойной связью $E=E$ будет образовывать элемент **Е**, являясь, таким образом, аналогом обычного азота. Основой органической химии в трехмерном мире служит углерод. А в двумерном мире для этой цели лучше всего подходит элемент **Д**, поскольку его внешний электронный уровень заполнен ровно наполовину, как и в случае обычного атома углерода.

Наименьший атомный радиус будет иметь элемент с наибольшим зарядом ядра при наименьшем количестве электронных слоев, то есть **Б**. Наибольший атомный радиус будет иметь элемент с наименьшим зарядом ядра при наибольшем количестве электронных слоев, то есть **П**.

3. Исходя из электронного строения атомов двухмерного мира и предполагаемых валентностей (см. п. 1), запишем уравнения реакций:

а) $A_2 + Ж_2 = 2АЖ$; б) $2К + E_2 = 2КЕ$; в) $П + O \neq$ не реагируют; г) $2Л + 3АН = 2ЛН_3 + 3A_2$; д) $H_2 + PC_2 = PH_2 + C_2$; е) $2A_2 + E_2 = 2A_2E$; ж) $2C + АН = 2CH_3 + 3A_2$; з) $Ф + 2АН = ФН_2 + A_2$.

4. Обычное правило октета – устойчивым состоянием атома р-элемента в химическом соединении будет такое, в котором наблюдается полное заполнение валентного уровня (2 s-электрона и 6 р-электронов – в сумме 8; атом приобретает конфигурацию соответствующего инертного газа). Аналогичное правило для d-элементов называется «правило 18 электронов» (2 s-электрона, 6 р-электронов, 10 d-электронов – в сумме 18). В двумерном случае эти правила необходимо заменить правилом секстета (6 электронов = 2 + 4) и правилом 10 (2 + 4 + 4) электронов.

5. Поскольку эффективный заряд ядра у двумерных аналогов заметно меньше, чем у обычных галогенов, сила притяжения внешних электронов к ядру у двумерных аналогов будет меньше, а атомный радиус, соответственно, больше.

Электронная конфигурация внешнего уровня атома элемента Ц $4s^2 4p^2 4d^0$. В основном состоянии он проявляет валентность II, в возбужденном IV ($4s^1 4p^2 4d^1$). Соответственно, между собой элементы Ц и Ж могут образовывать соединения ЦЖ₂ и ЦЖ₄.

Гибридизация Ц в ЦЖ₂ – sp^2 , строение – уголковая молекула, угол $\sim 120^\circ$. Гибридизация Ц в ЦЖ₄ – $sp^2 d$, строение – квадрат, углы по 90 и 180°.

Система оценивания:

1. Полные электронные конфигурации элементов Д, Е, Ж и З по 0,5 б, схемы квантовых ячеек по 0,5 б, валентные возможности по 1 б (если не все, то 0,5 б, если есть лишние, то 0 б)	0,5б*4 = 2 б; 0,5б*4 = 2 б; 1б*4 = 4 б;
2. Элементы Е, Д, П и Б по 1 б	1б*4 = 4 б;
3. Уравнения реакций по 1 б	1б*8 = 8 б;
4. Формулировки правил по 1 б	1б*4 = 4 б;
5. Ответ «у аналогов радиус больше» 1 б, пояснение 1 б, формулы по 1 б Строение частиц с углами по 1 б,	1б*4 = 4 б; 1б*2 = 2 б;
Всего	30 баллов

Задание 3. «Горящее море» (авторы Губанов А.И., Емельянов В.А.).

1. Уравнения реакций:

а) $2H_2O + O_2 = 2H_2O_2$; б) $H_2O + O_3 = H_2O_2 + O_2$; в) $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$;
г) $H_2O + OF_2 = 2HF + O_2$; д) $6H_2O + 4NF_3 = 12HF + 3O_2 + 2N_2$; е) $2H_2O + N_2F_4 = 4HF + O_2 + N_2$;
ж) $14H_2O + 4IF_7 = 28HF + 7O_2 + 2I_{2(газ)}$; з) $2H_2O + 4BrF = 4HF + O_2 + 2Br_{2(газ)}$.

2. $Q_a = 2Q(H_2O_2) - Q(O_2) - 2Q(H_2O) = 2*136,1 - 0 - 2*286 = -299,8$ кДж/моль – эндотермическая;
 $Q_б = 0 + 136,1 - (-142,5) - 286 = -7,4$ кДж/моль – эндотермическая;
 $Q_в = 0 + 4*273,3 - 2*0 - 2*286 = 521,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_г = 0 + 2*273,3 - 25,2 - 286 = 235,4$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_д = 2*0 + 3*0 + 12*273,3 - 4*131,7 - 6*286 = 1036,8$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_е = 0 + 0 + 4*273,3 - 22 - 2*286 = 499,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_ж = 2*(-57,5) + 7*0 + 28*273,3 - 4*229,8 - 14*286 = 2614,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_з = 2*(-29,6) + 0 + 4*273,3 - 4*42,4 - 2*286 = 292,4$ кДж/моль – экзотермическая;

3. В реакции в) на 1 моль пробега реакции, т.е. при взаимодействии 2 моль H_2O ($2*18 = 36$ г) и 2 моль F_2 ($2*38 = 76$ г) выделяется 521,2 кДж тепла. То есть, теплота сгорания 1 г стехиометрической смеси составляет $521,2/(36+76) = 521,2/112 = 4,65$ кДж/г. Поскольку эта цифра больше, чем 1,5 кДж/г, следовательно, в атмосфере фтора море поджечь можно.

Прделаем аналогичные расчеты для остальных экзотермических реакций:

г) $Q_{1г} = 235,4/(18+54) = 235,4/72 = 3,27$ кДж/г – поджечь можно;

д) $Q_{1г} = 1036,8/(6*18+4*71) = 1036,8/392 = 2,64$ кДж/г – поджечь можно;

е) $Q_{1г} = 499,2/(2*18+104) = 499,2/140 = 3,57$ кДж/г – поджечь можно;

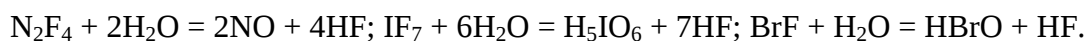
ж) $Q_{1г} = 2614,2/(14 \cdot 18 + 4 \cdot 260) = 2614,2/1292 = 2,02$ кДж/г – поджечь можно;

з) $Q_{1г} = 292,4/(2 \cdot 18 + 4 \cdot 99) = 292,4/432 = 0,68$ кДж/г – поджечь нельзя.

Таким образом, море будет гореть не только в атмосфере фтора, но и в атмосферах фторидов кислорода, азота и высшего фторида иода. Однако, самое жаркое пламя (выделение наибольшего количества тепла на 1 г смеси) будет все-таки именно в атмосфере фтора (по крайней мере, среди выбранных нами для задачи газообразных веществ).

4. Самые распространенные и известные вещества, применяемые для тушения огня в кислородной атмосфере, – это вода, песок и углекислый газ (в углекислотных или пенных огнетушителях). Все они будут реагировать и с фтором, и с его производными, поэтому нам не подойдут. Наиболее очевидный ответ – нужно порекомендовать крокодилу взять для тушения соответствующие сжиженные фторидные производные – фтороводород, тетрафторсилан (фторид кремния), тетрафторметан, гексафторэтан и другие перфторуглеводороды, а также молотый плавиковый шпат (CaF_2) и др. фториды, соли кремнефтористоводородной кислоты (M_2SiF_6) и т.д.

5. При гидролизе галогенидов неметаллов образуются галогеноводородная кислота и соответствующая степени окисления второго элемента кислородсодержащая кислота (если существует), либо оксид (опять же, если существует). Если ни оксид, ни кислота в этой степени окисления для элемента не существуют, или не устойчивы, то он диспропорционирует на ближайшие устойчивые степени окисления. Уравнения реакций (по условию дан избыток холодной воды):



Система оценивания:

1. Верные коэффициенты в уравнениях реакций по 0,5 б	0,56*8 = 4 б;
2. Тепловые эффекты реакций по 1 б	16*8 = 8 б;
3. Теплоты сгорания 1 г смеси для реакций в)-з) по 0,5 б,	0,56*6 = 3 б;
выводы о том, что в)-ж) гореть будет, з) не будет по 0,5 б,	0,56*6 = 3 б;
самое жаркое пламя во фторе 1 б	1 б;
4. Два вещества, подходящих для тушения, по 1 б	16*2 = 2 б;
5. Уравнения реакций по 1 б	16*3 = 3 б;
Всего	24 балла

Задание 4. «Самый русский элемент» (автор Сырлыбаева Д.Г.).

1. Из описания металла следует, что речь идет о рутении. Можно, однако, выйти на этот элемент и с помощью цифр. Массовая доля фтора в соединении XF_n $\omega_F = 19n/(M_x + 19n) = 0,48469$. Решая это уравнение относительно M_x , получаем $19n = 0,48469(M_x + 19n)$ или $0,48469M_x = 0,51531 \cdot 19n$, откуда $M_x = 20,2n$. Единственное разумное решение получается при $n = 5$: $M_x = 101$ г/моль, $M = \text{Ru}$.

2. Вещества **А** и **В** получаются в реакции металла с кислородом, следовательно, это оксиды. Для выяснения состава рассмотрим мольное отношение $\text{Ru} : \text{O}$ в их оксидах. Для **А** $\text{Ru} : \text{O} = 75,94/101,1 : 24,06/16 = 0,75 : 1,5 = 1 : 2$, следовательно, **А** – RuO_2 – диоксид рутения (оксид рутения (IV)). Для **В** $\text{Ru} : \text{O} = 61,21/101,1 : 38,79/16 = 0,605 : 2,42 = 1 : 4$, следовательно, **В** – RuO_4 – тетраоксид рутения.

Исходя из способа получения и описанных свойств, **Е** – это карбонил рутения. Поскольку его молекула содержит один атом рутения, то, по правилу 18 электронов, **Е** – $\text{Ru}(\text{CO})_5$ – пентакарбонил рутения (пентакарбонилрутений).

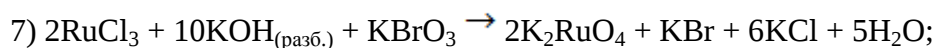
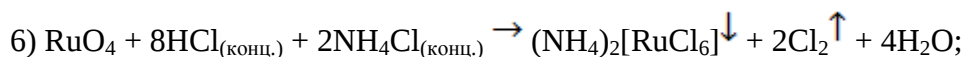
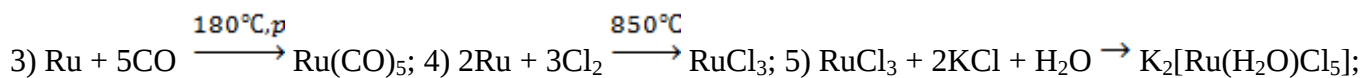
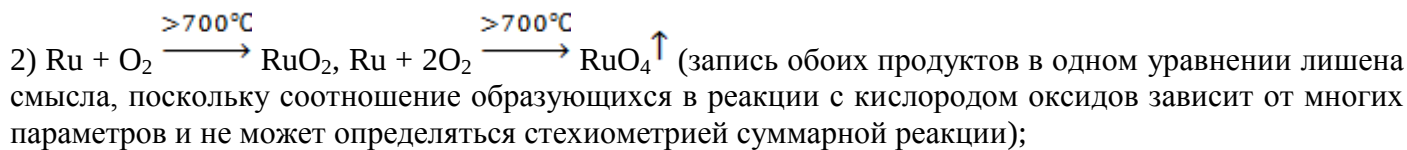
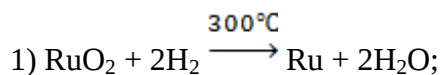
Соединение **Г** образуется при обработке рутения хлором, следовательно, это хлорид. Мольное соотношение $\text{Ru} : \text{Cl} = 48,7/101,1 : 51,3/35,5 = 0,482 : 1,445 = 1 : 3$, следовательно **Г** – RuCl_3 – трихлорид рутения (хлорид рутения (III)).

По способу получения **Г** – комплексный хлорид рутения(III) и должен иметь состав $\text{K}_n[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-n}\text{Cl}_{3+n}]$, т. к. координационное число рутения(III) равно 6. Поскольку вещество диссоциирует на три иона, следовательно, $n = 2$. То есть, **Г** – $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ – пентахлороакварутенат(III) калия.

Еще один комплексный хлорид рутения – вещество **D**, образующееся при восстановлении тетраоксида рутения соляной кислотой в концентрированном растворе хлорида аммония. На одну структурную единицу этого соединения приходится $101,1/0,2886 = 350,3$ а.е.м., что практически совпадает с суммой масс 6 атомов хлора, атома рутения и двух ионов аммония: $6 \cdot 35,5 + 101,1 + 2 \cdot 18 = 350,1$. Следовательно, **D** – $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ – гексахлорорутенат(IV) калия.

Соединение **C** получается при окислении хлорида рутения(III) и при восстановлении тетраоксида рутения в щелочной среде. Из схемы реакции 8 следует, что оно содержит рутений, калий и, по-видимому, кислород. Поскольку его раствор дает осадок в реакции с нитратом бария, это вещество по составу должно быть похоже на сульфат, манганат, феррат (на эту же мысль наталкивает схема реакции 7), следовательно, **C** – K_2RuO_4 – рутенат калия.

3. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Определение металла 4 б

2. Формулы веществ по 1 б, названия по 1 б

3. Уравнения реакций по 0,5 б

Всего

4 б;

$16 \cdot 14 = 14$ б;

$0,5 \cdot 8 = 4$ б;

22 балла

Задание 5. «Будьте здоровы!» (авторы Никитин С.В., Ильин М.А.).

1. Соединение **A** является бинарным, вероятнее всего, представляет собой один из карбидов магния состава MgC_n . Тогда:

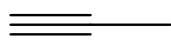
$$\omega(\text{C}) = \frac{12,01 \cdot n}{24,31 + 12,01 \cdot n} = 0,4257 \Rightarrow n = 1,5.$$

Удваивая полученное значение, получаем состав карбида Mg_2C_3 .

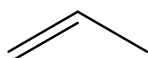
Найдем молекулярную формулу **D**.

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{S} = \frac{15,78}{12,01} : \frac{5,300}{1,008} : \frac{36,80}{14,01} : \frac{42,12}{32,07} = 1,314 : 5,258 : 2,627 : 1,313 = 1 : 4 : 2 : 1, \text{ т.е. } \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.$$

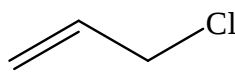
2. Структурные формулы и названия соединений **B–E**:



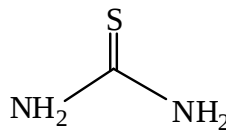
B
пропин



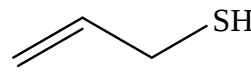
B
пропен



Г
2-хлорпропен
(аллилхлорид)

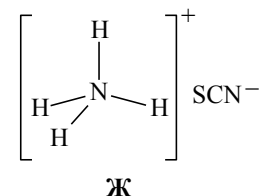


D
тиомочевина
(тиокарбамид)

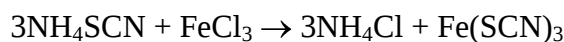
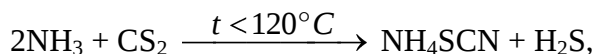


E
пропентиол-2
(аллилмеркаптан)

3. Соединение **Ж** имеет тот же качественный и количественный состав, т.е. является изомером **Д**. Поскольку **Ж** имеет ионное строение, логично предположить, что это соль аммония. Тогда, вычитая из состава $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ состав одного катиона NH_4^+ , получаем состав аниона SCN^- . Таким образом, **Ж** – роданид (тиоцианат) аммония.



Уравнение реакции получения этого соединения, а также реакции его водного раствора с раствором хлорида железа(III):



(более корректно: $x\text{NH}_4\text{SCN} + \text{FeCl}_3 + (6-x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_{x-3}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{SCN})_x]$).

4. Установим молекулярную формулу **З**:

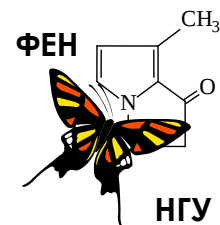
$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{S} = \frac{20,33}{12,01} : \frac{5,12}{1,008} : \frac{47,42}{14,01} : \frac{27,13}{32,07} = 1,693 : 5,079 : 3,385 : 0,8460 = 2 : 6 : 4 : 1, \quad \text{т.е. } \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}.$$

Система оценивания:

1. Молекулярные формулы А и Д (с расчетами и рассуждениями)	2 б. $\times 2 = 4$ балла
2. Структурные формулы Б-Е	1 б. $\times 5 = 5$ баллов
Названия Б-Е	1 б. $\times 5 = 5$ баллов
3. Структурная формула Ж	1 балл
Название Ж	1 балл
Уравнения реакций	1 б. $\times 2 = 2$ балла
4. Молекулярная формула З	1 балл
Всего	19 баллов



51-я Всесибирская открытая олимпиада школьников
Второй отборочный этап 2012-2013 уч. года
Решения заданий по химии
9 класс



Задание 1. «Новогодняя химия» (автор Емельянов В.А.).

1. Максимальное количество химических элементов, которое можно отыскать, – 42:

К ак По Са з У Ва ет Пр ак Ти ка, N As H t Ra d I t Si O nnyj No vogod Ni j F i Nd W ord vyzyvae Tb ol' S Ho j In Te Re s U sh Co l'nikov. P o Mn ogo C hislennym pr Os `Ba Md ayom V Am voz Mo zhnost' B le Sn u T'h imic He Sc oj eh Ru ditsiej i v ehto Mg odu!

Столько же элементов получится, если выбрать Na вместо мышьяка, а также Es вместо рения или олова, либо Sb вместо бария и осмия (осмий есть и в другом месте).

2. Неметаллы: N, As, H, I, Si, O, F, S, Te, P, C, B, He.

Система оценивания:

1. Каждый символ элемента, кроме Nd, по 0,5 б (повторы не учитываются), 0,56*41 = 21,5 б;
за Nd 1 б 1 б;

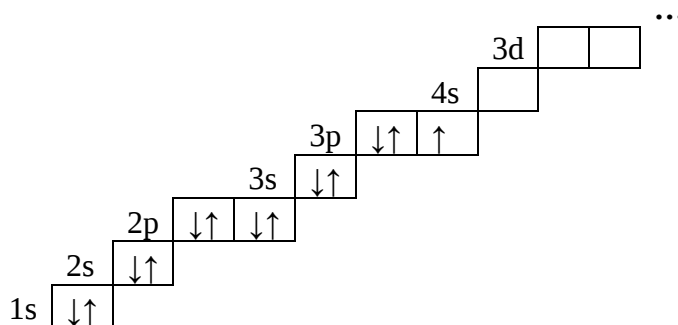
2. Каждый указанный неметалл по 0,5 б (за неверное отнесение минус 0,5 б) 0,56*13 = 6,5 б;

Примечание: Если вместо As выбран Na, то +0,5 б.

Всего **29 баллов**

Задание 2. «Двумерный мир» (авторы Никитин С.В., Емельянов В.А.).

1. Из-за отсутствия орбитального квантового числа l в двумерном мире на каждом уровне n возможно существование одной s -орбитали ($m=0$) и только двух орбиталей типа p - ($n>1$), d - ($n>2$), и т.д., так как магнитное число m может принимать только два значения противоположных знаков ($\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). В соответствии с этим будет наблюдаться следующее заполнение квантовых ячеек электронами:



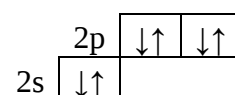
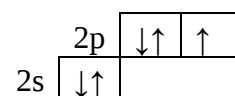
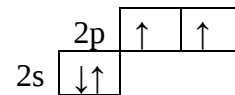
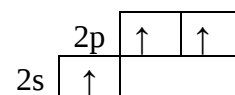
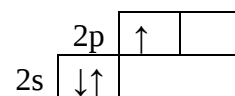
Тогда элемент **Д** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Следовательно, элемент может проявлять валентность I (правда, реализовываться она должна крайне редко, как у группы IIIA в обычной ПС).

Значительно чаще будет проявляться валентность III – при переходе электрона с $2s$ - на $2p$ -подуровень, что требует весьма незначительных затрат энергии.

Элемент **Е** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 2. Тогда возможные валентности: II, III (при образовании связи по донорно-акцепторному механизму).

Электронная конфигурация элемента **Ж** $1s^2 2s^2 2p^3$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Тогда возможные валентности: I, II (при образовании связи по д/а механизму, но это будет такая же редкость, как для обычных галогенов).

Электронная конфигурация элемента **З** $1s^2 2s^2 2p^4$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 0. Следующий по энергии подуровень находится на 3 уровне, поэтому элемент **З** не будет образовывать соединений (как неон), т.е. валентные возможности отсутствуют (0).



2. Наиболее устойчивую двухатомную молекулу с двойной связью E=E будет образовывать элемент **Е**, являясь, таким образом, аналогом обычного азота. Основой органической химии в трехмерном мире служит углерод. А в двумерном мире для этой цели лучше всего подходит элемент **Д**, поскольку его внешний электронный уровень заполнен ровно наполовину, как и в случае обычного атома углерода.

Наименьший атомный радиус будет иметь элемент с наибольшим зарядом ядра при наименьшем количестве электронных слоев, то есть **Б**. Наибольший атомный радиус будет иметь элемент с наименьшим зарядом ядра при наибольшем количестве электронных слоев, то есть **П**.

3. Исходя из электронного строения атомов двухмерного мира и предполагаемых валентностей (см. п. 1), запишем уравнения реакций:

а) $A_2 + Ж_2 = 2АЖ$; б) $2К + E_2 = 2КЕ$; в) $П + О \neq$ не реагируют;

г) $2Л + 3АН = 2ЛН_3 + 3А_2$; д) $Н_2 + РС_2 = РН_2 + С_2$; е) $2А_2 + E_2 = 2А_2Е$.

4. Обычное правило октета – устойчивым состоянием атома р-элемента в химическом соединении будет такое, в котором наблюдается полное заполнение валентного уровня (2 s-электрона и 6 р-электронов – в сумме 8; атом приобретает конфигурацию соответствующего инертного газа). В двумерном случае это правило необходимо заменить правилом секстета (6 электронов).

5. Поскольку эффективный заряд ядра у двумерных аналогов заметно меньше, чем у обычных галогенов, сила притяжения внешних электронов к ядру у двумерных аналогов будет меньше, а атомный радиус, соответственно, больше.

Электронная конфигурация внешнего уровня атома элемента **Ч** $4s^2 4p^3 4d^0$. В основном состоянии он проявляет валентность I, в возбужденных III ($4s^2 4p^2 4d^1$) и V ($4s^1 4p^2 4d^2$). Соответственно, между собой элементы **Ч** и **Ж** могут образовывать соединения **ЧЖ**, **ЧЖ₃** и **ЧЖ₅**.

Система оценивания:

1. Полные электронные конфигурации элементов Д , Е , Ж и З по 0,5 б, схемы квантовых ячеек по 0,5 б, валентные возможности по 1 б (если не все, то 0,5 б, если есть лишние, то 0 б)	0,5б*4 = 2 б; 0,5б*4 = 2 б; 1б*4 = 4 б;
2. Элементы Е , Д , П и Б по 1 б	1б*4 = 4 б;
3. Уравнения реакций по 1 б	1б*6 = 6 б;
4. Формулировка правила «октета» 1 б, правило 6 электронов («секстета») 1 б	1б*2 = 2 б;
5. Ответ «у аналогов радиус больше» 1 б, пояснение 1 б, формулы по 1 б	1б*5 = 5 б;
Всего	25 баллов

Задание 3. «Горящее море» (авторы Губанов А.И., Емельянов В.А.).

1. Уравнения реакций:

а) $2H_2O + O_2 = 2H_2O_2$; б) $H_2O + O_3 = H_2O_2 + O_2$; в) $2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$;

г) $H_2O + OF_2 = 2HF + O_2$; д) $6H_2O + 4NF_3 = 12HF + 3O_2 + 2N_2$; е) $2H_2O + N_2F_4 = 4HF + O_2 + N_2$;

ж) $14H_2O + 4IF_7 = 28HF + 7O_2 + 2I_{2(газ)}$; з) $2H_2O + 4BrF = 4HF + O_2 + 2Br_{2(газ)}$.

2. $Q_a = 2Q(H_2O_2) - Q(O_2) - 2Q(H_2O) = 2*136,1 - 0 - 2*286 = -299,8$ кДж/моль – эндотермическая;

$Q_б = 0 + 136,1 - (-142,5) - 286 = -7,4$ кДж/моль – эндотермическая;

$Q_в = 0 + 4*273,3 - 2*0 - 2*286 = 521,2$ кДж/моль – экзотермическая;

$Q_г = 0 + 2*273,3 - 25,2 - 286 = 235,4$ кДж/моль – экзотермическая;

$Q_д = 2*0 + 3*0 + 12*273,3 - 4*131,7 - 6*286 = 1036,8$ кДж/моль – экзотермическая;

$Q_е = 0 + 0 + 4*273,3 - 22 - 2*286 = 499,2$ кДж/моль – экзотермическая;

$Q_ж = 2*(-57,5) + 7*0 + 28*273,3 - 4*229,8 - 14*286 = 2614,2$ кДж/моль – экзотермическая;

$Q_з = 2*(-29,6) + 0 + 4*273,3 - 4*42,4 - 2*286 = 292,4$ кДж/моль – экзотермическая;

3. В реакции в) на 1 моль пробега реакции, т.е. при взаимодействии 2 моль H_2O ($2*18 = 36$ г) и 2 моль F_2 ($2*38 = 76$ г) выделяется 521,2 кДж тепла. То есть, теплота сгорания 1 г стехиометрической смеси составляет $521,2/(36+76) = 521,2/112 = 4,65$ кДж/г. Поскольку эта цифра больше, чем 1,5 кДж/г, следовательно, в атмосфере фтора море поджечь можно.

Проведем аналогичные расчеты для остальных экзотермических реакций:

г) $Q_{1г} = 235,4/(18+54) = 235,4/72 = 3,27$ кДж/г – поджечь можно;

д) $Q_{1г} = 1036,8/(6*18+4*71) = 1036,8/392 = 2,64$ кДж/г – поджечь можно;

е) $Q_{1г} = 499,2/(2*18+104) = 499,2/140 = 3,57$ кДж/г – поджечь можно;

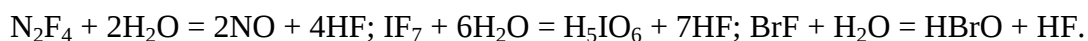
ж) $Q_{1г} = 2614,2/(14*18+4*260) = 2614,2/1292 = 2,02$ кДж/г – поджечь можно;

з) $Q_{1г} = 292,4/(2*18+4*99) = 292,4/432 = 0,68$ кДж/г – поджечь нельзя.

Таким образом, море будет гореть не только в атмосфере фтора, но и в атмосферах фторидов кислорода, азота и высшего фторида иода. Однако, самое жаркое пламя (выделение наибольшего количества тепла на 1 г смеси) будет все-таки именно в атмосфере фтора (по крайней мере, среди выбранных нами для задачи газообразных веществ).

4. Самые распространенные и известные вещества, применяемые для тушения огня в кислородной атмосфере, – это вода, песок и углекислый газ (в углекислотных или пенных огнетушителях). Все они будут реагировать и с фтором, и с его производными, поэтому нам не подойдут. Наиболее очевидный ответ – нужно порекомендовать крокодилу взять для тушения соответствующие сжиженные фторидные производные – фтороводород, тетрафторсилан (фторид кремния), тетрафторметан, гексафторэтан и другие перфторуглеводороды, а также молотый плавиковый шпат (CaF_2) и др. фториды, соли кремнефтористоводородной кислоты (M_2SiF_6) и т.д.

5. При гидролизе галогенидов неметаллов образуются галогеноводородная кислота и соответствующая степени окисления второго элемента кислородсодержащая кислота (если существует), либо оксид (опять же, если существует). Если ни оксид, ни кислота в этой степени окисления для элемента не существуют, или не устойчивы, то он диспропорционирует на ближайшие устойчивые степени окисления. Уравнения реакций (по условию дан избыток холодной воды):



Система оценивания:

1. Верные коэффициенты в уравнениях реакций по 0,5 б	$0,56*8 = 4$ б;
2. Тепловые эффекты реакций по 1 б	$16*8 = 8$ б;
3. Теплоты сгорания 1 г смеси для реакций в)-з) по 0,5 б,	$0,56*6 = 3$ б;
выводы о том, что в)-ж) гореть будет, з) не будет по 0,5 б,	$0,56*6 = 3$ б;
самое жаркое пламя во фторе 1 б	1 б;
4. Два вещества, подходящих для тушения, по 1 б	$16*2 = 2$ б;
5. Уравнения реакций по 1 б	$16*3 = 3$ б;
Всего	24 балла

Задание 4. «Самый русский элемент» (автор Сырлыбаева Д.Г.).

1. Из описания металла следует, что речь идет о рутении. Можно, однако, выйти на этот элемент и с помощью цифр. Массовая доля фтора в соединении XF_n $\omega_F = 19n/(M_x + 19n) = 0,48469$. Решая это уравнение относительно M_x , получаем $19n = 0,48469(M_x + 19n)$ или $0,48469M_x = 0,51531*19n$, откуда $M_x = 20,2n$. Единственное разумное решение получается при $n = 5$: $M_x = 101$ г/моль, $M = \text{Ru}$.

2. Вещества **А** и **В** получаются в реакции металла с кислородом, следовательно, это оксиды. Для выяснения состава рассмотрим мольное отношение $\text{Ru} : \text{O}$ в их оксидах. Для **А** $\text{Ru} : \text{O} = 75,94/101,1 : 24,06/16 = 0,75 : 1,5 = 1 : 2$, следовательно, **А** – RuO_2 – диоксид рутения (оксид рутения (IV)). Для **В** $\text{Ru} : \text{O} = 61,21/101,1 : 38,79/16 = 0,605 : 2,42 = 1 : 4$, следовательно, **В** – RuO_4 – тетраоксид рутения.

Исходя из способа получения и описанных свойств, **Е** – это карбонил рутения. Поскольку его молекула содержит один атом рутения, то, по правилу 18 электронов, **Е** – $\text{Ru}(\text{CO})_5$ – пентакарбонил рутения (пентакарбонилрутений).

Соединение **Г** образуется при обработке рутения хлором, следовательно, это хлорид. Мольное соотношение $\text{Ru} : \text{Cl} = 48,7/101,1 : 51,3/35,5 = 0,482 : 1,445 = 1 : 3$, следовательно **Г** – RuCl_3 – трихлорид рутения (хлорид рутения (III)).

По способу получения **G** – комплексный хлорид рутения(III) и должен иметь состав $K_n[Ru(H_2O)_{3-n}Cl_{3+n}]$, т. к. координационное число рутения(III) равно 6. Поскольку вещество диссоциирует на три иона, следовательно, $n = 2$. То есть, **G** – $K_2[Ru(H_2O)Cl_5]$ – пентахлороакварутенат(III) калия.

Еще один комплексный хлорид рутения – вещество **D**, образующееся при восстановлении тетраоксида рутения соляной кислотой в концентрированном растворе хлорида аммония. На одну структурную единицу этого соединения приходится $101,1/0,2886 = 350,3$ а.е.м., что практически совпадает с суммой масс 6 атомов хлора, атома рутения и двух ионов аммония: $6 \cdot 35,5 + 101,1 + 2 \cdot 18 = 350,1$. Следовательно, **D** – $(NH_4)_2[RuCl_6]$ – гексахлорорутенат(IV) калия.

Соединение **C** получается при окислении хлорида рутения(III) и при восстановлении тетраоксида рутения в щелочной среде. Из схемы реакции 8 следует, что оно содержит рутений, калий и, по-видимому, кислород. Поскольку его раствор дает осадок в реакции с нитратом бария, это вещество по составу должно быть похоже на сульфат, манганат, феррат (на эту же мысль наталкивает схема реакции 7), следовательно, **C** – K_2RuO_4 – рутенат калия.

3. Уравнения реакций:

- 1) $RuO_2 + 2H_2 \xrightarrow{300^\circ C} Ru + 2H_2O$;
- 2) $Ru + O_2 \xrightarrow{>700^\circ C} RuO_2$, $Ru + 2O_2 \xrightarrow{>700^\circ C} RuO_4 \uparrow$ (запись обоих продуктов в одном уравнении лишена смысла, поскольку соотношение образующихся в реакции с кислородом оксидов зависит от многих параметров и не может определяться стехиометрией суммарной реакции);
- 3) $Ru + 5CO \xrightarrow{180^\circ C, p} Ru(CO)_5$; 4) $2Ru + 3Cl_2 \xrightarrow{850^\circ C} RuCl_3$; 5) $RuCl_3 + 2KCl + H_2O \rightarrow K_2[Ru(H_2O)Cl_5]$;
- 6) $RuO_4 + 8HCl_{(конц.)} + 2NH_4Cl_{(конц.)} \rightarrow (NH_4)_2[RuCl_6] \downarrow + 2Cl_2 \uparrow + 4H_2O$;
- 7) $2RuCl_3 + 10KOH_{(разб.)} + KBrO_3 \rightarrow 2K_2RuO_4 + KBr + 6KCl + 5H_2O$;
- 8) $2RuO_4 + 4KOH \rightarrow 2K_2RuO_4 + O_2 \uparrow + 2H_2O$.

Система оценивания:

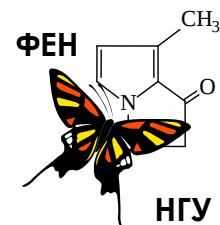
1. Определение металла 4 б
2. Формулы веществ по 1 б, названия по 1 б
3. Уравнения реакций по 0,5 б

Всего

4 б;
 $16 \cdot 14 = 14$ б;
 $0,56 \cdot 8 = 4$ б;
22 балла



51-я Всесибирская открытая олимпиада школьников
Второй отборочный этап 2012-2013 уч. года
Решения заданий по химии
8 класс



Задание 1. «Новогодняя химия» (автор Емельянов В.А.).

1. Максимальное количество химических элементов, которое можно отыскать, – 42:

К ак По Са з У Ва ет Пр ак Ти ка, N As H t Ra d I t Si O nnyj No vogod Ni j F i Nd W ord vyzyvae Tb ol' S Ho j In Te Re s U sh Co l'nikov. P o Mn ogo C hislennym pr Os `Ba Md ayom V Am voz Mo zhnost' B le Sn u T'h imic He Sc oj eh Ru ditsiej i v ehto Mg odu!

Столько же элементов получится, если выбрать Na вместо мышьяка, а также Es вместо рения или олова, либо Sb вместо бария и осмия (осмий есть и в другом месте).

2. Неметаллы: N, As, H, I, Si, O, F, S, Te, P, C, B, He.

Система оценивания:

1. Каждый символ элемента, кроме Nd, по 0,5 б (повторы не учитываются), 0,56*41 = 21,5 б;
за Nd 1 б 1 б;

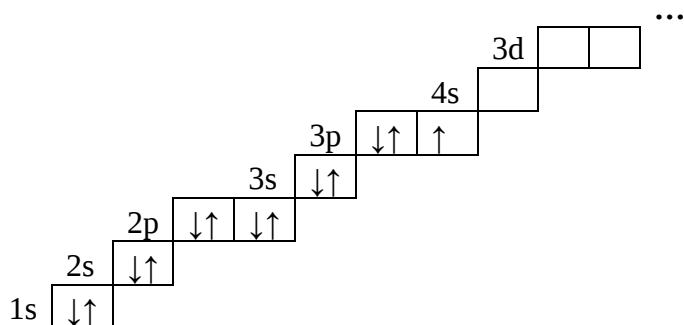
2. Каждый указанный неметалл по 0,5 б (за неверное отнесение минус 0,5 б) 0,56*13 = 6,5 б;

Примечание: Если вместо As выбран Na, то +0,5 б.

Всего **29 баллов**

Задание 2. «Двумерный мир» (авторы Никитин С.В., Емельянов В.А.).

1. Из-за отсутствия орбитального квантового числа l в двумерном мире на каждом уровне n возможно существование одной s -орбитали ($m=0$) и только двух орбиталей типа p - ($n>1$), d - ($n>2$), и т.д., так как магнитное число m может принимать только два значения противоположных знаков ($\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). В соответствии с этим будет наблюдаться следующее заполнение квантовых ячеек электронами:



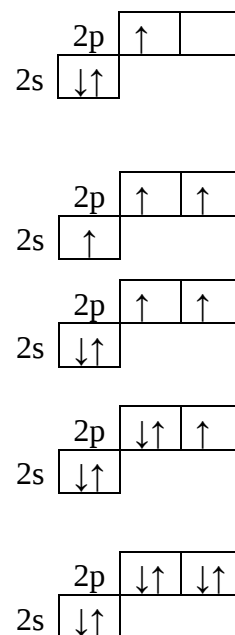
Тогда элемент **Д** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Следовательно, элемент может проявлять валентность I (правда, реализовываться она должна крайне редко, как у группы IIIA в обычной ПС).

Значительно чаще будет проявляться валентность III – при переходе электрона с $2s$ - на $2p$ -подуровень, что требует весьма незначительных затрат энергии.

Элемент **Е** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 2. Тогда возможные валентности: II, III (при образовании связи по донорно-акцепторному механизму).

Электронная конфигурация элемента **Ж** $1s^2 2s^2 2p^3$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Тогда возможные валентности: I, II (при образовании связи по д/а механизму, но это будет такая же редкость, как для обычных галогенов).

Электронная конфигурация элемента **З** $1s^2 2s^2 2p^4$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 0. Следующий по энергии подуровень находится на 3 уровне, поэтому элемент **З** не будет образовывать соединений (как неон), т.е. валентные возможности отсутствуют (0).



2. В соответствии с изложенным выше, элементы, образующие устойчивые одноатомные молекулы оказались в VIA (10), наиболее активные неметаллы – в VA (9) группе двумерной ПС, а наиболее активные металлы – в IA (1) группе, как и в обычной ПС.

Формулы двумерных аналогов: NaCl – ИН, BeF₂ – ГЖ₂, HBr – АЧ.

3. Наиболее устойчивую двухатомную молекулу с двойной связью E=E будет образовывать элемент **Е**, являясь, таким образом, аналогом обычного азота.

4. Основой органической химии в трехмерном мире служит углерод. А в двумерном мире для этой цели лучше всего подходит элемент **Д**, поскольку его внешний электронный уровень заполнен ровно наполовину, как и в случае обычного атома углерода.

5. Обычное правило октета – устойчивым состоянием атома р-элемента в химическом соединении будет такое, в котором наблюдается полное заполнение валентного уровня (2 s-электрона и 6 р-электронов – в сумме 8; атом приобретает конфигурацию соответствующего инертного газа). В двумерном случае это правило необходимо заменить правилом секстета (6 электронов).

6. Поскольку эффективный заряд ядра у двумерных аналогов заметно меньше, чем у обычных галогенов, сила притяжения внешних электронов к ядру у двумерных аналогов будет меньше, а атомный радиус, соответственно, больше.

Электронная конфигурация внешнего уровня атома элемента **Ч** 4s²4p³4d⁰. В основном состоянии он проявляет валентность I, в возбужденных III (4s²4p²4d¹) и V (4s¹4p²4d²). Соответственно, между собой элементы **Ч** и **Ж** могут образовывать соединения **ЧЖ**, **ЧЖ₃** и **ЧЖ₅**.

Система оценивания:

1. Полные электронные конфигурации элементов Д , Е , Ж и З по 0,5 б, схемы квантовых ячеек по 0,5 б, валентные возможности по 1 б (если не все, то 0,5 б, если есть лишние, то 0 б)	0,5б*4 = 2 б; 0,5б*4 = 2 б; 1б*4 = 4 б;
2. Номера групп по 0,5 б, формулы аналогов по 0,5 б	0,5б*6 = 3 б;
3. Элемент Е 1 б, аналог азота 1 б	1б*2 = 2 б;
4. Углерод 1 б, элемент Д 1 б	1б*2 = 2 б;
5. Формулировка правила «октета» 1 б, правило 6 электронов («секстета») 1 б	1б*2 = 2 б;
6. Ответ «у аналогов радиус больше» 1 б, пояснение 1 б, формулы по 1 б	1б*5 = 5 б;
Всего	22 балла

Задание 3. «Горящее море» (авторы Губанов А.И., Емельянов В.А.).

1. Уравнения реакций:

а) $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_2$; б) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$; в) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = 4\text{HF} + \text{O}_2$;
г) $\text{H}_2\text{O} + \text{OF}_2 = 2\text{HF} + \text{O}_2$; д) $6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NF}_3 = 12\text{HF} + 3\text{O}_2 + 2\text{N}_2$; е) $2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{F}_4 = 4\text{HF} + \text{O}_2 + \text{N}_2$;
ж) $14\text{H}_2\text{O} + 4\text{IF}_7 = 28\text{HF} + 7\text{O}_2 + 2\text{I}_{2(\text{газ})}$; з) $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{BrF} = 4\text{HF} + \text{O}_2 + 2\text{Br}_{2(\text{газ})}$.

2. $Q_a = 2Q(\text{H}_2\text{O}_2) - Q(\text{O}_2) - 2Q(\text{H}_2\text{O}) = 2*136,1 - 0 - 2*286 = -299,8$ кДж/моль – эндотермическая;
 $Q_b = 0 + 136,1 - (-142,5) - 286 = -7,4$ кДж/моль – эндотермическая;
 $Q_v = 0 + 4*273,3 - 2*0 - 2*286 = 521,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_r = 0 + 2*273,3 - 25,2 - 286 = 235,4$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_d = 2*0 + 3*0 + 12*273,3 - 4*131,7 - 6*286 = 1036,8$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_e = 0 + 0 + 4*273,3 - 22 - 2*286 = 499,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_{\text{ж}} = 2*(-57,5) + 7*0 + 28*273,3 - 4*229,8 - 14*286 = 2614,2$ кДж/моль – экзотермическая;
 $Q_3 = 2*(-29,6) + 0 + 4*273,3 - 4*42,4 - 2*286 = 292,4$ кДж/моль – экзотермическая;

3. В реакции в) на 1 моль пробега реакции, т.е. при взаимодействии 2 моль H₂O (2*18 = 36 г) и 2 моль F₂ (2*38 = 76 г) выделяется 521,2 кДж тепла. То есть, теплота сгорания 1 г стехиометрической смеси составляет $521,2/(36+76) = 521,2/112 = 4,65$ кДж/г. Поскольку эта цифра больше, чем 1,5 кДж/г, следовательно, в атмосфере фтора море поджечь можно.

Проделаем аналогичные расчеты для остальных экзотермических реакций:

г) $Q_{1r} = 235,4/(18+54) = 235,4/72 = 3,27$ кДж/г – поджечь можно;

д) $Q_{1г} = 1036,8/(6 \cdot 18 + 4 \cdot 71) = 1036,8/392 = 2,64$ кДж/г – поджечь можно;

е) $Q_{1г} = 499,2/(2 \cdot 18 + 104) = 499,2/140 = 3,57$ кДж/г – поджечь можно;

ж) $Q_{1г} = 2614,2/(14 \cdot 18 + 4 \cdot 260) = 2614,2/1292 = 2,02$ кДж/г – поджечь можно;

з) $Q_{1г} = 292,4/(2 \cdot 18 + 4 \cdot 99) = 292,4/432 = 0,68$ кДж/г – поджечь нельзя.

Таким образом, море будет гореть не только в атмосфере фтора, но и в атмосферах фторидов кислорода, азота и высшего фторида иода. Однако, самое жаркое пламя (выделение наибольшего количества тепла на 1 г смеси) будет все-таки именно в атмосфере фтора (по крайней мере, среди выбранных нами для задачи газообразных веществ).

4. Самые распространенные и известные вещества, применяемые для тушения огня в кислородной атмосфере, – это вода, песок и углекислый газ (в углекислотных или пенных огнетушителях). Все они будут реагировать и с фтором, и с его производными, поэтому нам не подойдут. Наиболее очевидный ответ – нужно порекомендовать крокодилу взять для тушения соответствующие сжиженные фторидные производные – фтороводород, тетрафторсилан (фторид кремния), тетрафторметан, гексафторэтан и другие перфторуглеводороды, а также молотый плавиковый шпат (CaF_2) и др. фториды, соли кремнефтористоводородной кислоты (M_2SiF_6) и т.д.

Система оценивания:

1. Верные коэффициенты в уравнениях реакций по 0,5 б

$0,56 \cdot 8 = 4$ б;

2. Тепловые эффекты реакций по 1 б

$16 \cdot 8 = 8$ б;

3. Теплоты сгорания 1 г смеси для реакций в)-з) по 0,5 б,

$0,56 \cdot 6 = 3$ б;

выводы о том, что в)-ж) гореть будет, з) не будет по 0,5 б,

$0,56 \cdot 6 = 3$ б;

самое жаркое пламя во фторе 1 б

1 б;

4. Два вещества, подходящих для тушения, по 1 б

$16 \cdot 2 = 2$ б;

Всего

21 балл