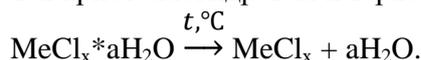
**Задание 1.** (авторы А.С. Чубаров, В.А. Емельянов).

1. Из описания металла **I** следует, что этот металл – железо. Его соединения зашифрованы в букве «У».

В триаду железа входят еще два металла VIII группы (VIII группа, побочная подгруппа) – кобальт и никель. К тому же выводу можно прийти, исходя из описания металлов и их соединений. Помимо этого, их соединения можно определить с помощью расчетов, приведенных ниже.

Поскольку вещество **C** реагирует с нитратом серебра с образованием белого творожистого осадка, растворимого в растворе аммиака, можно заключить, что в состав **C** входят хлорид-ионы. Так как вещество **C** при нагревании теряет часть своей массы, превращаясь в безводную соль **D**, можно предположить, что соединение **C** является кристаллогидратом и теряет воду при нагревании:



Массовая доля металла в соли **D** составляет 45,4 %. Составим уравнение:  $M_{\text{Me}} / (M_{\text{Me}} + 35,5 \times x) = 0,454$ . Из уравнения следует, что  $M_{\text{Me}} = 29,52x$ . Подходят следующие катионы:  $M_{\text{Me}} = 59,04$  ( $\text{Co}^{2+}$ , 58,93;  $\text{Ni}^{2+}$ , 58,69); 88,56 ( $\text{Y}^{3+}$ , 88,91); 118,08 ( $\text{Sn}^{4+}$ , 118,71). Меньший разброс рассчитанного значения и средней атомной массы получается при выборе металла кобальта, что также подтверждается характерными изменениями окраски в процессе обезвоживания. Эти предположения также подтверждаются при просмотре описания элементов, в частности, они должны образовывать «триаду элементов», а также образовывать большое количество цветных соединений для окрашивания эмалей. Из расчетов следует, что **D** –  $\text{CoCl}_2$  – хлорид кобальта(II).

Тогда **C** – его кристаллогидрат. Потеря массы при прокаливании составляет 45,4 % от массы исходного соединения. Составляем уравнение:  $18a / (59 + 35,5 \times 2 + 18a) = 0,454$ , решая которое, получаем,  $a = 6$ . Соль **C** –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – гексагидрат хлорида кобальта(II) или хлорид гексааквакобальта(II).

Соединения кобальта зашифрованы в букве «Н».

По зеленой окраске раствора соли **A** и зеленому осадку, образующемуся в реакции с недостатком аммиака, можно предположить, что речь идет о солях никеля. При реакции с нитратом бария образуется белый осадок, не реагирующий с соляной кислотой, что является характеристикой наличия в составе соли сульфат ионов. Массовая доля металла в соли **A** составляет 37,94 %. Составим уравнение:  $M_{\text{M}} / (M_{\text{M}} + 96x) = 0,3794$ , откуда  $M_{\text{M}} = 58,69x$ , где  $x$  – целое или полуцелое число. Подходят следующие катионы:  $M_{\text{M}} = 58,69$  ( $\text{Co}^{2+}$ , 58,93;  $\text{Ni}^{2+}$ , 58,69); 88,04 ( $\text{Y}^{3+}$ , 88,91); 117,38 ( $\text{Sn}^{4+}$ , 118,71). Руководствуясь теми же критериями, что и для кобальта, а также с учетом того, что кобальт уже задействован, выбираем никель. Безводная соль **A** –  $\text{NiSO}_4$  – сульфат никеля(II).

Соединения никеля зашифрованы в букве «Г».

2. Формулы и названия неизвестных веществ:

**D** –  $\text{CoCl}_2$  – хлорид кобальта(II); **O** –  $\text{CoSO}_4$  – сульфат кобальта(II);

**C** –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – гексагидрат хлорида кобальта(II);

**H** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  – хлорид гексаамминкобальта(II); **S** –  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  (18,00 % Co) – тетратиоцианатокобальтат(II) аммония или тетрароданокобальтат(II) аммония;

**T** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – хлорид гексаамминкобальта(III); **A** –  $\text{NiSO}_4$  – сульфат никеля(II);

**B** –  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  (или  $\text{NiO}(\text{OH})$ ) – гидроксид никеля (III); **E** –  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – гидроксид никеля(II);

**R** –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  – гидроксид гексаамминникеля(II); **F** –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – гидроксид железа(III);

**G** –  $\text{FeS}$  – сульфид железа(II); **M** –  $\text{FeCl}_3$  – хлорид железа(III); **I** – Fe – железо;

**Y** –  $\text{FeCl}_2$  – хлорид железа(II); **J** –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – оксид железа(II, III).

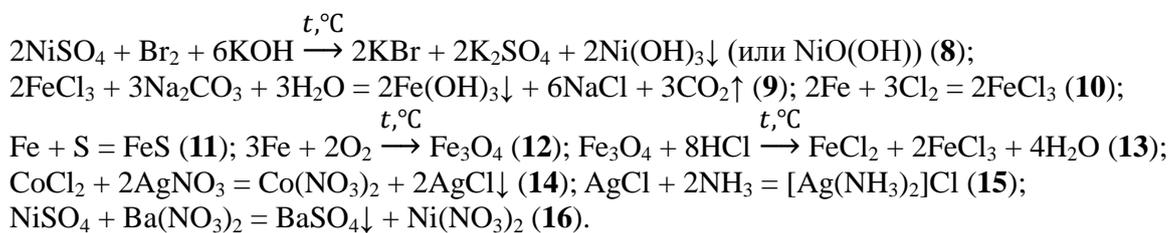
3. Уравнения реакций:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (розовый)  $\xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$   $6\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CoCl}_2$  (синий) (1);

$\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{SCN} = (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (2);  $\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (3);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CoSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (4);

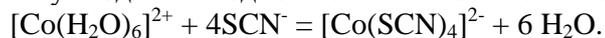
$2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$  (5);

$\text{NiSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (6);  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  (7);



4. Зашифрованная фраза «Do Chemistry».

5. Процесс получения тиоцианатного комплекса по сути сводится к замещению координированных молекул воды в исходном гексааквакомплексе на тиоцианат-ионы:



То есть имеет место конкуренция за координационные места кобальта(II) между водой и тиоцианат ионами. Ацетон добавляют для снижения концентрации воды, все еще обеспечивая достаточную полярность растворителя.

#### Система оценивания:

1. Определение металлов по 0,5 б, соответствие буквам по 0,5 б, группа в ПС 1 б.  $0,5*2*3+1 = 4$  б.
  2. Формулы веществ по 0,25 б, названия по 0,25 б .....  $0,25*2*16 = 8$  б.
  3. Уравнения реакций по 1 б. ....  $1*16 = 16$  б.
  4. Фраза «Do Chemistry» 1 б. .... 1 б.
  5. Уменьшение концентрации воды, конкуренция 1 б. .... 1 б.
- Всего ..... 30 баллов.

#### Задание 2. (авторы Д.Г. Гулевич, В.А. Емельянов).

1. Для оценки pH в растворе серной кислоты необходимо сначала оценить концентрацию  $\text{H}^+$ :

$$[\text{H}^+] = 2\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2*3*10^{-2} = 6*10^{-2} \text{ М. } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(6*10^{-2}) = 1,22.$$

Следовательно, потенциал водородного электрода (полуреакции  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ ) равен

$$E = 0,0 - 0,059*1,22 = -0,072 \text{ В.}$$

2. Уравнение реакции:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2 + \text{ZnSO}_4$ . Чтобы разность потенциалов была положительной, надо от большего значения потенциала отнять меньшее, т.е. напряжение между каждой парой электродов составит  $U = \Delta E = -0,072 - (-0,76) = 0,688 \text{ В.}$

«Вольтов столб» представляет собой последовательно соединенные гальванические элементы, в количестве 50 штук. При последовательном соединении электрической цепи её напряжение равно сумме напряжений на отдельных участках цепи.  $U_\Sigma = U_1 + U_2 + \dots + U_n$ . Так как цепь составлена из одинаковых гальванических элементов, то  $U_\Sigma = nU = 50*0,688 = 34,4 \text{ В.}$

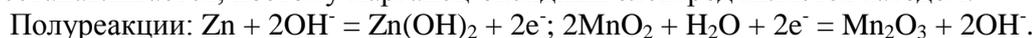
3. По определению, катодом называется электрод, на котором проходит процесс восстановления. В гальваническом элементе (в отличие от электролизера) он имеет положительный заряд. В данном случае катод - это водородный электрод. Медь заряжается положительно, поскольку ионы водорода "снимают" электроны с поверхности меди.

Анодом называется электрод, на котором проходит процесс окисления. В гальваническом элементе он имеет отрицательный заряд. В данном случае анод - это цинковый электрод. Цинк заряжается отрицательно, поскольку поверхность цинка "покидают" положительно заряженные катионы  $\text{Zn}^{2+}$ .

Даже если Вы всего этого не знали, в условии задачи сказано, что для вычисления напряжения, возникающего между электродами, надо от потенциала катода отнять потенциал анода, причем разность потенциалов должна быть положительной. Следовательно, катодом является электрод, имеющий больший потенциал, анодом - меньший. А для определения заряда достаточно было внимательно посмотреть на рисунок со схематичным изображением "Вольтова столба", где были подписаны пластинки и проставлены знаки полюсов.

4. По условию, цинк окисляется до гидроксида цинка(II), а диоксид марганца восстанавливается до оксида марганца(III):  $2\text{MnO}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Помимо этих четырех веществ, в составе батарейки есть еще гидроксид калия и вода, молекулы которой нам как раз и не хватает в реагентах. Следовательно, уравнение реакции, протекающей при работе щелочной батарейки, будет выглядеть следующим образом:  $2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Цинк окисляется, поэтому цинковый электрод является анодом, а диоксид марганца восстанавливается, поэтому марганец-оксидный электрод является катодом.



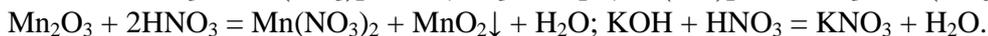
5. Для того, чтобы посчитать срок службы калькулятора в часах, нужно общий заряд батарейки поделить

на силу тока, необходимую для работы калькулятора:  $150 \text{ мА} \cdot \text{ч} / 0,13 \text{ мА} = 1154 \text{ часа}$ .

Количество расчетных олимпиадных задач, которые можно решить за это время:

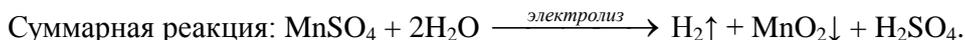
$$1154 \cdot 60 / 30 = 2308 \text{ задач.}$$

6. Уравнения реакций растворения содержимого отработанной батарейки в разбавленной азотной кислоте (диоксид марганца не растворяется и не реагирует):



7. Растворение карбоната марганца:  $\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ .

Полуреакции: Анод:  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ . Катод:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ .



На катоде выделяется  $\nu(\text{H}_2) = (224/22,4) = 10 \text{ моль}$ . По стехиометрии реакции  $\nu(\text{MnO}_2) = \nu(\text{H}_2)$ .

При 90 % выходе  $\nu(\text{MnO}_2) = 0,9\nu(\text{H}_2) = 9 \text{ моль}$ .

Тогда масса диоксида марганца  $m(\text{MnO}_2) = M(\text{MnO}_2) \cdot \nu(\text{MnO}_2) = 87 \text{ г/моль} \cdot 9 \text{ моль} = 783 \text{ г}$ .

**Система оценивания:**

|  |                   |
|--|-------------------|
| 1. Вычисление pH 2 б., расчет потенциала водородного электрода 1 б. ....             | 2+1 = 3 б.        |
| 2. Уравнение реакции 1 б., напряжение между парами 2 б., полное напряжение 1 б. .... | 1+2+1 = 4 б.      |
| 3. Катод и анод по 1 б., знаки зарядов по 1 б. ....                                  | 2+2 = 4 б.        |
| 4. Уравнение суммарной реакции 1 б, катод и анод по 1 б., полуреакции по 1 б. ....   | 1+2+2 = 5 б.      |
| 5. Срок службы калькулятора 2 б., количество задач 1 б. ....                         | 2+1 = 3 б.        |
| 6. Уравнения реакций по 1 б. ....  | 1*4 = 4 б.        |
| 7. Уравнения реакций по 1 б., полуреакции по 1 б., масса $\text{MnO}_2$ 2 б. ....    | 2+2+2 = 6 б.      |
| <b>Всего</b> .....   | <b>29 баллов.</b> |

**Задание 3.** (авторы Н.В. Рубан, В.А. Емельянов).

1. Элемент **X**, образующий твердое горючее простое вещество желтого цвета, - сера, при горении которой образуется сернистый газ или диоксид серы (**C**), обладающий резким кислым запахом:  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$  (1).

2. Так как серый порошок полностью (5 г) вошел в состав вещества **P**, то серы в его составе оказалось  $13,89 - 5 = 8,89 \text{ г}$ . Тогда массовая доля серы в нем  $\omega(\text{S}) = 8,89/13,89 = 0,64$ , а молярная масса **P**  $M_{\text{P}} = 32n/0,64 = 50n$ , где  $n$  – число молей атомов серы в одном моле **P**.

При  $n = 1$   $M_{\text{P}} = 50 \Rightarrow M_{\text{остатка}} = 50 - 32 = 18$ , что могло бы соответствовать двум атомам **Be**, но вещества  $\text{Be}_2\text{S}$  не бывает.

При  $n = 2$   $M_{\text{P}} = 100 \Rightarrow M_{\text{остатка}} = 100 - 2 \cdot 32 = 36$ , что могло бы соответствовать трем атомам **C**, но трудно ожидать, чтобы сера реагировала с углеродом со вспышкой, да и вещество  $\text{C}_3\text{S}_2$  не является твердым, а представляет из себя красную летучую жидкость.

При  $n = 3$   $M_{\text{P}} = 150 \Rightarrow M_{\text{остатка}} = 150 - 3 \cdot 32 = 54$ , что соответствует двум атомам **Al**. Такой состав хорошо согласуется с привычными степенями окисления для этих элементов. Порошок алюминия действительно имеет серый цвет, а его смесь с серой вспыхивает от пламени и приводит к образованию твердого сульфида алюминия (вещество **P**):  $2\text{Al} + 3\text{S} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{S}_3$  (2).

При больших значениях  $n$  не получается решений, подходящих под условие.

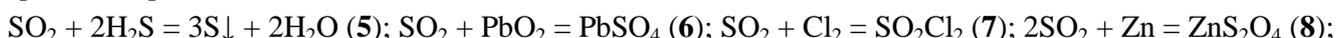
3. Уравнение реакции сульфида алюминия с водой  $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{S} \uparrow + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$  (3).

Вещество **D** – сероводород. В лаборатории его обычно получают взаимодействием сульфида железа с соляной кислотой:  $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$  (4), но подойдут и некоторые другие сульфиды (с не очень низкой растворимостью) и другие не окисляющие кислоты. Другой весьма удобный способ его получения

– нагревание расплава смеси серы с парафином:  $\text{C}_x\text{H}_y + \text{S} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{C}_x\text{H}_{y-2} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ . Очевидный, казалось бы,

метод – нагревание расплавленной серы в токе водорода:  $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{S}$  – практически не используется из-за того, что водород не реагирует полностью и в результате получается смесь сероводорода и водорода. Тем не менее, такой способ тоже засчитывается за верный ответ.

4. Уравнения реакций:



5. Возьмем 100 г вещества **E**. В этой массе содержится 40,56 г серы, 30,36 г кислорода и 29,08 г натрия. Поделим массу каждого элемента на его молярную массу. Получим:

S: 40,56/32 = 1,268; O: 30,36/16 = 1,898; Na: 29,08/23 = 1,264.

Поделив все значения на наименьшее, получим соотношение количества атомов в веществе

S : O : Na = 1 : 1,5 : 1 => формула вещества **E** – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это тиосульфат натрия. Получают его кипячением серы в водном растворе сульфита натрия, который можно получить взаимодействием сернистого газа с избытком щелочи: 2SO<sub>2</sub> + NaOH = Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  $\xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

6. Уравнения реакций:



**Система оценивания:**

1. Названия элемента X и газа C по 1 б., уравнение реакции 1 б. .... 1\*2+1 = 3 б.
  2. Названия веществ В и Р по 1 б., расчет 2 б., уравнение реакции 1 б. .... 1\*2+2+1 = 5 б.
  3. Название вещества D 1 б., уравнения реакций по 1 б. .... 1+1\*2 = 3 б.
  4. Уравнения реакций по 1,5 б. .... 1,5\*6 = 9 б.
  5. Формула вещества E 1 б., название 1 б, способ получения 2 б. .... 1+1+2 = 4 б.
  6. Уравнения реакций по 1,5 б. .... 1,5\*4 = 6 б.
- Всего** ..... 30 баллов.

**Задание 4. (автор К.А. Коваленко).**

1-3. Начнём с условия 2. Известно, что газообразные простые вещества — это H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и инертные газы. Из четырёх элементов можно составлять 6 типов бинарных соединений, различающихся качественным составом. Инертные газы, скорее всего не относятся к зашифрованным элементам — в условиях 5–10 описаны свойства большого числа бинарных соединений. Отметим, что F и Cl принадлежат одной группе Периодической системы, тогда как N, O, F — одному периоду. Мы помним, что водород может размещаться и в I и в VII группе.

Итак, из элементов H, F, Cl, N, O можно составить бинарные соединения: HF, HCl, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>, NCl<sub>3</sub>, OF<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>... список далеко не полный. Вряд ли это поможет нам установить неизвестные элементы.

Попробуем обратиться к условию 7: простые вещества могут образовывать 5 бинарных соединений, при этом в прямой реакции в основном образуется газ Г с плотностью 6,5 г/л (н.у.) и массовой долей одного элемента 78 %. Молярная масса этого газа примерно 6,5·22,4 ≈ 146 г/моль, при этом на один элемент приходится ≈ 114 г/моль, а на другой ≈ 32 г/моль — сера. Тогда другой элемент — это фтор, а бинарное соединение Г — SF<sub>6</sub>.

Сера и фтор не принадлежат ни одной группе, ни одному периоду, значит, один из оставшихся двух элементов является либо групповым аналогом серы, либо фтора, а второй элемент, который может давать соли, является металлом, расположенным во 2-м или 3-м периоде. Таких металлов не много: Li, Be, Na, Mg, Al. И сульфиды, и фториды — это соли слабых кислот: H<sub>2</sub>S и HF, соответственно. Соль Д содержит 81 % одного из элементов — скорее всего неметалла. Попробуем подобрать. Если это сульфид, то Д = M<sub>2</sub>S<sub>n</sub>.

$$\omega(\text{S}) = \frac{32n}{32n + 2M} = \frac{1}{1 + \frac{M}{16n}} \quad \square \quad M = 16n \cdot \left( \frac{1}{\omega} - 1 \right) = 3,73n \text{ (если } \omega(\text{S}) = 81,1 \%)$$

или M = 68,5n (если ω(S) = 18,9 %).

Для валентности 2 получаем, что M = Ba, а Д = BaS. Это растворимая в воде соль, раствор которой имеет сильно щелочную среду.

Попробуем фторид, тогда Д = MF<sub>n</sub>.

$$\omega(\text{F}) = \frac{19n}{19n + M} = \frac{1}{1 + \frac{M}{19n}} \quad \square \quad M = 19n \cdot \left( \frac{1}{\omega} - 1 \right) = 4,43n \text{ (если } \omega(\text{F}) = 81,1 \%)$$

или M = 81,5n (если ω(F) = 18,9 %)

Для n = 2 молярная масса металла M ≈ 9, что соответствует бериллию.

По условию 5 два простых вещества при взаимодействии образуют плохо растворимое в воде бинарное соединение. Это соединение может быть фторидом или сульфидом металла. В сульфиде бериллия BeS ω(S) = 78,0 %, а во фториде бария BaF<sub>2</sub> ω(Ba) = 78,3 %. Оба они плохо растворимы в воде, но

барий все-таки лучше подходит по численным данным в условии. Кроме того, гидроксид бериллия относится к амфотерным гидроксидам (бериллий является диагональным аналогом алюминия), и является слабым основанием, поэтому в растворе  $\text{BeF}_2$  гидролиз будет протекать как по аниону, так и по катиону и среда не может быть сильно щелочной. А на самом деле в растворе этой соли гидролиз по катиону протекает в большей степени, чем по аниону, поэтому среда в растворе  $\text{BeF}_2$  слабо кислая. Тогда  $\mathbf{A} = \text{BaF}_2$ ,  $\mathbf{Д} = \text{BaS}$ .

Итак, три элемента — это Ba, F, S. Ни одна пара из них не относится ни к одной группе, ни к одному периоду. Это означает, что четвёртый элемент должен быть одновременно «однотруппником» одного из них и располагаться в одном периоде с другим. Кроме того, простое вещество этого элемента должно быть газом! Значит, это может быть O или Cl. По условию 10 простые вещества 2-х элементов не могут реагировать между собой. Это более соответствует паре O и F, чем паре Cl и F. Кроме того, в оксиде серы(IV)  $\text{SO}_2$  массовые доли элементов по  $\frac{1}{2}$ , что соответствует условию б: тогда  $\mathbf{Б} = \text{SO}_2$ , а  $\mathbf{В} = \text{SO}_3$ . Итак, четвёртый элемент — это кислород.

Условие 9 описывает реакцию между барием и кислородом — оксид бария в избытке кислорода при нагревании может давать пероксид бария, действием серной кислотой на который можно получить пероксид водорода, обладающий окислительно-восстановительной двойственностью. Тогда  $\mathbf{Е} = \text{BaO}$ ,  $\mathbf{Ж} = \text{BaO}_2$ ,  $\mathbf{З} = \text{H}_2\text{O}_2$ .

Ответы на вопросы 1-3:

1. Элементы: O, F, S, Ba.

2. Аллотропные модификации образуют только 2 из четырех найденных элементов.

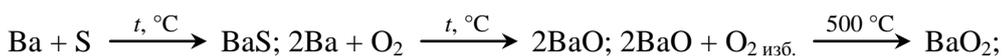
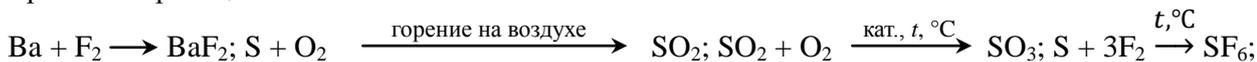
O: дикислород (или кислород)  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ .

Сера: ромбическая  $\text{S}_8$  и моноклинная  $\text{S}_8$ . Можно зачесть в качестве одного из ответов и пластическую серу, которую раньше считали за одну из аллотропных модификаций.

3. Формулы веществ **A-З**:

|                |               |               |               |              |              |                |                        |
|----------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|----------------|------------------------|
| <b>A</b>       | <b>Б</b>      | <b>В</b>      | <b>Г</b>      | <b>Д</b>     | <b>Е</b>     | <b>Ж</b>       | <b>З</b>               |
| $\text{BaF}_2$ | $\text{SO}_2$ | $\text{SO}_3$ | $\text{SF}_6$ | $\text{BaS}$ | $\text{BaO}$ | $\text{BaO}_2$ | $\text{H}_2\text{O}_2$ |

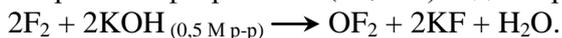
Уравнения реакций:



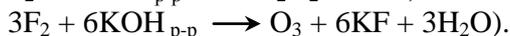
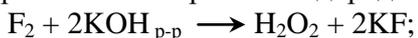
В водном растворе  $\text{BaS}$  подвергается гидролизу по аниону:  $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ , что и объясняет щелочную реакцию среды. Среда сильно щелочная, поскольку  $\text{S}^{2-}$  — анион (сопряжённое основание) очень слабой по второй ступени кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ ; равновесие в реакции гидролиза сильно сдвинуто вправо.

4. Бинарное соединение **И**, содержащее фтор и кислород (условие 10), — фторид кислорода  $\text{OF}_2$ ,  $\omega(\text{F}) = 70,4\%$  (обратите внимание, что массовые доли для других соединений были даны очень точно, до десятых процента, тогда как для этого соединения массовая доля была приведена в условии примерно). Существуют и другие бинарные соединения кислорода и фтора, например  $\text{O}_2\text{F}_2$ , но они не подходят по содержанию элементов.

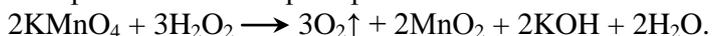
Фторид кислорода до сих пор получают по так называемому «щелочному» способу пропуская газобразного фтора в 2 % (~0,5 М) водный раствор гидроксида щелочного металла:



(Однако следует иметь в виду, что эта реакция не является основной и протекает параллельно с образованием перекиси водорода и озона:

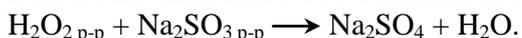


5. Выберем в качестве примера типичного окислителя перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ :



(Взаимодействие небольшого количества твёрдого перманганата калия с пергидролем (30%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) — эффектный демонстрационный опыт, называемый «Гейзер» из-за выделения большого количества теплоты и воды в виде пара).

В качестве типичного восстановителя можно выбрать сульфит натрия:



(Засчитываются любые верные реакции окисления и восстановления перекиси водорода).

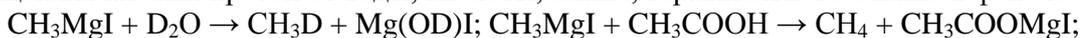
**Система оценивания:**

1. Определение элементов по 2 б. .... 2\*4 = 8 б.  
 2. Названия аллотропных модификаций по 0,5 б. .... 0,5\*4 = 2 б.  
 3. Формулы веществ А–З по 0,5 б., уравнения реакций (в т.ч. гидролиз) по 1 б.,  
 пояснение сильно щелочной среды (очень слабая кислота) 1 б. .... 0,5\*8+1\*9+1 = 14 б.  
 4. Формула вещества И и уравнение реакции его получения по 2 б. .... 2+2 = 4 б.  
 5. Уравнения реакций вещества З с типичным Ox и Red по 1 б. .... 1+1 = 2 б.  
**Всего** ..... 30 баллов.

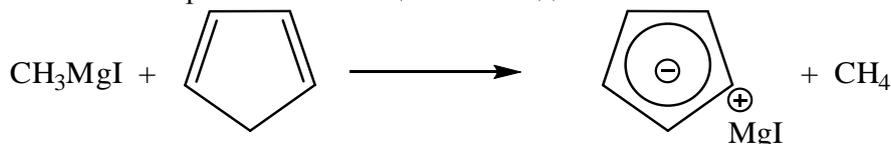
**Задание 5. (авторы А.С. Чубаров, В.Н. Конев)**

1. Для получения реактивов Гриньяра используются «абсолютные» (безводные, осушенные) растворители, такие как диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан. Необходимость использования безводных растворителей обусловлена тем, что реактивы Гриньяра разрушаются при взаимодействии с водой и не образуются в растворителях, содержащих воду.

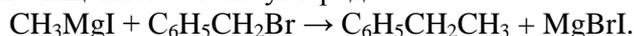
2. В пяти из описанных реакций реактив Гриньяра проявляет свойства типичного сильного основания, отщепляя кислый протон от воды, кислоты, амина, терминального алкина и фенола.



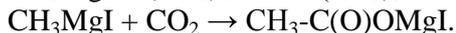
Отщепление протона от цикlopentadiена-1,3 под действием метилмагнийиодида происходит из-за образования очень стабильного ароматического цикlopentadiенил-аниона.



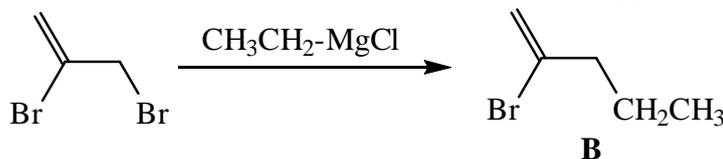
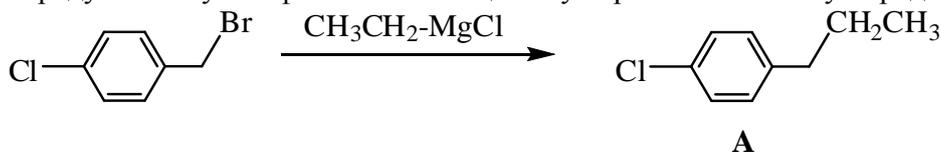
При взаимодействии метилмагнийиодида с бензилбромидом происходит реакция замещения С-нуклеофилом атома брома у насыщенного атома углерода.



В оставшихся реакциях нуклеофильный атом углерода реактива Гриньяра присоединяется к электрофильному атому углерода реагента, на котором имеется частичный положительный заряд.

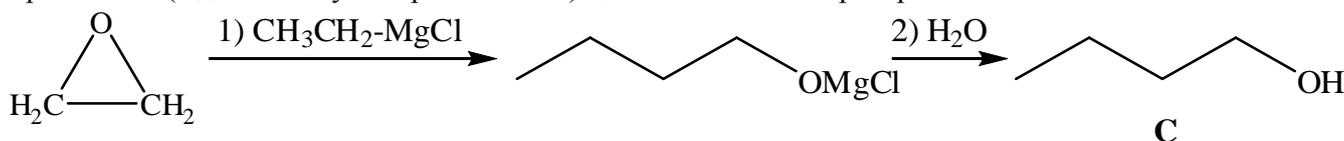


3. А и В являются продуктами нуклеофильного замещения у первичного атома углерода.

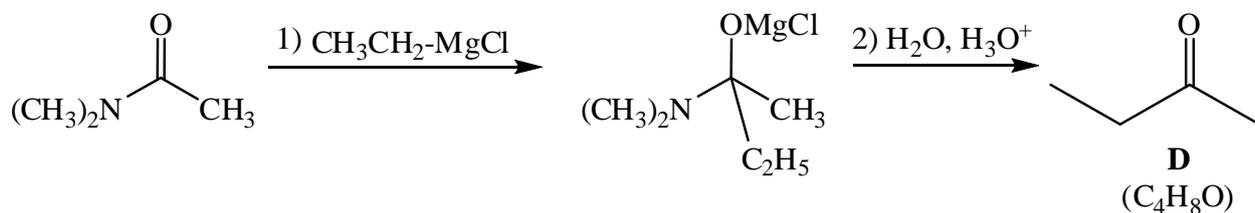


(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Br)

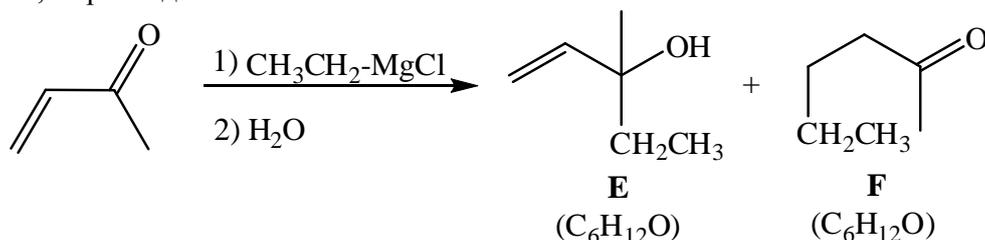
Раскрытие оксиранового кольца окиси этилена происходит в результате атаки нуклеофильного атома углерода реактива Гриньяра по электрофильному атому С, связанному с кислородом. Стоит отметить, что напряженные (в данном случае трехчленный) циклы очень легко раскрываются.



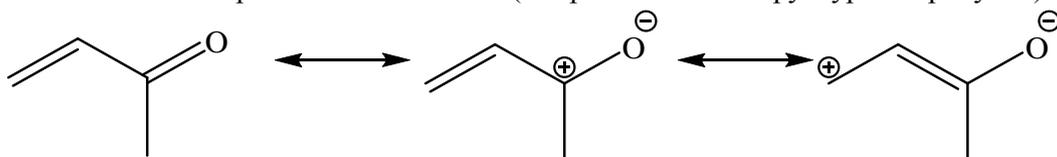
При кислотной обработке продукта взаимодействия реактива Гриньяра и амида образуется кетон и соль диметиламина.



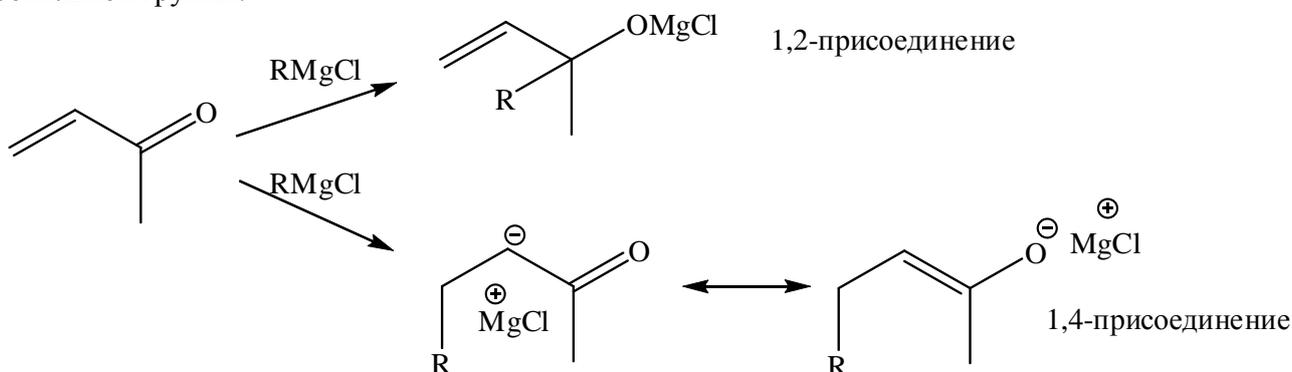
Реактивы Гриньяра не селективно реагируют с 1,2-ненасыщенными кетонами с образованием продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.



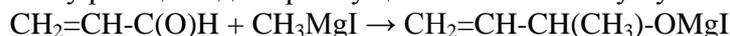
4. В реакции с бут-3-ен-2оном получается смесь изомерных продуктов **E** и **F** из-за перераспределения электронной плотности по сопряженной  $\pi$ -системе (см. резонансные структуры на рисунке).



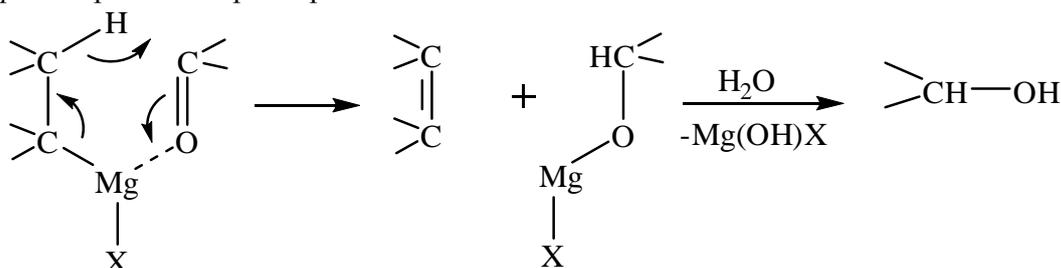
Таким образом, возможно присоединение полярного реактива Гриньяра не только по связи  $\text{C}=\text{O}$ , но и  $\text{C}=\text{C}$ . Стоит отметить, что даже при избытке реактива Гриньяра для случая 1,4-присоединения дальнейшее присоединение второго эквивалента реактива не будет протекать из-за енолизации карбонильной группы.



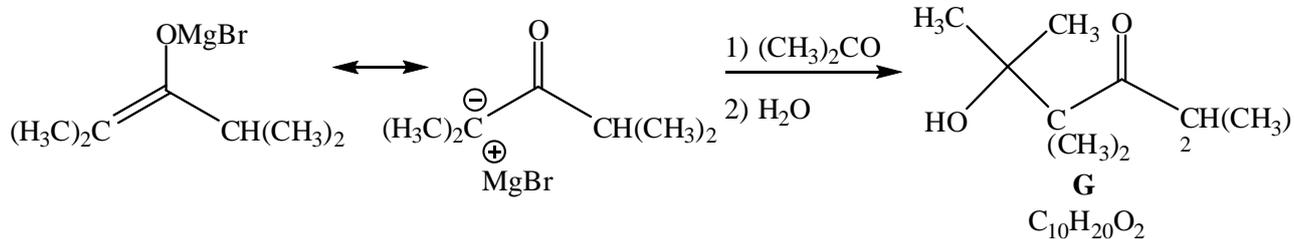
В случае непредельного альдегида на атоме углерода карбонильной группы наблюдается больший положительный заряд, поэтому реакция идет преимущественно по этому пути.



5. Считается, что реакция восстановления кетонов до спиртов под действием реактивов Гриньяра протекает через циклическое переходное состояние, в котором происходит перенос гидрид-иона от  $\beta$ -углеродного атома реактива Гриньяра на карбонильный углерод кетона. Доля этого процесса возрастает с увеличением объема заместителей как в кетоне, так и в реактиве Гриньяра. Также необходимо наличие  $\beta$ -атома водорода в реактиве Гриньяра.



6. Ниже представлена реакция альдольной конденсации, которая протекает в случае енолят-иона. Структуру полученного продукта можно определить по брутто-формуле получаемого соединения.



**Система оценивания:**

1. «Абсолютный» - безводный, осушенный 1 б. .... 1 б.
  2. Уравнения реакций по 1,5 б (только за формулы по 1 б.) ..... 1,5\*10 = 15 б.
  3. Формулы веществ **A-F** по 1,5 б. .... 1,5\*6 = 9 б.
  4. Объяснение образования смеси изомерных продуктов **E** и **F** 1 б., объяснение отсутствия смеси в случае альдегидов 1 б., уравнение реакции с альдегидом 1 б. .... 1+1+1 = 3 б.
  5. Два фактора, необходимых для протекания реакции восстановления по 1 б. .... 1\*2 = 2 б.
  6. Структурная формула вещества **G** 1 б. .... 1 б.
- Всего** ..... 31 балл.

**Критерии определения победителей и призеров  
Всесибирской открытой олимпиады школьников по химии  
(2015-2016 учебный год)**

Общее количество учащихся на отборочных этапах Олимпиады составило 5432 человек, из них 3980 приняли участие в Первом (очном) отборочном этапе, 908 участвовали во Втором (заочном) отборочном этапе. К участию в Третьем (очном) заключительном этапе были приглашены 1626 школьников, из них 1240 победителей и призеров Первого (очного) этапа, 419 победителей и призеров Второго (заочного) этапа, а также 176 победителей и призеров заключительного этапа 2014–2015 уч. г., продолжающих обучение. Согласно Положению, победители и призеры Олимпиады были определены по результатам Заключительного этапа. Общее число победителей и призеров по всем классам (8, 9, 10, 11) составило 362 человека, что составляет ~22 % от числа участников Заключительного этапа. Количество победителей составило 69 человека, что составляет 4,2 % от числа участников Заключительного этапа.

Основываясь на **общем рейтинге** участников и учитывая **наличие заметных разрывов** в баллах, набранных группами участников в верхней части рейтинга, жюри Олимпиады разработало следующие критерии определения победителей и призеров:

**11 класс:**

**диплом победителя:**

участники, набравшие 108 баллов и более;

**диплом призера:**

**2 степени** – от 77 до 107 баллов;

**3 степени** – от 59 до 77 баллов;

**10 класс:**

**диплом победителя:**

участники, набравшие 106 баллов и более;

**диплом призера:**

**2 степени** – от 80 до 101 балла;

**3 степени** – от 49 до 78 баллов;

**9 класс:**

**диплом победителя:**

участники, набравшие 96,5 балла и более;

**диплом призера:**

**2 степени** – от 81 до 95,5 балла;

**3 степени** – от 64,5 до 80,5 балла;

**7–8 класс:**

**диплом победителя:**

участники, набравшие 76 баллов и более;

**диплом призера:**

**2 степени** – от 58 до 72 баллов;

**3 степени** – от 44,5 до 56,5 балла;

Председатель жюри по химии  
д.х.н., проф.



В. А. Резников