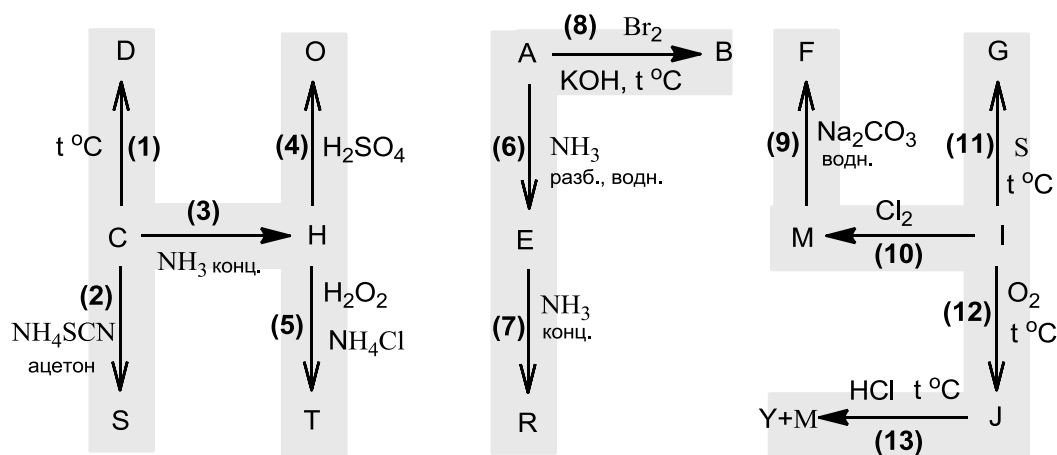
**Задание 1.** «НГУ и химия».

«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. Отметим, что 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».



Один из металлов (на схеме он обозначен буквой **И**) 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 **С** обладает розовой окраской и реагирует с раствором нитрата серебра (**реакция 14**) с образованием белого творожистого осадка, растворимого в растворе аммиака (**15**). При нагревании соединение **С** теряет 45,4 % своей массы и превращается в безводную соль **Д** синего цвета с массовой долей металла 45,4 %. В веществе **С** массовая доля металла составляет 18,00 %, а в веществах **Н** и **Т**, имеющих одинаковое строение и очень близкий состав, но отличающихся степенью окисления металла, – 25,40 и 22,03 %.

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

Про вещество **Ж** известно, что оно получается при горении металла **И** в кислороде (**13**), а вещество **У** также может быть получено взаимодействием металла **И** с соляной кислотой (**17**). Вещество **Г** получается при нагревании смеси порошков серы и металла **И** (**11**).

1. Установите три неизвестных металла. В какой группе периодической системы они находятся? Укажите, в какой из русских букв зашифрованы соединения каждого из металлов.

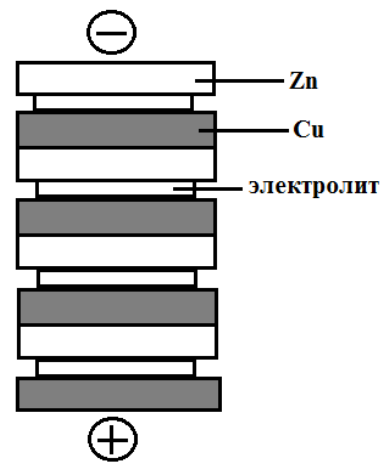
2. Расшифруйте схемы превращений (напишите формулы и названия неизвестных веществ).

3. Напишите уравнения реакций, приведенных на схеме (**1-13**) и описанных в условии задачи (**14-17**).

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.

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. Для того, чтобы вычислить напряжение, возникающее между электродами, надо от потенциала катода отнять потенциал анода. Условие протекания химической реакции является положительное значение разности потенциалов.

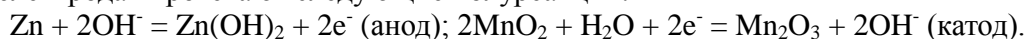
В таблице приведены значения стандартных потенциалов для цинкового и водородного (для стандартного водородного электрода проводником является платина) электродов:

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 не зависит от концентрации ионов H^+ в растворе, а потенциал водородного электрода зависит, причем при 298 К эта зависимость выглядит следующим образом: $E = E^0 - 0,059pH$, где $pH = -\lg(C_{H^+})$, C_{H^+} - концентрация ионов H^+ в растворе, моль/л.

1. Оцените значение pH в растворе, которым смачивали сукно, если концентрация серной кислоты в растворе равна $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (принять, что серная кислота полностью диссоциирует по обоим ступеням). 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 (катод, т.е. электрод, на котором идет процесс восстановления) и цинковый порошок (анод, т.е. электрод, на котором идет процесс окисления), а электролитом служит 11 % раствор КОН. При работе батарейки на электродах протекают следующие полуреакции:



Напряжение такой батарейки равно 1,5 В, а заряд составляет 150 мА*ч. Для работы инженерного калькулятора необходим ток силой 0,13 мА.

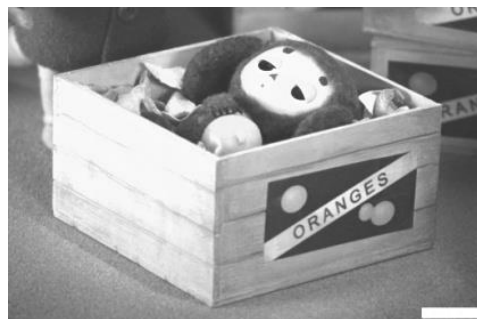
4. Напишите суммарное уравнение реакции, протекающей при работе щелочной батарейки. Вычислите срок службы инженерного калькулятора в часах и оцените, сколько расчетных олимпиадных задач можно непрерывно решить, используя подобный калькулятор. (Можно принять, что на решение олимпиадной задачи в среднем требуется 30 минут).
5. 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.

6. 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 водорода (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**), а также обесцвечивает раствор перманганата калия (**реакция 8**).

4. Напишите уравнения реакций **5-8**.

При взаимодействии газа **C** с избытком гидроксида натрия образуется вещество **E** (**реакция 9**), кипячение водного раствора которого с порошком **A** приводит к его растворению с образованием вещества **F** (**реакция 10**).

Вещество **F** разлагается кислотами (**реакция 11**), но в нейтральной среде довольно устойчиво и имеет множество 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».

5. Назовите вещества **E** и **F**, напишите уравнения реакций **9-14** (для реакции **14** возьмите избыток хлора).

Задание 4. «Загадочные элементы».

В Периодической системе имеются 4 элемента **А, Б, В, Г** такие, что

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

Вопросы:

1. Установите элементы **А, Б, В, Г**, о которых идёт речь в задаче.
2. Для любых двух названных элементов укажите по 2 аллотропные модификации простых веществ.
3. Определите формулы бинарных веществ **Д–Н** 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 **И** имеет сильно щелочную среду.
4. Установите формулу бинарного вещества **Н**, которое не образуется в прямой реакции между простыми веществами элементов **В** и **Г**. Как можно его получить? Приведите уравнение реакции.
5. Продемонстрируйте окислительно-восстановительную двойственность соединения **М** в реакции с типичным окислителем и типичным восстановителем. Приведите уравнения этих двух реакций.

Задание 5 – Смотрите на отдельной странице.

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...»

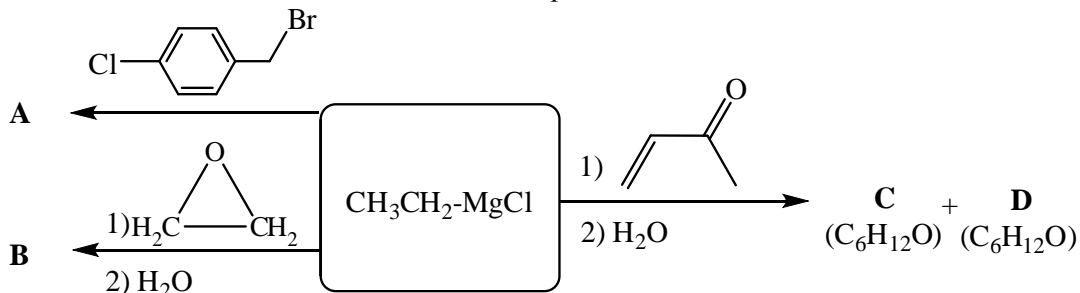


Ф. Ман

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 C-Mg сильно поляризована. При этом на атоме C 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_3CH_2MgI с 1 моль следующих веществ: D_2O , бензилбромид ($C_6H_5CH_2Br$), углекислый газ, уксусная кислота, $(CH_3)_2NH$, ацетон (пропанон-2), бутин-1, фенол.
3. Приведите формулы органических веществ **A-D**, 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 **C** и **D**? 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 кетонов.

