

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

1. Химический элемент - совокупность атомов с одинаковым зарядом атомных ядер.

Современная формулировка ПЗ: "свойства химических элементов (т.е. свойства и форма образуемых ими простых веществ и соединений) находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов".

Формулировка ПЗ Д.И. Менделеева: "свойства элементов, а потому и образуемых ими простых и сложных тел (веществ), стоят в периодической зависимости от их атомного веса".

"Экаалюминий" и "экасилиций" - элементы, следующие за алюминием и кремнием в соответствующих подгруппах, т. е. это галлий и германий.

2. Переходными называются элементы побочных подгрупп ПС, т. е. те элементы в атомах которых появляются электроны на d- и f-орбиталях. Они расположены между, т.е. являются переходными между s- и p-элементами в каждом периоде ПС.

а) У элементов четвертого периода заполняется 3d-подуровень, на котором находится 5 орбиталей, на каждой из которых может находиться по 2 электрона. Таким образом, в четвертом периоде 10 переходных элементов. **б)** У элементов шестого периода заполняются 5d и 4f-подуровни. На 5d-подуровне 5 орбиталей, на 4f-подуровне 7 орбиталей. Итого 12 орбиталей, на каждой из которых может находиться по 2 электрона. Таким образом, в шестом периоде 24 переходных элемента.

3. а) VIIIA группа, ns^2np^6 . **б)** VA группа, ns^2np^3 . В настоящее время получены разнообразные соединения «инертных газов» с кислородом и фтором, поэтому более предпочтительным является название "благородные газы", указывающее на избирательность этих элементов.

4. а) 44-46, 76-78. Платиновые металлы имеют очень похожие с платиной физические и химические свойства и встречаются вместе с ней в месторождениях. **б)** 44-47, 76-79. Благородные металлы называются так благодаря высокой химической стойкости и блеску в изделиях. **в)** 21, 39, 57-71. Редкоземельные элементы получили свое название из-за того, что их оксиды ("земли") редко встречались в земной коре. **г)** 93-118. Трансурановыми эти элементы называются потому, что расположены в ПС за ураном.

5. а) Mn; **б)** Tc; **в)** Re; **г)** Re. $Mn^{2+}: 3d^5$, Mn в $MnO_4^-: 3d^5 4s^1 4p^1$.

6. а) Радиусы изоэлектронных ионов от O^{2-} к Al^{3+} уменьшаются из-за возрастания эффективного заряда ядра и, как следствие, увеличения силы притяжения электронов к ядру. Количество электронных слоев и электронов на них в этих ионах одинаково. **б)** Радиусы атомов элементов второго периода слева направо также уменьшаются из-за возрастания эффективного заряда ядра и, как следствие, увеличения силы притяжения электронов к ядру. Несмотря на то, что в этом ряду увеличивается количество электронов в атоме, количество электронных слоев в этих атомах одинаково, а вклад от взаимного отталкивания электронов внешнего уровня в увеличение размера частицы довольно мал.

7. Изотопы - разновидности атомов химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа. Хотя бы один стабильный изотоп имеют почти все элементы ПС, расположенные до висмута, за исключением технеция и прометия (у технеция и прометия в ПС вместо средней относительной атомной массы приведены в квадратных скобках массовые числа наиболее устойчивых изотопов). У элементов, расположенных после свинца, стабильных изотопов нет (у висмута тоже). Получается 80 элементов. Однако, период полураспада ^{209}Bi оценивается в $1,9 \cdot 10^{19}$ лет, что более чем в миллиард раз превышает возраст Вселенной. Если считать, что этот изотоп стабилен, получается 81 элемент.

Если не знать точного ответа на этот вопрос, можно попытаться получить это число, пересчитав элементы ПС, атомная масса которых представляет собой не целое число. Таких элементов в ПС 84. Помимо уже учтенных элементов, в этот список попадут торий, протактиний и уран, не имеющие стабильных изотопов, но имеющие изотопы довольно-таки долгоживущие. Можно считать такой ответ оценкой "сверху", но он не будет точным.

8. Уравнения ядерных реакций: $^{253}_{99}\text{Es} + ^4_2\text{He} = ^{256}_{101}\text{Md} + ^1_0\text{n}$ [1];

$^{238}_{92}\text{U} + ^{22}_{10}\text{Ne} = ^{256}_{101}\text{Md} + ^3_0\text{n} + ^1_1\text{p}^+$ [2]; $^{256}_{101}\text{Md} = ^4_2\text{He} + ^{252}_{99}\text{Es}$ [3]; $^{256}_{101}\text{Md} + ^0_{-1}\text{e}^- = ^{256}_{100}\text{Fm}$ [4].

В ПС менделевий расположен справа от актиноидного фермия, слева от актиноидного нобелия и ниже лантаноидного тулия. Лантаноиды и актиноиды в металлическом состоянии могут существовать в виде двухвалентных (например, европия и иттербия) или трехвалентных (в большинстве других лантаноидов) металлов. Поэтому основной у менделевия должна быть степень окисления +3, которая может быть восстановлена до +2 (возможно, и до +1) и окислена до +4. Гидроксид менделевия $\text{Md}(\text{OH})_3$ должен проявлять только основные свойства, как и гидроксиды иттрия и лантаноидов.

9. $k = \ln 2/t_{1/2} = 0,00924 \text{ мин}^{-1}$. N (через 30 мин) = $1000 \times e^{-0,00924 \times 30} = 758$ атомов, N (через 225 мин) = 125 атомов (рассчитано аналогично или с использованием определения периода полураспада).

Система оценивания:

1. Определение 1 б., формулировки по 1 б., названия по 0,5 б	$1*3+0,5*2 = 4 \text{ б.}$
2. Числа по 0,5 б., объяснения по 0,5 б.	$(0,5+0,5)*2 = 2 \text{ б.}$
3. Подгруппы по 0,5 б., конфигурации по 0,5 б., благородные 0,5 б., получены соединения 0,5 б.	$(0,5+0,5)*2+0,5+0,5 = 3 \text{ б.}$
4. Номера по 1 б., пояснение названий по 1 б.	$(1+1)*4 = 8 \text{ б.}$
5. Верный выбор по 0,5 б., конфигурации марганца по 0,5 б.	$0,5*4+0,5*2 = 3 \text{ б.}$
6. Уменьшаются по 0,5 б., почему по 1 б.	$(0,5+1)*2 = 3 \text{ б.}$
7. Определение 1 б., ответ 80 2 б. (81 1,5 б., 82-84 1 б.)	$1+2 = 3 \text{ б.}$
8. Уравнения реакций по 1 б., +3 1 б., +2 и +4 по 0,5 б., основные 1 б. (амфотерные 0 б.)	$1*4+1+0,5*2+1 = 7 \text{ б.}$
9. Константа 2 б., количество по 2 б.	$2+2*2 = 6 \text{ б.}$
Всего:	39 баллов

Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, В.А. Емельянов).

1. Поскольку при пропускании газа над серной кислотой и сушке над хлоридом кальция поглотилось одинаковое количество газа, значит, в коксовом газе нет компонентов, имеющих основные свойства, а серной кислотой поглощалась только вода. Собственно, все газы, обладающие основными свойствами, имеют запах, как и газы, которые содержат галогены, серу, фосфор (а также HCN и H_2CO).

Так как оксид кальция (опыт II) сумел поглотить больше газа, чем хлорид кальция и серная кислота (опыт I), следовательно, в составе коксового газа есть компонент, обладающий кислыми свойствами. Среди таких компонентов только углекислый газ не имеет явного запаха, значит, углекислый газ присутствует в исходном коксовом газе.

В опыте V получили $23,529/3,0526 = 7,708$ л смеси газов общей массой $7,708*1,415 = 10,907$ г, из которых $10,141$ г поглотилось раскаленной медной стружкой. Осталось еще $10,907-10,141 = 0,766$ г газа. Газ, который не изменился в результате сжигания в кислороде и пропускания над раскаленной медной стружкой, настолько инертен, что мог бы быть благородным газом, но их по условию в составе нет. Остается только азот.

Определим среднюю молярную массу обратного коксового газа. $M_r = D_{\text{He}}*M_{\text{He}}M_r = 2,8125*4 = 11,25$ г/моль. Такая маленькая молярная масса показывает, что в газе есть водород (т. к. гелия нет, а все остальные газы имеют молярную массу больше чем эта величина).

В коксовом газе еще есть два горючих компонента, как можно понять из последнего пункта. В условии сказано, что это газы при нормальных условиях, которые не содержат связей C-C, не имеют запаха. Так как они получаются при пиролизе каменного угля, то скорее всего это газообразные соединения углерода. Подходят CH_4 и CO . Присутствие этих газов вполне ожидаемо, так как в коксовом газе установлено наличие водорода, воды, углекислого газа и кислорода. В результате

сгорания обоих этих газов получается вода и углекислый газ, который будет поглощаться гидроксидом кальция в опыте (V).

Таким образом, в состав описанной пробы обратного коксового газа, кроме воды и кислорода, могли входить азот, водород, метан, угарный и углекислый газы.

2. Уравнения реакций: $\text{CaCl}_2 + n\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$;

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$; $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$.

3. В опыте I поглощались только пары воды, следовательно, их объемная (мольная) доля составляла $x(\text{H}_2\text{O}) = (1,0363-1)/1,0363 = 0,035$.

В опыте II поглощались пары воды и углекислый газ, то есть сумма их мольных долей составляла $x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{CO}_2) = (1,0929-1)/1,0929 = 0,085$, откуда $x(\text{CO}_2) = 0,085-0,035 = 0,05$.

В опыте III смешали $100/55,2 = 1,812$ моль коксового газа и 1,812 моль кислорода, получив $169,50/55,2 = 3,071$ моль смеси газов. После избавления от паров воды (опыт IV) осталось $23,529/22,4 = 1,050$ моля смеси углекислого газа, кислорода и азота. Следовательно, паров воды в смеси после сжигания было $3,071-1,050 = 2,021$ моль, из которых $0,035 \cdot 1,812 = 0,063$ моль было изначально в коксовом газе. То есть, в ходе реакции сгорания образовалось $2,021-0,063 = 1,958$ моль воды.

После пропускания через известковую воду (опыт V) осталось $1,050/3,0526 = 0,344$ моль смеси кислорода и азота. Значит, количество углекислого газа в смеси после сжигания было $1,050-0,344 = 0,706$ моль, из которых $0,05 \cdot 1,812 = 0,091$ моль было изначально в коксовом газе. То есть, в ходе реакции сгорания образовалось $0,706-0,091 = 0,615$ моль углекислого газа. Следовательно, суммарное количество метана и угарного газа в смеси составляло 0,615 моль, а их суммарная доля $x(\text{CH}_4) + x(\text{CO}) = 0,615/1,812 = 0,34$.

При пропускании смеси кислорода и азота над избытком раскаленной медной стружки (опыт VI), прореагировало $10,141/32 = 0,317$ моль кислорода и остался только азот, содержащийся в исходном коксовом газе в количестве $0,344-0,317 = 0,027$ моль. Отсюда считаем долю азота в коксовом газе $x(\text{N}_2) = 0,027/1,812 = 0,015$.

Тогда на кислород и водород в сумме остается долей $x(\text{H}_2) + x(\text{O}_2) = 1-0,015-0,34-0,085 = 0,56$. По условию, кислорода в коксовом газе в 27 раз меньше, чем водорода, следовательно $x(\text{O}_2) + 27x(\text{O}_2) = 0,56$, откуда $x(\text{O}_2) = 0,02$, $x(\text{H}_2) = 27 \cdot 0,02 = 0,54$.

В смеси, подвергнутой сжиганию в опыте III, содержалось $0,54 \cdot 1,812 = 0,978$ моль водорода, из которых образовалось 0,978 моль воды. Следовательно, из метана получилось $1,958-0,978 = 0,98$ моль воды. Значит, самого метана в 1,812 моль коксового газа было $0,98/2 = 0,49$ моль, откуда $x(\text{CH}_4) = 0,49/1,812 = 0,27$. Тогда $x(\text{CO}) = 0,34-0,27 = 0,07$.

$x(\text{H}_2) = 0,54$, $x(\text{CH}_4) = 0,27$, $x(\text{CO}) = 0,07$, $x(\text{CO}_2) = 0,05$, $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,035$, $x(\text{O}_2) = 0,02$, $x(\text{N}_2) = 0,015$.

Проверим полученный результат:

$M_r = 2 \cdot 0,54 + 16 \cdot 0,27 + 28 \cdot 0,07 + 44 \cdot 0,05 + 18 \cdot 0,035 + 32 \cdot 0,02 + 28 \cdot 0,015 = 11,25$ г/моль.

4. В порядке уменьшения содержания эти газы водород, метан и угарный газ. Умножив мольную долю каждого из этих газов на общее количество молей коксового газа, получим количество газа в молях. Умножив количество каждого из этих газов на теплоту его сгорания и сложив полученные цифры вместе, получим количество тепла, выделившееся в п. III (общее количество молей вынесено за скобки): $Q = (240 \cdot 0,54 + 800 \cdot 0,27 + 280 \cdot 0,07) \cdot 1,812 = 661,7$ кДж.

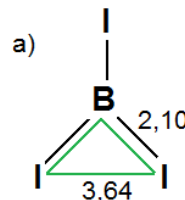
Система оценивания:

1. Вещества (кроме воды и кислорода) по 1 б	1*5 = 5 б.
2. Уравнения реакций по 1 б.	1*8 = 8 б.
3. Содержание H ₂ O, CO ₂ , N ₂ по 2 б., остальных газов по 4 б.	2*3 + 4*4 = 22 б.
4. Количество тепла 3 б.	3 б.
Всего:	38 баллов

Задание 3. (авторы И.А. Гаркуль, В.А. Емельянов).

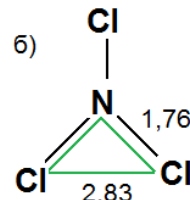
1. NCl_3 - нитрид хлора(I).

2-4. По теореме косинусов: а) $(3,64)^2 = (2,10)^2 + (2,10)^2 - 2 \cdot 2,10 \cdot 2,10 \cdot \cos(\text{Б-А-Б})$; $\cos(\text{Б-А-Б}) = -0,50 \Rightarrow \arccos(\text{Б-А-Б}) = \text{угол}(\text{Б-А-Б}) = 120^\circ$. Три угла в сумме дают $360^\circ \Rightarrow$ молекула плоская, а фигура - треугольник (правильный).



б) $(2,83)^2 = (1,76)^2 + (1,76)^2 - 2 \cdot 1,76 \cdot 1,76 \cdot \cos(\text{Д-Г-Д})$; $\cos(\text{Д-Г-Д}) = -0,29 \Rightarrow$

$\arccos(\text{Д-Г-Д}) = \text{угол}(\text{Д-Г-Д}) = 107^\circ$. Три угла в сумме дают 321° , что значительно меньше, чем $360^\circ \Rightarrow$ молекула не плоская, а фигура - треугольная пирамида (или искаженный тетраэдр).



В молекуле BI_3 вокруг атома бора располагаются три орбитали, занятые тремя связывающими парами электронов. Стерическое число атома бора в этой молекуле равно 3 (гибридизация атома бора sp^2), максимальный угол, обеспечивающий минимальное отталкивание между этими орбиталями 120° . У атома азота на внешнем уровне на 2 электрона больше, чем у бора. После образования трех ковалентных связей по обменному механизму у него остается неподеленная пара электронов, занимающая отдельную орбиталь. В молекуле NCl_3 вокруг атома азота располагаются четыре орбитали, занятые тремя связывающими и одной неподеленной парами электронов. Стерическое число атома азота в этой молекуле равно 4 (гибридизация атома азота sp^3), максимальный угол, обеспечивающий максимальное отталкивание между этими орбиталями, близок к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$).

Итак, АБ_3 - это BI_3 , а ГД_3 - это NCl_3 . Главное отличие в составе молекул, приводящее к разным углам - наличие неподеленной электронной пары у атома азота.

5. Структурные формулы:

COS имеет следующие названия: оксид-сульфид углерода, карбонилсульфид, сернистый карбонил, сероокись углерода.

Уравнение реакции тиокарбамата аммония с соляной кислотой: $\text{H}_6\text{CN}_2\text{OS} + 2\text{HCl} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{COS}$.

Получить COS можно нагреванием серы в атмосфере окиси углерода или взаимодействием сероуглерода с серным ангидридом при 400°C : $\text{CO} + \text{S} = \text{COS} (t^\circ)$; $\text{CS}_2 + 3\text{SO}_3 = \text{COS} + 4\text{SO}_2 (400^\circ\text{C})$.

Уравнения реакций горения и взаимодействия с водой и холодным раствором KOH :

$2\text{COS} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$; $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$; $\text{COS} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

6. Вещество **А**: В результате первых двух стадий уходят молекулы воды и иодида калия, а метильная группа появляется во второй стадии из метилиодида, следовательно, один атом углерода и два атома серы берутся из вещества **А**. Выходим на формулу CS_2 , что сходится с расчетами и фактом, что вещество бинарное. **А** - CS_2 - сероуглерод, сульфид углерода.

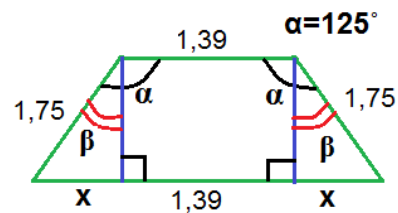
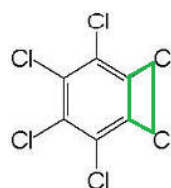
Вещество **В**: С самого начала имеется углеродный скелет из трех атомов углерода. Причин изменяться у него нет, значит, в соединении так и останется три атома углерода. Находим молярную массу вещества **В** по формуле $M(\text{В}) = 1 \cdot 3 \cdot M(\text{C}) / (0,8560) = 42,09$. Вычитаем молярную массу трех атомов углерода и получаем значение 6,06. Так как вещество бинарное и реагирует с KMnO_4 , получается формула C_3H_6 . **В** - C_3H_6 - пропен.

Вещество **С**: Из промежуточного вещества с формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}_2$ «вычитаем» COS и C_3H_6 и получаем формулу CH_4S , что сходится с расчетами. То есть **С** - CH_3SH - метантиол, метилмеркаптан, метилсульфид. Как и другие меркаптаны, он добавляется в бытовой газ для обнаружения утечки, о чем сказано в условии.

Уравнения реакций: $\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;

$\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{CS}_3$.

7. Рассмотрим трапецию ClCCl в структуре гексахлорбензола: $\beta = \alpha - 90^\circ = 35^\circ$, $\sin \beta = 0,574$. По теореме синусов: $\sin 90 / 1,75 = \sin \beta / x$, откуда $x = 1,00 \text{ \AA}$. Отсюда $r(\text{Cl-Cl}) = 1,39 + 2x = 3,39 \text{ \AA}$. $3,39 \neq 3,50$, значит, молекула не плоская.



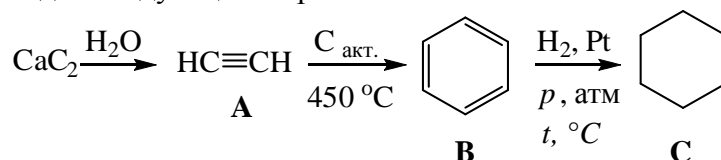
8. Уравнение реакции: $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 = 12\text{HCl} + \text{Si}_3\text{N}_4$ - нитрид кремния. Реакция проводится при $t > 400^\circ\text{C}$, поэтому вторым продуктом является HCl , однако уравнение с NH_4Cl тоже засчитывается.

Система оценивания:

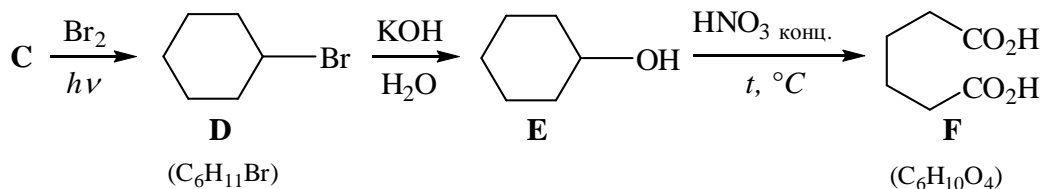
1. Название 1 б (хлорид азота 0 б.), структурная формула 1 б. 1 + 1 = 2 б;
 2. Валентные углы по 2 б. 2 + 2 = 4 б;
 3. Плоская и не плоская по 1 б, обоснования по 1 б, верное соответствие (дешифровка) всего 1 б., неподделенная пара 1 б. 1*2+1*2+1+1 = 6 б;
 4. Названия фигур по 1 б. 1*2 = 2 б;
 5. Название 1 б, структурные формулы по 2 б, уравнения реакций и способ по 1 б.
.... 1+2*2+1*4+1 = 10 б;
 6. Молекулярные формулы по 1 б, названия по 1 б, уравнения реакций по 1 б. (1+1)*3+1*2 = 8 б;
 7. Структ. ф-ла 1 б, расстояние 3 б, не плоская 1 б. 1 + 3 + 1 = 5 б;
 8. Формула 1 б, название 1 б, уравнения реакции 1 б. 1 + 1 + 1 = 3 б;
- Всего.....40 баллов.**

Задание 4. (авторы И.В. Лякишева, В.Н.Конев).

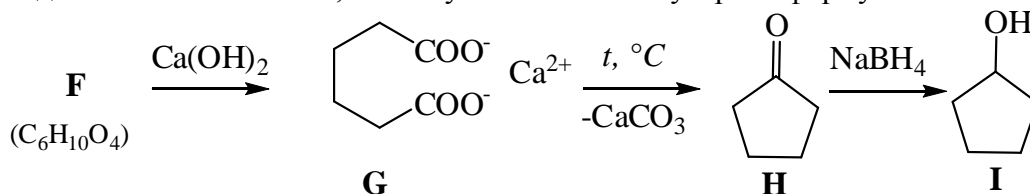
1. Синтез кислоты **У** выглядит следующим образом:



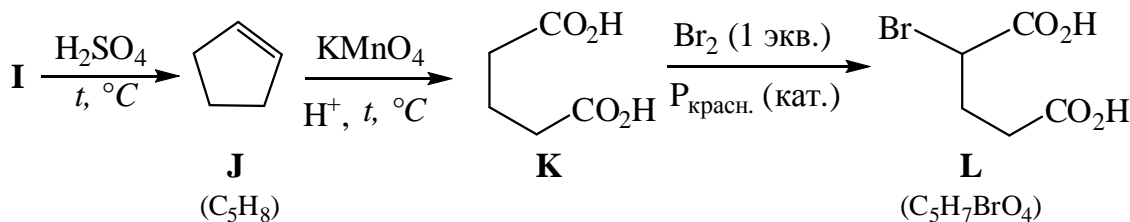
На первой стадии при гидролизе карбида кальция получается ацетилен **A**, из которого тримеризацией над активированным углем при нагревании получается бензол **B**. Циклогексан **C** образуется при восстановлении бензола водородом при повышенных давлении и температуре с использованием катализатора.



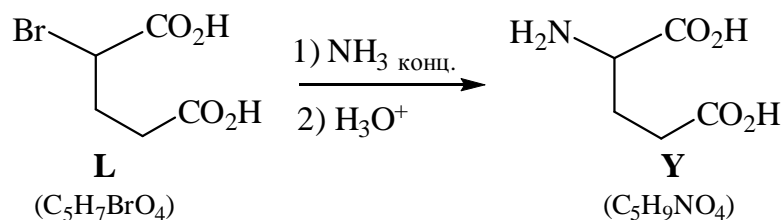
Бромирование циклогексана **C** на свету представляет собой типичный радикальный процесс замещения водорода галогеном. Образовавшийся на предыдущей стадии бромциклогексан **D** превращается в циклогексанол **E** при действии водного раствора гидроксида калия (реакция нуклеофильного замещения). На следующей стадии происходит окисление циклогексанола **E** с образованием адипиновой кислоты **F**, на что указывает молекулярная формула.



Нейтрализация адипиновой кислоты гидроксидом кальция приводит к образованию адипината кальция, который при нагревании декарбоксилируется с образованием циклопентанола **H**. Восстановление циклопентанона **H** боргидридом натрия приводит к получению циклопентанола **I**.

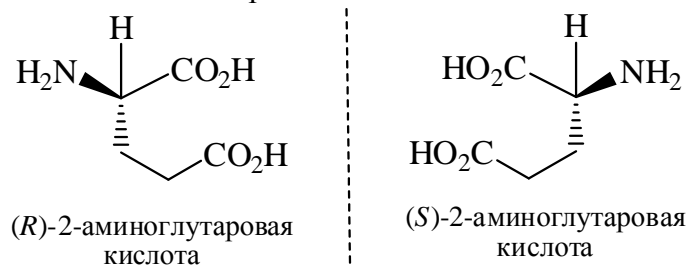


При нагревании с серной кислотой спирты дегидратируются с образованием алкенов – из циклопентанола **I** получается циклопентен **J**. Пентандиовая или глутаровая кислота **K** образуется при окислении циклопентена **J** подкисленным раствором перманганата калия. На следующей стадии по реакции Гелля-Фольгардта-Зелинского из глутаровой кислоты при каталитическом бромировании образуется 2-бромглутаровая кислота.

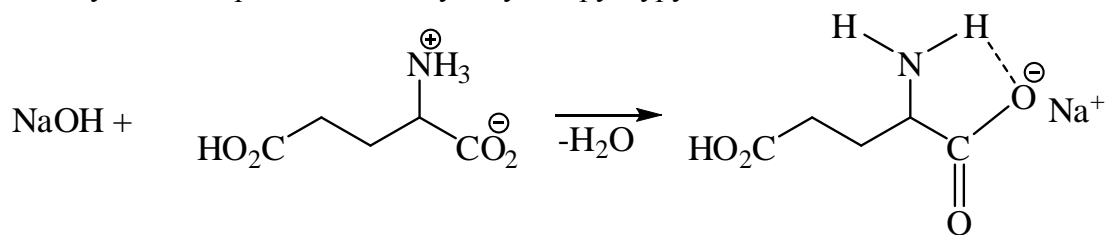


На заключительной стадии после аминирования и подкисления получают 2-аминопентандиовую или глутаминовую кислоту **Y**.

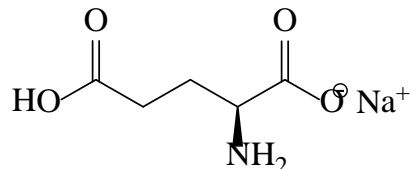
2. Структурные формулы оптических изомеров кислоты **Y**:



3. Кислота **Y** является двухосновной, поэтому может депротонироваться по двум разным положениям. Так как **Y** существует в растворе в виде цвиттер-иона с образованием внутримолекулярной водородной связи, то отщепляться будет протон с NH_3^+ -группы. Таким образом, рацемический глутамат натрия имеет следующую структуру.



Тогда с учетом стереохимии (*S*)-энантиомер глутамата натрия имеет следующую структурную формулу.



4. Исходя из структуры и применения вещества **X** в качестве усилителя вкуса можно догадаться, что **X** – глутамат натрия. Аббревиатура расшифровывается следующим образом: MSG – **M**ono **S**odium **G**lutamate.

Система оценивания:

1. Структурные формулы веществ **A-L** и **Y** по 2 б. $2 \times 13 = 26$ б.
2. Оптические изомеры кислоты **Y** по 1 б. $2 \times 1 = 2$ б.
3. Структурная формула **X** 2 б. $2 = 2$ б.
4. Обозначение MSG 1 б. 1 б.

Всего 31 балл.