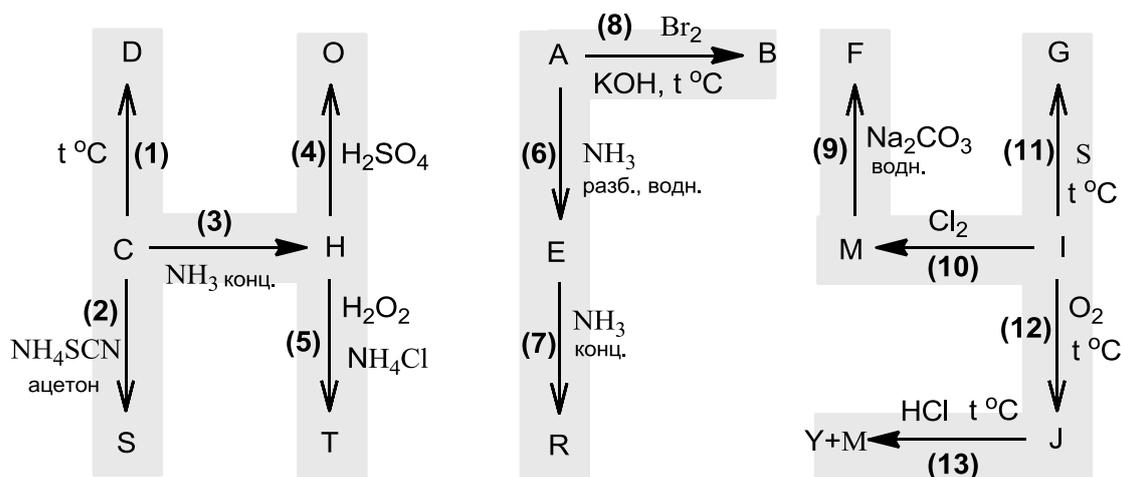
**Задание 1.** «НГУ и химия».

«Мы не сделаем вас умнее, мы научим вас думать!»

Девиз Новосибирского государственного университета (НГУ)

Вашему вниманию предложена схема, в которой показаны взаимопревращения соединений трех элементов Периодической системы (ПС). В каждой из трех больших русских букв латинскими буквами зашифрованы соединения одного из этих трех элементов. Про сами элементы известно, что они входят в одну группу ПС и составляют триаду широко известных металлов.



Один из металлов (на схеме он обозначен буквой **I**) вообще известен человеку с древних времен и даже дал название условному «веку», продолжавшемуся с 1200 г до н.э. по 340 г н.э. Соединения второго металла ещё в древнем Египте использовались для изготовления эмали, краски и стекла. Третий же металл был получен в чистом виде лишь в 18 веке, но имеются данные, что его соединения с давних пор применялись в стекловарении для придания стеклу зеленого цвета.

Известно, что вещество **C** обладает розовой окраской и реагирует с раствором нитрата серебра (реакция **14**) с образованием белого творожистого осадка, растворимого в растворе аммиака (**15**). При нагревании соединение **C** теряет 45,4 % своей массы и превращается в безводную соль **D** синего цвета с массовой долей металла 45,4 %. В веществе **S** массовая доля металла составляет 18,00 %.

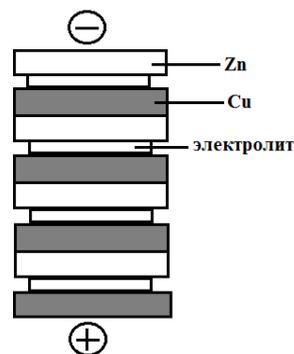
Также известно, что раствор соли **A** зеленого цвета реагирует с раствором нитрата бария (**16**) с образованием белого осадка, не реагирующего с соляной кислотой. Массовая доля металла в безводной соли **A**, имеющей бледно-желтый цвет, составляет 37,94 %. В реакции водного раствора **A** с недостатком или разбавленным водным раствором аммиака (**6**) образуется зеленый осадок **E**, растворяющийся в избытке или в концентрированном растворе аммиака (**7**).

Про вещество **J** известно, что оно получается при горении металла **I** в кислороде (**13**).

1. Установите три неизвестных металла. В какой группе периодической системы они находятся? Укажите, в какой из русских букв зашифрованы соединения каждого из металлов.
2. Расшифруйте схемы превращений (напишите формулы и названия неизвестных веществ).
3. Напишите уравнения реакций, приведенных на схеме и описанных в условии задачи (**1-16**).
4. Из приведенных на схеме латинских букв можно составить фразу из двух слов на английском языке (для неё не надо использовать все буквы). Приведите зашифрованную фразу, зная, что она имеет непосредственное отношение к химии.
5. Как Вы думаете, почему реакцию (**2**) (получение комплекса **S**) следует проводить не в чистой воде, а в водно-ацетоновом (около 50 % ацетона по объему) растворе.

Задание 2. «Вольтов столб».

Сегодня, 20 марта 2016 года, мы рады приветствовать Вас на заключительном этапе Всесибирской открытой олимпиады школьников по химии! В этот день 216 лет назад итальянский физик Алессандро Вольта отправил письмо Лондонскому Королевскому обществу, в котором сообщил об открытии химического источника постоянного тока. Сконструированный им прибор получил название «Вольтов столб» и представлял собой конструкцию из 50 пар металлических медных и цинковых пластинок, разделенных листами сукна, смоченными в разбавленной серной кислоте. Во время его работы цинк растворялся в кислоте, а ионы водорода восстанавливались на меди. Открытие ознаменовало собой начало стремительного развития электрохимии, а в честь ученого была названа единица измерения напряжения – вольт. Схематическое строение «Вольтова столба» представлено на рисунке. Каждая пара Cu/Zn в сочетании с листами мокрого сукна представляет собой гальванический элемент, содержащий два электрода: катод и анод. Чтобы вычислить напряжение между электродами, надо от потенциала катода отнять потенциал анода. Условием протекания химической реакции является положительное значение разности потенциалов.



В таблице приведены значения стандартных потенциалов для цинкового и водородного (для стандартного водородного электрода проводником является платина) электродов:

полуреакция восстановления	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	$2H^+ + 2e^- = H_2$
стандартный потенциал электрода E^0 , В	-0,76	0,0

Отметим, что потенциал цинкового электрода от pH не зависит, а потенциал водородного электрода при 298 К зависит от pH следующим образом: $E = E^0 - 0,059pH$.

1. Оцените значение pH в растворе, которым смачивали сукно, если концентрация серной кислоты в растворе равна $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Проведите оценку потенциала водородного электрода в «Вольтовом столбе» (проводником здесь служит медь).
2. Напишите уравнение реакции, протекающей в «Вольтовом столбе». Оцените напряжение, возникающее между каждой парой электродов, а также полное напряжение, которое генерировал первый «Вольтов столб».
3. Какой из этих электродов (цинковый или водородный) является катодом, а какой – анодом? А какие знаки имеют заряды на цинковой и медной пластинках?

За два столетия, прошедших с открытия А. Вольта, произошел существенный прогресс в производстве батареек и аккумуляторов: они значительно уменьшились в размерах, а также стали более долговечными и мощными. Например, большинство Ваших калькуляторов работает за счет так называемых щелочных батареек. Их длина всего 4,46 см, а диаметр 1,05 см. В качестве электродов в них используются диоксид марганца и цинковый порошок, а электролитом служит 11 % раствор KOH. При работе батарейки цинк окисляется до гидроксида цинка(II), а диоксид марганца восстанавливается до оксида марганца(III). Напряжение такой батарейки равно 1,5 В, а заряд составляет 150 мА*ч. Для работы инженерного калькулятора необходим ток силой 0,13 мА.

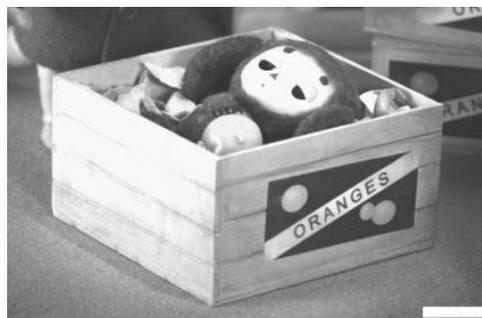
4. Напишите уравнение реакции, протекающей при работе щелочной батарейки. Какой из электродов (цинковый или марганец-оксидный) является катодом, а какой – анодом? Напишите полуреакции, протекающие на каждом из электродов в процессе работы батарейки.
5. Вычислите срок службы инженерного калькулятора в часах и оцените, сколько расчетных олимпиадных задач можно непрерывно решить, используя подобный калькулятор. (Принять, что на решение олимпиадной задачи в среднем требуется 30 минут).
6. Напишите уравнения реакций, которые будут протекать при помещении содержимого отработанной щелочной батарейки в разбавленную азотную кислоту.

Для эффективной работы щелочных батареек необходим диоксид марганца высокой степени чистоты. Чтобы его получить, карбонат марганца растворяют в серной кислоте и проводят анодное окисление ионов марганца, подвергая электролизу полученный раствор.

7. Напишите уравнения реакций, протекающих при получении раствора для электролиза, процессов на катоде и аноде, а также суммарную реакцию электрохимического получения диоксида марганца. Какая масса MnO_2 образуется в результате реакции, протекающей с 90 % выходом целевого продукта, если на катоде выделяется 224 л газа (н.у.)?

Задание 3. «Необычное лекарство».

Всем известно, что если долго находиться в холодном помещении, то можно сильно простудиться. Всем, кроме Чебурашки, который однажды решил полакомиться апельсинами в холодном подвале. Вскоре у него поднялась температура, и начался жуткий кашель. Крокодил Гена не замешкался и принес Чебурашке много разных лекарственных препаратов, самым странным из которых оказался жёлтый порошок (вещество **A**), который необходимо было есть, насыпая его на хлеб. Выздоровев, наш любознательный герой решил узнать, что же это был за порошок. По дороге в библиотеку он встретил старуху Шапокляк, которая дала ему баночку с другим порошком (серым, вещество **B**) и посоветовала смешать его со странным лекарством и поджечь. Поскольку читал Чебурашка с трудом, совет старухи ему понравился больше, чем перспектива сидеть в библиотеке несколько часов. Он пришел домой, смешал оба порошка и поджег. Смесь резко вспыхнула и опалила Чебурашке уши. Оправившись от шока, Чебурашка отправился к Крокодилу Гене, который рассказал ему про желтый порошок и сказал, что он горел бы и сам, без всякого серого порошка, причем горение было бы спокойным, но сопровождалось образованием газа **C** с резким кислым запахом. Выяснив название желтого порошка, Чебурашка заглянул в Периодическую систему и быстро нашел там элемент **X** с таким же названием. После этого он взвесил твердое вещество, которое получилось после сжигания смеси (вещество **P**), и вычислил состав серого порошка.



1. Напишите название элемента **X**, из атомов которого состоит вещество **A**. Напишите уравнение реакции горения **A** на воздухе (**реакция 1**) и назовите газ **C**.

2. Назовите серый порошок **B**, зная, что и этот порошок является простым веществом. Дополнительно известно, что Чебурашка приготовил смесь из 5 г серого порошка и 9 г желтого порошка, а масса вещества **P**, полученного после сгорания, составила 13,89 г. Можно считать, что серый порошок полностью вошел в состав вещества **P**, которое является индивидуальным и не содержит примесей. Ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнение реакции образования вещества **P** (**реакция 2**) и назовите это вещество.

После установления состава желтого порошка Чебурашка заинтересовался другими лечебными свойствами соединений элемента **X**. Гена рассказал, что если подействовать водой на полученное вещество **P**, то получится соединение **D**, являющееся основным действующим компонентом серных вод, которые обладают известными лечебными свойствами при лечении заболеваний сердца.

3. Напишите уравнение реакции вещества **P** с водой (**реакция 3**). Назовите вещество **D** и приведите еще один известный Вам лабораторный метод получения этого вещества (**реакция 4**).

В книгах наш сказочный экспериментатор нашёл, что газ **C** легко реагирует со многими веществами, в частности, с веществом **D** (**реакция 5**), диоксидом свинца (**реакция 6**), хлором (**реакция 7**), водными взвешями цинковой пыли (**реакция 8**) и диоксида марганца (**реакция 9**), а также обесцвечивает раствор перманганата калия (**реакция 10**).

4. Напишите уравнения реакций **5-10**.

Покопавшись в библиотеке, Чебурашка обнаружил статью о еще одном интересном соединении элемента **X** – веществе **E**, которое используется для выведения из организма токсинов, а также как антигистаминный (противоотечный) препарат. Известно, что вещество **E** содержит 40,56 % элемента **X**, 30,36 % кислорода и 29,08 % натрия по массе.

5. Установите формулу вещества **E** и напишите его название. Предложите способ его получения из веществ **A**, **C** и соединений, не содержащих элемент **X**.

Вещество **E** разлагается кислотами (**реакция 11**), но в нейтральной среде довольно устойчиво и имеет множество других применений:

- в аналитической химии (иодометрия), поскольку количественно реагирует с иодом (**реакция 12**);
- в черно-белой фотографии, поскольку растворяет бромид серебра (**реакция 13**);
- для нейтрализации хлора, с которым его водный раствор реагирует настолько хорошо (**реакция 14**), что оно даже получило собственное название «антихлор».

6. Напишите уравнения реакций **11-14** (для реакции **14** возьмите избыток хлора).

Задание 4. «Загадочные элементы».

В Периодической системе имеются 4 элемента, про которые попарно известно, что

- 1) простые вещества двух элементов при н.у. твёрдые (в любой аллотропной модификации);
- 2) простые вещества других двух элементов при н.у. газообразные;
- 3) два элемента принадлежат одной группе Периодической системы;
- 4) также два элемента принадлежат одному периоду;
- 5) простые вещества двух элементов могут реагировать между собой, образуя плохо растворимое в воде соединение **А** с массовой долей одного из элементов 78,3 %;
- 6) простые вещества двух элементов реагируют друг с другом при нагревании с образованием бинарного соединения **Б** с массовыми долями элементов по $\frac{1}{2}$, а с помощью каталитического процесса из **Б** и одного из простых веществ можно получить бинарное соединение **В** этих же элементов;
- 7) два элемента образуют между собой 5 бинарных соединений, но в реакции простых веществ этих элементов в основном образуется газообразное соединение **Г** с плотностью при н.у. $\rho \approx 6,5$ г/л и массовой долей одного из элементов 78,0 %;
- 8) простые вещества двух элементов при нагревании реагируют между собой, образуя растворимую соль **Д** с массовой долей одного из элементов 81,0 %, водный раствор которой имеет сильно щелочную среду;
- 9) простое вещество одного из элементов легко вступает в реакцию с простым веществом другого элемента, образуя растворимое в воде бинарное соединение **Е**, а в избытке второго простого вещества и при нагревании до 500 °С образуется нерастворимое в воде бинарное соединение **Ж**, из которого действием раствора H_2SO_4 можно выделить другое бинарное соединение **З**, проявляющее окислительно-восстановительную двойственность;
- 10) простые вещества двух элементов между собой напрямую не реагируют, хотя бинарные соединения этих элементов известны, например, вещество **И** с массовой долей одного из элементов **около 70%**.

Вопросы:

1. Установите 4 элемента, о которых идёт речь в задаче.
2. Для любых двух названных элементов укажите по 2 аллотропные модификации простых веществ.
3. Определите формулы бинарных веществ **А–З** и напишите уравнения реакций их образования, упомянутые в пп. 5–9 (всего 8 уравнений). С помощью уравнения реакции в ионной форме и необходимых комментариев объясните, почему водный раствор **Д** имеет сильно щелочную среду.
4. Установите формулу бинарного вещества **И**, которое не образуется в прямой реакции между простыми веществами элементов. Как можно его получить? Приведите уравнение реакции.
5. Промонстрируйте окислительно-восстановительную двойственность соединения **З** в реакции с типичным окислителем и типичным восстановителем. Приведите уравнения этих двух реакций.

Задание 5. «Реактивы Гриньяра»

«Результаты, полученные Гриньяром в начатом им исследовании, не так уж велики. Однако никакой другой человек не предложил методы, с помощью которых впоследствии так стремительно развивалась органическая химия...»

Ф. Ман



В 2016 г. исполняется 145 лет со дня рождения великого французского химика Виктора Гриньяра. В 1912 г. он получил Нобелевскую премию по химии за работы в области металлоорганических соединений магния. С тех пор эти соединения называют реактивами Гриньяра. Реакции с их участием обычно проводят в две стадии: получение реактива Гриньяра и его взаимодействие с реагентом. Сначала к магниевой стружке в абсолютном диэтиловом эфире порциями добавляют раствор алкилгалогенида в таком же эфире. После растворения магния к полученной смеси добавляют раствор реагента. Обычно формулу реактива Гриньяра записывают в виде $R_1R_2R_3C-Mg-Hal$, однако необходимо обратить внимание на то, что связь С-Мg сильно поляризована. При этом на атоме С локализуется избыток электронной плотности, а степень ионности связи достигает 34 %.

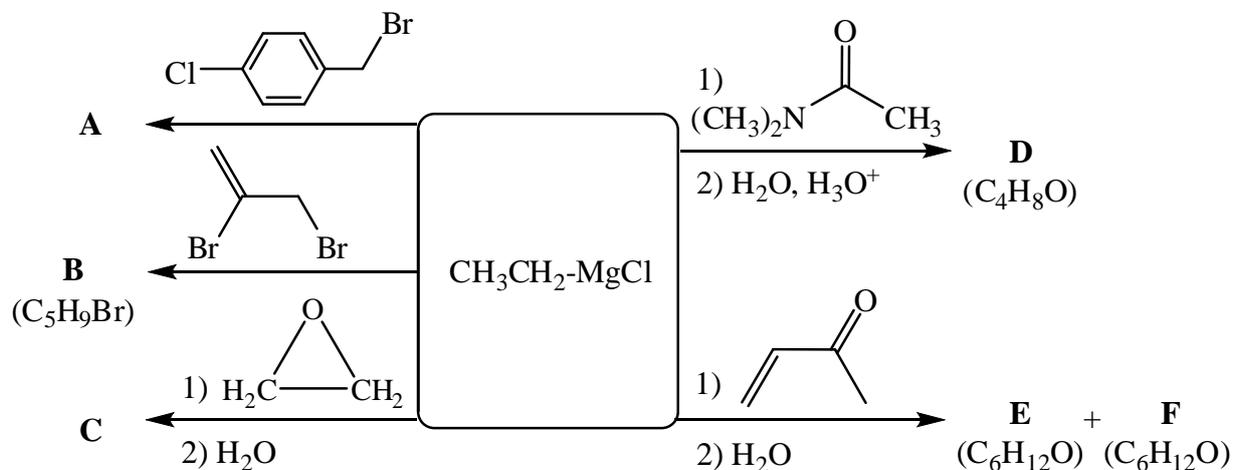
Благодаря наличию избыточной электронной плотности на атоме углерода, реактивы Гриньяра могут:

- реагировать как сильные основания, отщепляя от реагента наиболее кислый атом водорода в форме H^+ ;
- в качестве нуклеофилов (доноров электронной пары) вступать в реакции замещения атомов галогенов;
- присоединяться к поляризованным кратным связям (по электрофильным центрам).

1. Объясните значение слова «абсолютный» применительно к диэтиловому эфиру.

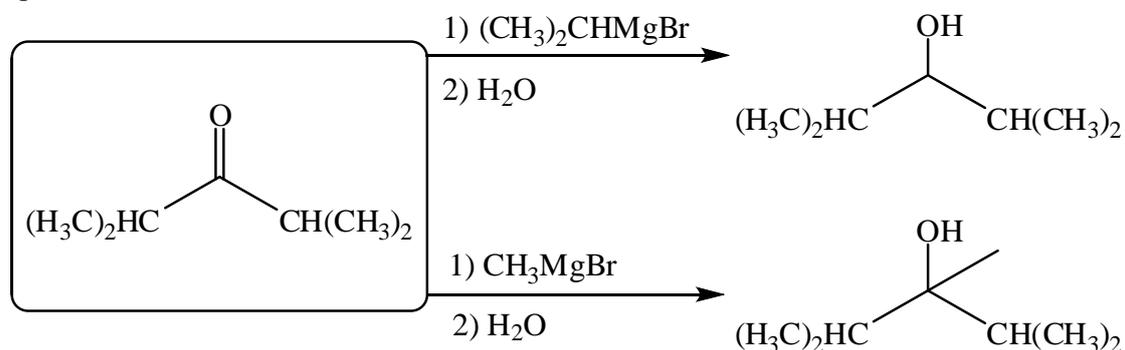
2. Реактивы Гриньяра проявляют свойства оснований или нуклеофилов в зависимости от строения добавляемых реагентов. Напишите уравнения реакций взаимодействия 1 моль реактива Гриньяра CH_3MgI с 1 моль следующих веществ: D_2O , бензилбромид ($C_6H_5CH_2Br$), углекислый газ, уксусная кислота, $(CH_3)_2NH$, циклопентадиен-1,3, ацетон (пропанон-2), бутин-1, ацетонитрил (CH_3CN), фенол.

3. Приведите формулы органических веществ А-Ф, которые образуются в результате реакций, приведенных на схеме. Считайте, что соотношение реагентов 1:1.



4. Попробуйте на основании строения бут-3-ен-2-она объяснить, почему в реакции с этилмагнийхлоридом образуется смесь изомерных продуктов **E** и **F**? Как вы думаете, почему в случае ненасыщенных альдегидов стоит ожидать только один продукт? Напишите уравнение реакции взаимодействия альдегида $CH_2=CH-C(O)H$ с CH_3MgI .

5. При взаимодействии реактива Гриньяра с кетонами в некоторых случаях наблюдается протекание побочных реакций, одной из которых является восстановление кетона. При этом на протекание этого процесса оказывает влияние строение как кетона, так и реактива Гриньяра. На представленной ниже схеме приведен пример «классического» присоединения Гриньяра к кетону и побочная реакция восстановления кетона. Попробуйте предложить 2 основных фактора, которые необходимы для протекания реакции восстановления кетона.



6. Другим побочным процессом, который может происходить при использовании реактива Гриньяра, является енолизация кетона, которая сама по себе не представляла бы большого интереса, если бы не его способность вступать в реакцию альдольной конденсации с карбонильными соединениями. Предложите структурную формулу продукта **G**, который образуется при конденсации енолят аниона с ацетоном.

