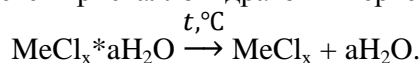
**Задание 1.** (авторы А.С. Чубаров, В.А. Емельянов).

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. Если не очень знаком термин «триада», то обратимся к началу условия задачи: «количество протонов в ядре атома металла, соединения которого представлены в большой букве «Н», на единицу больше, чем в металле из буквы «У», но на единицу меньше, чем в металле из буквы «Г»». Металл, в ядре которого на один протон больше, чем в ядре атома железа, – кобальт. Следовательно, в букве «Н» зашифрованы соединения кобальта. В ядре атома кобальта на один протон меньше, чем в ядре атома никеля, следовательно, в букве «Г» зашифрованы соединения никеля.

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: $M_{\text{Me}} = 59,04$ (Co^{2+} , 58,93; Ni^{2+} , 58,69); 88,56 (Y^{3+} , 88,91); 118,08 (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** – 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: $M_{\text{M}} = 58,69$ (Co^{2+} , 58,93; Ni^{2+} , 58,69); 88,04 (Y^{3+} , 88,91); 117,38 (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** – NiSO_4 – сульфат никеля(II).

Соединения никеля зашифрованы в букве «Г».

2. Формулы и названия неизвестных веществ:

D – CoCl_2 – хлорид кобальта(II); **O** – CoSO_4 (класс обычных солей H_2SO_4) – сульфат кобальта(II);

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

H – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (25,40 % Co , 6 молекул NH_3) – хлорид гексаамминкобальта(II);

S – $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (18,00 % Co , 4 аниона SCN^-) – тетрацианокобальтат(II) или тетрароданокобальтат(II) аммония;

T – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальта(III) (22,03 % Co , 6 молекул NH_3 , одинаковое строение с

H, близкий состав, отличие только в степени окисления металла); **A** – NiSO_4 – сульфат никеля(II);

B – $\text{Ni}(\text{OH})_3$ (или $\text{NiO}(\text{OH})$), относится к тому же классу соединений, что **F** и **E**) – гидроксид никеля (III);

E – $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – гидроксид никеля(II); **R** – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ (30,12 % Ni) – гидроксид гексаамминникеля(II);

F – Fe(OH)₃ – гидроксид железа(III); **G** – FeS – сульфид железа(II); **M** – FeCl₃ – хлорид железа(III);
I – Fe – железо; **Y** – FeCl₂ – хлорид железа(II); **J** – Fe₃O₄ – 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);
 $2\text{NiSO}_4 + \text{Br}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$ $2\text{KBr} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow$ (или NiO(OH)) (8);
 $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2\uparrow$ (9); $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ (10);
 $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ (11); $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$ Fe_3O_4 (12); $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$ $\text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (13);
 $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (14); $\text{CoCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{AgCl}\downarrow$ (15);
 $\text{NiSO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (16);

4. Зашифрованная фраза «Do Chemistry».

Система оценивания:

1. Определение металлов по 1 б, соответствие буквам по 1 б, группа в ПС 1 б. 1*2*3+1 = 7 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.
- Всего** 32 балла.

Задание 2. (автор В.А. Емельянов).

1. 1 – Fe; 2 – Mo; 3 – P; 4 – Se; 5 – O; 6 – Br; 7 – I; 8 – C; 9 – F; 10 – Cl; 11 – H; 12 (вправо) – Cu; 12 (вниз) – Mn; 13 – Cr; 14 – B; 15 – K; 16 – S; 17 – Zn; 18 – Co; 19 – Na; 20 – Ca; 21 – N.

2. «Главным» атомом, находящимся в центре молекулы хлорофилла, является атом магния.

Хлорофилл имеет зеленый цвет, и именно это «роднит» его с хлором, поскольку у этих слов один корень (греч. хлорэс – зеленый).

3. Уравнения реакций:

- а) $5\text{O}_2 + 2\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5$; б) $\text{O}_2 + \text{C} = \text{CO}_2$; в) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{O}_2 + \text{Cu} = \text{CuO}$; д) $3\text{O}_2 + 2\text{Cr} = \text{Cr}_2\text{O}_3$;
 е) $3\text{O}_2 + 2\text{B} = \text{B}_2\text{O}_3$; ж) $\text{O}_2 + 2\text{Zn} = \text{ZnO}$; з) $\text{O}_2 + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{O}_2$ (Na_2O засчитывается); и) $\text{O}_2 + 2\text{Ca} = \text{CaO}$.

Система оценивания:

1. Каждый правильно угаданный элемент по 0,5 б. 0,5*22 = 11 б.
 2. Магний 2 б., цвет хлорофилла 1 б., оба зеленые 1 б. 2+1+1 = 4 б.
 3. Уравнения реакций по 1 б. 1*9 = 9 б.
- Всего** 24 балла.

Задание 3. (автор Н.В. Рубан).

1. В периодической системе один элемент, удовлетворяющий надписи на этикетке, – алюминий (Al).

2. Так как серый порошок полностью (5 г) вошел в состав вещества **P**, то массовая доля алюминия в нем $\omega(\text{Al}) = 5/13,89 = 0,36$, а молярная масса $M_{\text{P}} = 27n/0,36 = 75n$, где n – число молей атомов алюминия в одном моле **P**.

При n = 1 $M_{\text{P}} = 75 \Rightarrow M_{\text{остатка}} = 75 - 27 = 48$, что могло бы соответствовать атому Ti, двум атомам Mg или трем атомам O, но ни один из этих элементов не образует простого вещества, являющегося желтым порошком при обычных условиях.

При n = 2 $M_{\text{P}} = 150 \Rightarrow M_{\text{остатка}} = 150 - 2*27 = 96$, что могло бы соответствовать атому Mo или трем атомам S. Но молибден опять же не подходит по физическим свойствам, а вот сера в виде простого вещества действительно твердая и желтая. Более того, состав Al_2S_3 (вещество **P**) хорошо согласуется с привычными степенями окисления для этих элементов и с описанным в задаче экспериментом.

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

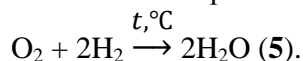
Итак, элемент **X** – сера.

3. Уравнение реакции 1: $2\text{Al} + 3\text{S} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}}$ Al_2S_3 (1).

4. Уравнения реакций **2, 3**: $S + H_2 \xrightarrow{t, ^\circ C} H_2S$ (**2**); $Al_2S_3 + 6H_2O = 3H_2S \uparrow + 2Al(OH)_3$ (**3**).

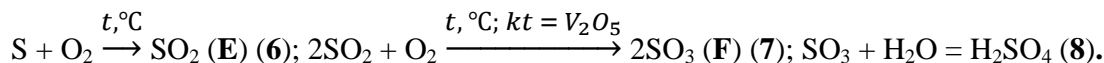
5. Один из возможных лабораторных методов получения водорода: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$ (**4**).

«Гремучая смесь» - смесь водорода (H_2) и кислорода (O_2) в мольном (объемном) соотношении 2:1 соответственно. Уравнение реакции при ее взрыве:

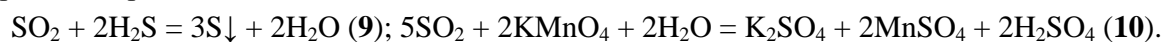


6. Возьмем 100 грамм вещества **D**. В этой массе содержится 33 г серы, 65 г кислорода и 2 г водорода. Поделим массу каждого компонента на его молярную массу. Получим: **S**: $33/32 = 1,03$; **O**: $65/16 = 4,06$; **H**: $2/1 = 2$. Поделив все значения на наименьшее, получим соотношение **S** : **O** : **H** = 1 : 4 : 2 \Rightarrow формула вещества **D** – H_2SO_4 .

7. Уравнения реакций, представленных на схеме синтеза вещества **D**:



Уравнения реакций **9-10**:



Система оценивания:

1. Название и символ элемента **Y** по 0,5 б. $0,5 \cdot 2 = 1$ б.
 2. Элемент **X** 1 б., подтверждение расчетом 2 б. $1 + 2 = 3$ б.
 3. Уравнение реакции 1 б. 1 б.
 4. Уравнение реакции (2) 1 б., реакции (3) 2 б. $1 + 2 = 3$ б.
 5. Метод (4) 2 б., компоненты и соотношение по 1 б., уравнение реакции (5) 1 б. $2 + 1 \cdot 2 + 1 = 5$ б.
 6. Расчет формулы **D** 2 б. 2 б.
 7. Формулы **E** и **F** по 1 б., уравнения реакций 6-8 по 1 б. $1 \cdot 2 + 1 \cdot 3 = 5$ б.
- Всего** 20 баллов.

Задание 4. (автор К.А. Коваленко).

1-3. Начнём с условия 2. Известно, что газообразные простые вещества — это H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и инертные газы. Из четырёх элементов можно составлять 6 типов бинарных соединений, различающихся качественным составом: A_xB_y , A_xV_y , A_xG_y , B_xV_y , B_xG_y , V_xG_y . 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_3 , N_2H_4 , H_2O , H_2O_2 , NF_3 , NCl_3 , OF_2 , Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 ... 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 **З** с плотностью по водороду 73 и массовой долей одного элемента 78 %. Молярная масса этого газа $2 \cdot 73 \approx 146$ 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 **З** — SF_6 . Соответственно, элемент **Б** — сера, а **В** — фтор, т. к. простое вещество элемента **Б** при н.у. твёрдое, а простое вещество элемента **В** газообразное (условия 1 и 2).

Элемент **Г** находится одной группе с серой (условие 3), его простое вещество газообразное (условие 2), значит это кислород. С фтором (элемент **В**) кислород находится в одном периоде (условие 4), что подтверждает правильность вывода.

Осталось определить элемент **А**. Согласно условию 8, простое вещество элемента **А** реагирует при нагревании с серой с образованием растворимой соли **И** с массовой долей элемента **А** 81,0 %. Значит, **А** — это довольно тяжёлый металл.

Найдём относительную атомную массу этого металла, учитывая, что **И** = A_2S_n .

$$\omega(S) = \frac{32n}{32n + 2A} = \frac{1}{1 + \frac{A}{16n}} \quad \square \quad A = 16n \cdot \left(\frac{1}{\omega} - 1 \right) = 68,5n$$

Для валентности 2 получаем, что **А** = Ba , а **И** = BaS . Это растворимая в воде соль, дающая сильно щелочную среду.

Во фториде бария BaF_2 $\omega(Ba) = 78,3$ % (условие 5) — значит **Д** = BaF_2 .

По условию 6 сера и кислород образуют два бинарных соединения, а в оксиде серы(IV) SO₂ массовые доли элементов по 1/2. Тогда **Е** = SO₂, а **Ж** = SO₃, получаемый из SO₂ в результате каталитического окисления.

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 **К** = BaO, **Л** = BaO₂, **М** = H₂O₂ (94,1 % O).

Ответы на вопросы 1-3:

1. Элементы: **А** - Ва, **Б** - S, **В** - F, **Г** - O.

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

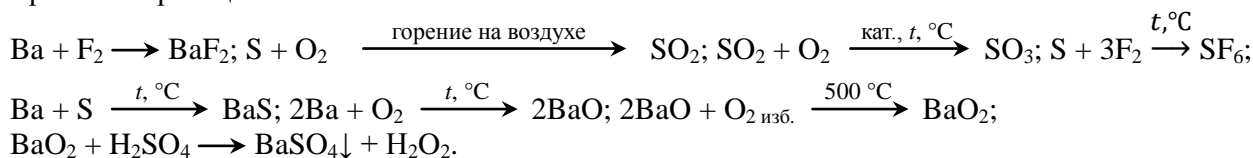
O: дикислород (или кислород) O₂ и озон O₃.

Сера: ромбическая S₈ и моноклинная S₈. Можно зачесть в качестве одного из ответов и пластическую серу, которую раньше считали за одну из аллотропных модификаций.

3. Формулы веществ **Д-М**:

| | | | | | | | |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|------------------|-------------------------------|
| Д | Е | Ж | З | И | К | Л | М |
| BaF ₂ | SO ₂ | SO ₃ | SF ₆ | BaS | BaO | BaO ₂ | H ₂ O ₂ |

Уравнения реакций:

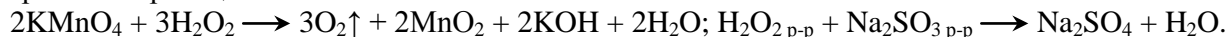


В водном растворе BaS подвергается гидролизу по аниону: S²⁻ + H₂O ⇌ HS⁻ + OH⁻, что и объясняет щелочную реакцию среды. Среда сильно щелочная, поскольку S²⁻ — анион (сопряжённое основание) очень слабой по второй ступени кислоты H₂S; равновесие в реакции гидролиза сильно сдвинуто вправо.

4. Бинарное соединение **Н**, содержащее фтор и кислород (условие 10), — фторид кислорода OF₂, ω(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 O₂F₂, но они не подходят по содержанию элементов.

Степень окисления кислорода в OF₂ равна +2, поскольку фтор является самым электроотрицательным элементом. Она необычна, поскольку для кислорода наиболее характерны степени окисления -2 (в подавляющем большинстве соединений) и -1 (в пероксидах и пероксосоединениях).

5. Уравнения реакций:



(Взаимодействие небольшого количества твёрдого перманганата калия с пергидролем (30%-ным раствором H₂O₂) — эффектный демонстрационный опыт, называемый «Гейзер» из-за выделения большого количества теплоты и воды в виде пара).

В реакции с сульфитом натрия степень окисления кислорода меняется от -1 до -2, то есть пероксид водорода выступает в роли окислителя, а в реакции с перманганатом калия — от -1 до 0, то есть пероксид водорода выступает в роли восстановителя.

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 **Д-М** по 0,5 б., уравнения реакций (в т.ч. гидролиз) по 1 б.,
пояснение сильно щелочной среды (очень слабая кислота) 2 б. 0,5*8+1*9+2 = 15 б.
 4. Формула вещества **Н** 2 б., с.о. O 1 б., характерные с.о. (-2 и -1) по 1 б. 2+1+1*2 = 5 б.
 5. Уравнения реакций по 1 б., верное указание на роль в реакции по 1 б. 1*2+1*2 = 4 б.
- Всего** 34 балла.

**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