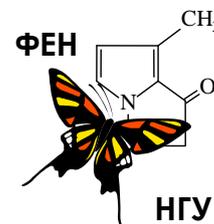




51-я Всесибирская открытая олимпиада школьников
Второй отборочный этап 2012-2013 уч. года
Решения заданий по химии
9 класс



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

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

**К ак По Са з Y V aet Pr ak Ti ka, 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;

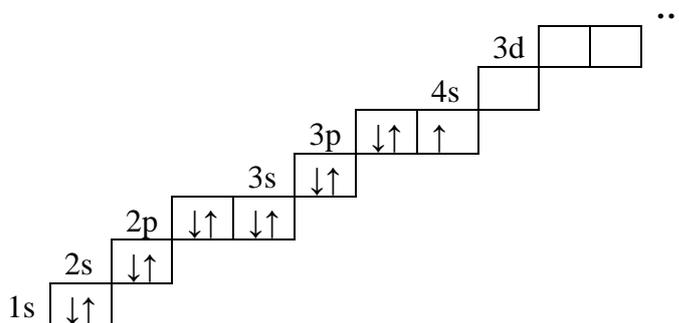
2. Каждый указанный неметалл по 0,5 б (за неверное отнесение минус 0,5 б) 0,56*13 = 6,5 б;

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:



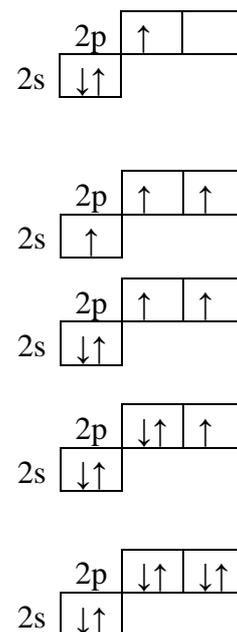
Тогда элемент **Д** будет иметь электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$. Количество неспаренных электронов в основном состоянии равно 1. Следовательно, элемент может проявлять валентность I (правда, реализовываться она должна крайне редко, как у группы IIIA в обычной ПС).

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 E, 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 D, 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 B. 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) $A_2 + Ж_2 = 2AЖ$; б) $2К + E_2 = 2КЕ$; в) $П + O \neq$ не реагируют;
г) $2Л + 3АН = 2ЛН_3 + 3A_2$; д) $H_2 + PЧ_2 = PH_2 + Ч_2$; е) $2A_2 + E_2 = 2A_2E$.

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 D, E, 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 E, D, П и B 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;

$Q_b = 0 + 136,1 - (-142,5) - 286 = -7,4$ 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;

$Q_ж = 2*(-57,5) + 7*0 + 28*273,3 - 4*229,8 - 14*286 = 2614,2$ 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 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) $Q_{1г} = 235,4/(18+54) = 235,4/72 = 3,27$ 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;

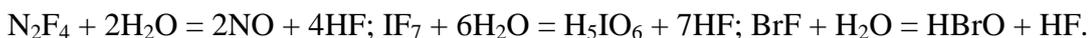
ж) $Q_{1г} = 2614,2/(14*18+4*260) = 2614,2/1292 = 2,02$ кДж/г – поджечь можно;

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

2. Вещества **A** и **B** получаются в реакции металла с кислородом, следовательно, это оксиды. Для выяснения состава рассмотрим мольное отношение $Ru : O$ в их оксидах. Для **A** $Ru : O = 75,94/101,1 : 24,06/16 = 0,75 : 1,5 = 1 : 2$, следовательно, **A** – RuO_2 – диоксид рутения (оксид рутения (IV)). Для **B** $Ru : O = 61,21/101,1 : 38,79/16 = 0,605 : 2,42 = 1 : 4$, 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** – $Ru(CO)_5$ – пентакарбонил рутения (пентакарбонилрутений).

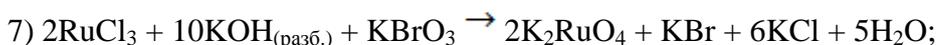
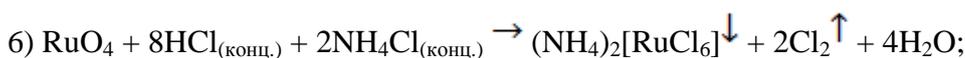
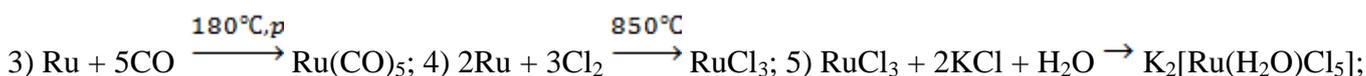
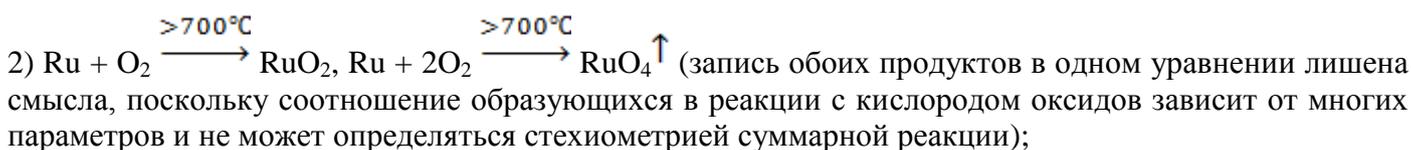
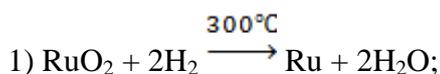
Соединение **F** образуется при обработке рутения хлором, следовательно, это хлорид. Мольное соотношение $Ru : Cl = 48,7/101,1 : 51,3/35,5 = 0,482 : 1,445 = 1 : 3$, следовательно **F** – $RuCl_3$ – трихлорид рутения (хлорид рутения (III)).

По способу получения **G** – комплексный хлорид рутения(III) и должен иметь состав $K_n[Ru(H_2O)_{3-n}Cl_{3+n}]$, 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: $6*35,5 + 101,1 + 2*18 = 350,1$. 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:



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;

$16*14 = 14$ б;

$0,56*8 = 4$ б;

22 балла