**Задание 1. «Платина по имени Русь или самый русский элемент»**

Задача посвящается памяти любимого Учителя, Ученого, Коллеги и Друга, д.х.н., профессору и председателю методической комиссии Всесибирской олимпиады школьников по химии Вячеславу Алексеевичу Емельянову.

Вячеслав Алексеевич работал ведущим научным сотрудником в Институте неорганической химии СО РАН. Его научные интересы были сосредоточены вокруг определённого семейства химических элементов и координационных соединений редкого металла **X** (здесь и далее элемент и простое вещество обозначено одной и той же буквой **X**), чем он крайне гордился, называя его «*самый русский элемент*». **X** имеет серебристый цвет и обладает высокой твердостью, однако при наличии примесей становится настолько хрупок, что его можно растереть в порошок. Это один из самых тугоплавких металлов с температурой плавления более 2200°C, что уступает только нескольким металлам, таким как вольфрам, молибден и др. В компактном состоянии он нерастворим в кислотах и даже царской водке, но более реакционноспособен в виде порошка. **X** и сплавы на его основе нашли многогранное применение в катализе: для получения синильной кислоты из смеси аммиака, метана и кислорода [реакция 1]; для гидрирования, например, нитробензола гидразином в мягких условиях [2]; в процессе Фишера-Тропша (на примере получения эйкозана (C₂₀H₄₂)) [3].



1. Назовите семейство химических элементов, с которыми работал Вячеслав Алексеевич, напишите формулу металла **X**. Кратко поясните, почему он является «самым русским элементом». Напишите электронные конфигурации валентных оболочек частиц **X** и **X**⁺, учитывая наличие проскока электрона.

Как было сказано выше, слиток **X** не растворяется в царской водке, однако в сплаве с платиной он медленно растворяется [4] вместе с платиной, при этом образуется комплексная кислота **B**, состав которой аналогичен продукту растворения платины в царской водке.

2. Напишите уравнения реакций [1] – [4]. При смешении каких жидкостей образуется царская водка и почему она действует на металлы гораздо активнее, чем каждая из жидкостей по отдельности?

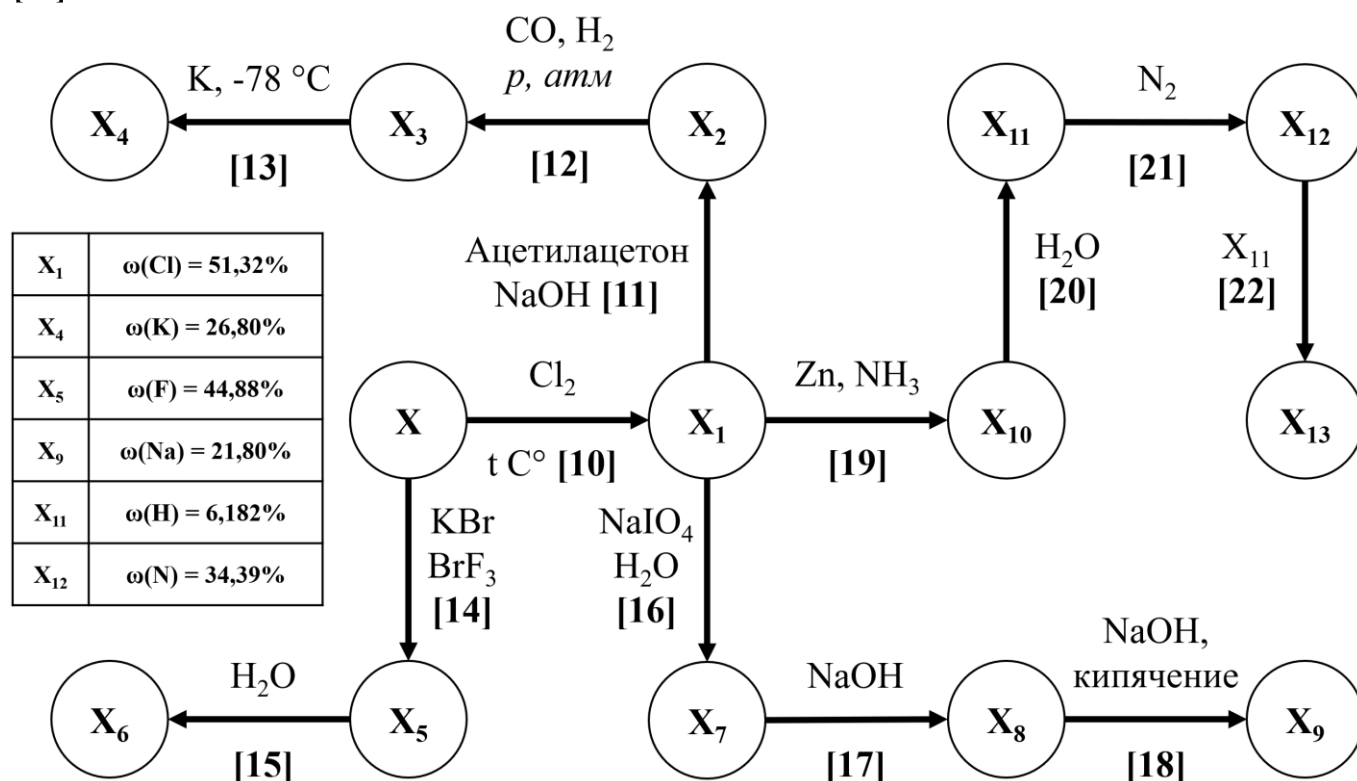
Интересно, что металл **X** – единственное простое вещество, которое было получено в России из природного минерального сырья. Остальные же – это сверхтяжёлые элементы, продукты ядерных реакций. Открытие сделал в 1844 году Клаус К.К., который взял 7,37 кг металлических остатков с петербургского монетного двора и сплавил их с калиевой селитрой и гидроксидом калия, при этом **X** вступает в реакцию [5] с образованием черно-зеленой массы, которая, растворяясь в дистиллированной воде, образует раствор соли **A** (ω(**X**) = 41,56%) помаранцевого цвета. При добавлении к **A** азотной кислоты происходит выпадение [6] бархатисто-черного мелкодисперсного осадка, который, по словам Вячеслава Алексеевича, меткие на язык производственники называют «гуталин». При кипячении «гуталина» с концентрированной соляной кислотой он полностью растворяется [7], [8] с образованием оранжево-коричневого раствора комплексных кислот **B** и **C** соответственно. Добавление хлорида калия к этому раствору приводит к осаждению солей **D**, **E** (ω(**X**) = 23,43%). При промывке этих солей водой раствор окрашивается в коричневый, вишнево-красный, доходя до желтых оттенков, цвет различных комплексных солей **X**, а при дальнейшем разбавлении раствора этих солей происходит выделение «гуталина».

3. Напишите уравнения реакций [5] – [8] и формулы веществ **A** – **E**. Напишите символы трёх сверхтяжёлых элементов, которые были впервые получены в России. Что представляет из себя «гуталин» и почему его так называют? Попробуйте написать три формулы веществ, которые могут образоваться при промывке водой солей **D**, **E**, учитывая, что эти вещества обязательно содержат **X** с

КЧ = 6, два разных лиганда, и при этом в этих «различных комплексных солях X» он может находиться в двух разных степенях окисления.

4. Рассчитанная Клаусом атомная масса X составила 104,2 г/моль, однако в реальности она несколько меньше. Кратко поясните причину, по которой установленная Клаусом атомная масса была ошибочна. Приведите уравнение реакции [9], с помощью которой Клаус в 1844 году мог получать водород для своих экспериментов по восстановлению «гуталина». Сколько процентов X содержалось в упомянутых металлических остатках, если из них можно выделить 6,00 г X с выходом 81,4%?

Химия элемента X чрезвычайно интересна и многообразна за счет существования целых 11 степеней окисления от -2 до +8, девять из которых представлены на схеме ниже. Дополнительно известно, что: X в положительных степенях окисления находится в комплексах, как правило, с координационным числом 6; X₂ является хелатным комплексом; X₃ содержит 3 связи X–X; заряд аниона в составе X₄ равен 2–; степени окисления элемента X в X₁₀ и X₁₁ равны; X₆ является средней солью и образуется вместе с комплексной кислотой с таким же анионом; X₂ и X₇ – летучие вещества; в реакции [17] образуется газ. Ацетилацетон по-другому называется пентан-2,4-дион. На примере комплексов X впервые была показана возможность связывания молекулярного азота в реакциях [21] – [22].



5. Напишите формулы веществ X₁ – X₁₃ и уравнения реакций [10] – [22]. Вспоминая семинары и лекции Вячеслава Алексеевича в НГУ и СУНЦ НГУ, в особенности занятия по номенклатуре, его ученикам часто приходит на ум его любимая шутка «– Дорогая, ты не подскажешь, где у нас сахар? – Милый, ну сколько можно повторять: сахар у нас в банке из-под кофе, на которой написано – соль». Назовите по химической номенклатуре ИЮПАК вещества X₁, X₃, X₅, X₈ – X₁₀.

Искусственный радиоактивный изотоп элемента X с массовым числом 106 образуется при делении ядер урана в ядерных реакторах. В результате β[–] распада ¹⁰⁶X образуется [23] неустойчивый изотоп G, который при β[–] распаде превращается [24] в стабильный H. Поскольку ¹⁰⁶X имеет относительно большой период полураспада 373,6 дня, и при этом некоторые соединения X достаточно летучи, выбросы данного изотопа могут представлять опасность. При радиоактивном распаде атомов их количество зависит от времени (t) согласно уравнению $N = N_0 \cdot e^{-kt}$, где N₀ – начальное количество атомов, N – их количество в момент времени t, k – константа скорости распада.

6. Напишите уравнения реакций [23] – [24] и определите изотопы G и H. Зная, что период полураспада – это время, за которое распадается половина радиоактивных атомов, определите константу k. Рассчитайте, сколько процентов от исходного ¹⁰⁶X останется перед переработкой

отработанного ядерного топлива, если известно, что топливо перед этим выдерживают в течение 5 лет для снижения уровня радиоактивности.

В ядерном реакторе элемент **X** присутствует в виде оксида ($\omega(\text{X}) = 75,94\%$) и простого вещества. Для переработки ядерное топливо растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании. Несмотря на то, что **X** и упомянутый оксид сами по себе не реагируют с азотной кислотой, в окислительной среде и в присутствии множества каталитических примесей других веществ они растворяются с образованием летучего желто-оранжевого оксида **X₇** ($\omega(\text{X}) = 61,21\%$) и различных комплексных соединений элемента **X**, среди которых можно встретить **K₁**, имеющий в своём составе двухатомный лиганд **L**. Комплекс **K₁** и все комплексы **X**, содержащие **L**, называют общим словом «...комплексы **X**», где пропуск ... содержит название лиганда **L**.

7. Напишите формулу **L** и общее название группы комплексов, в которую входит **K₁**.

Докторская диссертация Вячеслава Алексеевича «образование и превращения ...комплексов **X** в хлоридных, нитритных, нитратных и аммиачных растворах» существенно расширила знания об этих комплексах, так необходимых в процессах аффинажа и переработки отработанного ядерного топлива.

В частности, в его работах путем добавления избытка водного раствора нитрита натрия к раствору **K₂[X(L)Cl₅]** при охлаждении получили [25] азотистую кислоту и комплекс **K₁** в соотношении 1:1. Исследование раствора **K₁** методом ЯМР ¹⁵N показало наличие двух линий в спектре с соотношением интенсивностей 1:4, причем, согласно данным ИК-спектроскопии, исходный лиганд и несколько новых лигандов были связаны с атомом **X** атомами одного и того же элемента. При подщелачивании предыдущего раствора **K₁** превращается в крайне симметричный **K₂** с одним типом лигандов (в ЯМР ¹⁵N раствора **K₂** наблюдается один сигнал).

8. Изобразите структурные формулы анионов, входящих в состав **K₁**, **K₂**, укажите их заряды, а также обязательно укажите, какими атомами лиганды связаны с центральным атомом. Почему, несмотря на значительную инертность к замещению лиганда **L**, в ходе превращения **K₁** → **K₂** данный лиганд не наблюдается в составе **K₂**?

Для Вячеслава Алексеевича преподавание было не просто работой, а делом всей жизни, которому он ревностно отдавал все свои силы. За внешними строгостью и крайней требовательностью скрывался чуткий и отзывчивый человек с большим сердцем, готовый всегда помочь как коллегам, так и обратившимся к нему за помощью студентам. Активная преподавательская работа не мешали ему быть и талантливым учёным, по словам коллег – точно лучшим в нашей стране (а то и в мире!) специалистом в области химии **X**. Невозможно переоценить вклад Вячеслава Алексеевича в развитие Всесибирской олимпиады. Именно благодаря ему Всесибирская олимпиада сегодня стала такой, какой Вы её видите на шести страницах А4 данного комплекта заданий. Спасибо, что вместе с нами прошли этот нелегкий путь и посвятили свое время Вячеславу Алексеевичу и его любимейшему элементу. От всей души нашего коллектива желаем Вам дальнейших успехов!

Любящие ученики-методисты Всесибирской Олимпиады

Задание 2. «Кто любит розы, полюбит и шипы»

Название силикатного минерала **A** происходит от древнегреческого «ρόδον - родон», что переводится как «роза». Благодаря разнообразной окраске от нежно-розового до вишнево-красного, **A** получил и ещё одно название – «камень утренней зари». На длительное время он стал излюбленным камнем императорской семьи Романовых. Изделия из **A** и сегодня украшают залы Эрмитажа. Из монолитного **A** изготовлен саркофаг императрицы Марии Александровны (жены императора Александра II), который находится над местом её погребения в Петропавловском соборе.

Минерал **A** крайне редкий и в природе почти не встречается в чистом виде. Как правило, ему сопутствуют другие Mn-содержащие минералы. В России самым известным месторождением **A** было Малоседельниковское на Урале, где вплоть до конца XX века добывался очень высококачественный **A**, которому во всём мире не было равных. В 1963 году почта СССР выпустила серию из шести почтовых марок «Уральские самоцветы», на которых изображены самоцветные камни, добываемые на Урале, в том числе, на одной из этих марок изображен и минерал **A**.



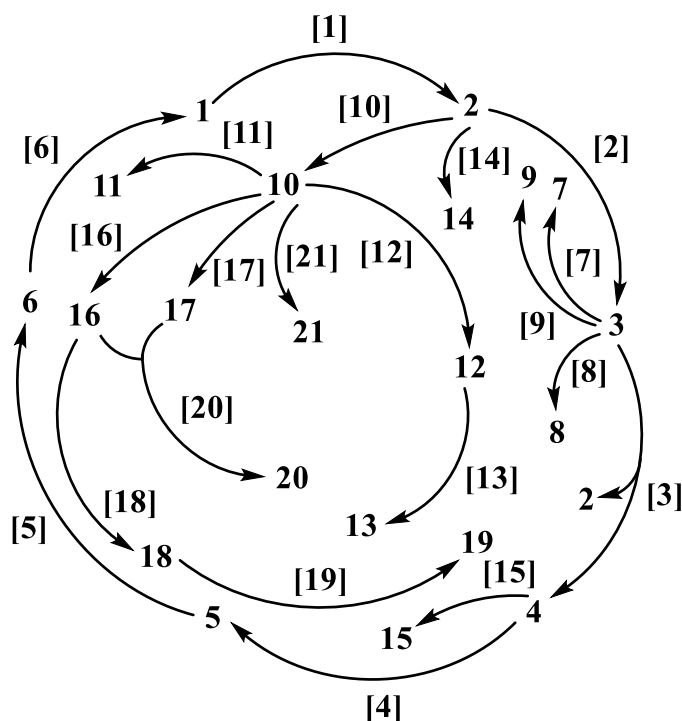
1. Назовите минерал **A**. Приведите названия, а также формулы основных компонентов ещё двух Mn-содержащих минералов.

Основным компонентом минерала **A** является вещество **1**. При сплавлении **1** с пероксидом калия [реакция **1**] плав приобретает зелёную окраску в связи с образованием вещества **2**. Таким образом из 1,00 тонны **1** можно получить 1,28 тонны вещества **2**, причём выход реакции составляет 85,1%.

2. Напишите формулы веществ **1**, **2** и уравнение реакции [1]. При проведении всех расчётов здесь и далее используйте молярные массы химических элементов (кроме хлора) с округлением до целых.

Химия марганца очень разнообразна. Ниже приведена схема превращений, при этом все зашифрованные вещества **1** – **21** содержат марганец. Справа от схемы указаны условия проведения реакций [1] – [21] или реагенты, которые добавляют к соответствующим веществам. Также в таблице ниже указано массовое содержание кислорода в веществах **5**, **9**, **10** – **12**, **20**, **21**.

Соединение	5	9	10	11	12	20	21
$\omega(\text{O}), \%$	55,75	47,86	16,80	52,24	12,57	23,53	46,38



- [1] - K_2O_2 , $t^\circ\text{C}$; [2] - электролиз;
 [3] - $t^\circ\text{C}$; [4] - SO_2 , охлаждение;
 [5] - $t^\circ\text{C}$; [6] - SiO_2 , $t^\circ\text{C}$;
 [7] - $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$; [8] - $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$, KCl , 0°C ;
 [9] - **11**, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(100\%)}$; [10] - $\text{HI}_{(\text{конц.})}$, $t^\circ\text{C}$;
 [11] - CH_3COOAg ; [12] - KCN , воздух;
 [13] - Al , KOH ; [14] - $\text{HF}_{(\text{конц.})}$;
 [15] - KOH , O_2 , 800°C ; [16] - LiAlH_4 , CO ;
 [17] - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$; [18] - Na/Hg ;
 [19] - CH_3I ; [20] - **16** + **17** + CO ;
 [21] - $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{изб.})}$.

Дополнительно известно, что:

- вещества **8**, **9**, **12** – **14**, **16** – **21** являются комплексными соединениями;
- заряды анионов в веществах **8**, **9**, **13**, **14**, **15** равны 2–, 1–, 5–, 2–, 3– соответственно;
- вещества **5**, **9** – **12** являются кристаллогидратами;
- вещество **9** представляет из себя трёхъядерный оксокомплекс, в котором каждый атом марганца связан с одним и тем же атомом кислорода, с бидентатными ацетат-ионами и с одной молекулой воды;
- для проведения реакций [16], [17] вещество **10** должно быть предварительно обезвожено.

3. Напишите формулы веществ **3** – **21** и уравнения реакций [2] – [21].

4. Приведите тривиальное название соединения **20** и номенклатурное (по ИЮПАК) название соединения **21**.

Задание 3. «Крылатый металл»

«Прежде чем взлететь, надо научиться падать.

Спросите любого опытного человека, добившегося успеха.

Серьёзно... Неудача – вам учитель, а не судья.»

Коннор Франта, «Работа в процессе»

В основном за счёт своей низкой плотности простое вещество **X₁**, образованное элементом **X**, часто используется для получения лёгких сплавов в самолётной и автомобильной промышленности. Одним

из способов получения X_1 в промышленности является термическое восстановление его минералов (в основном, доломита). Однако отделение элемента Y , входящего в состав доломита, является основной проблемой при получении чистого X_1 .

На первом этапе дроблёный доломит загружают в электропечь и нагревают до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [реакция 1]. На втором этапе остаток после прокаливания доломита нагревают в присутствии кокса [2], [3] или ферросилиция [4], [5]. В результате реакций [2], [4] образуется X_1 , а в результате реакций [3], [5] – соединения Y_1 и Y_2 соответственно.

1. Напишите символы элементов X , Y , формулы веществ X_1 , Y_1 , Y_2 и уравнения реакций [1] – [5]. Массовое содержание Y в соединениях Y_1 и Y_2 равно 62,50% и 46,51% соответственно.

2. Какой из процессов протекает при более низкой температуре: [2] или [4]? Обоснуйте свой выбор.

3. Предложите физический (без использования химических реакций) способ выделения X_1 из полученной смеси с Y_1 или Y_2 .

Представленный выше способ получения X_1 довольно эффективен, но не является основным. Основную массу производимого X_1 получают в основном исходя из карналлита или бишовита.

4. В чем заключается основной способ промышленного получения X_1 ? Почему процесс получения X_1 по данному методу должен протекать в присутствии хлоридов щелочных металлов?

К продукту реакции [3] можно добавить воду, при этом образуется [6] газ A_1 , который таким образом очень удобно получать на месте при сварочных работах. При пропускании [7] газа A_1 над нагретым порошком X_1 образуется вещество X_2 , при дальнейшем нагревании которого образуется [8] бинарное соединение X_3 . При добавлении воды к X_3 образуется [9], [10] смесь газов A_2 и A_3 соответственно.

5. Напишите формулы веществ A_1 , X_2 , X_3 и уравнения реакций [6] – [10]. Какие вещества образуются при гидратации веществ A_1 – A_3 ? Молекулы вещества A_2 содержат атом углерода в sp^3 -гибридизации.

X_1 взаимодействует с различными органическими галогенпроизводными в безводных средах с образованием соединений типа $R-X-Hal$ (где R – углеводородный радикал, Hal – галоген), которые широко используются в органическом синтезе для создания новых $C-C$ связей. Например, X_1 реагирует с иодметаном [11] в среде безводного диэтилового эфира с образованием соединения B_1 , которое далее вводят во взаимодействие [12], [13] с продуктами гидратации газов A_1 – A_3 , в ходе чего образуются вещества B_2 и B_3 , при гидролизе [14], [15] которых образуются соединения B_4 и B_5 соответственно.

6. Изобразите структурные формулы веществ B_1 – B_5 и уравнения реакций [11] – [15]. Как обычно химики называют соединения типа $R-X-Hal$, где R – алкил?

К недостаткам сплавов на основе X_1 можно отнести их относительно высокую реакционную способность при высокой температуре по отношению к 4 из 5 основных компонентов воздуха. Крупнейшая катастрофа в истории автотранспорта произошла 11 июня 1955 года во время гонки «24 часа Ле-Мана». Её причиной стала авария с участием автомобиля Mercedes-Benz 300 SLR под управлением Пьера Левега. Каркас автомобиля был сделан из сверхлегкого сплава «электрон», плотностью $1,8\text{ г/см}^3$ (для сравнения, плотность стали – $7,8\text{ г/см}^3$). На высокой скорости Леveg задел тормозящий автомобиль, после чего его Mercedes оторвался от земли, перелетел через ограждение и приземлился в зрительской зоне. От удара разорвался топливный бак и начался пожар. Электрон загорелся ослепительно белым пламенем с температурой горения около $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. При попытке тушения спасатели, не зная об особенностях строения автомобиля, пытались тушить огонь водой, что только усилило пламя и привело к разлёту горящих металлических искр и расплавленных кусков металла.



7. Напишите четыре уравнения реакций, которые протекают при взаимодействии нагретого X_1 с основными компонентами воздуха. Как следует тушить горящий на воздухе X_1 ?

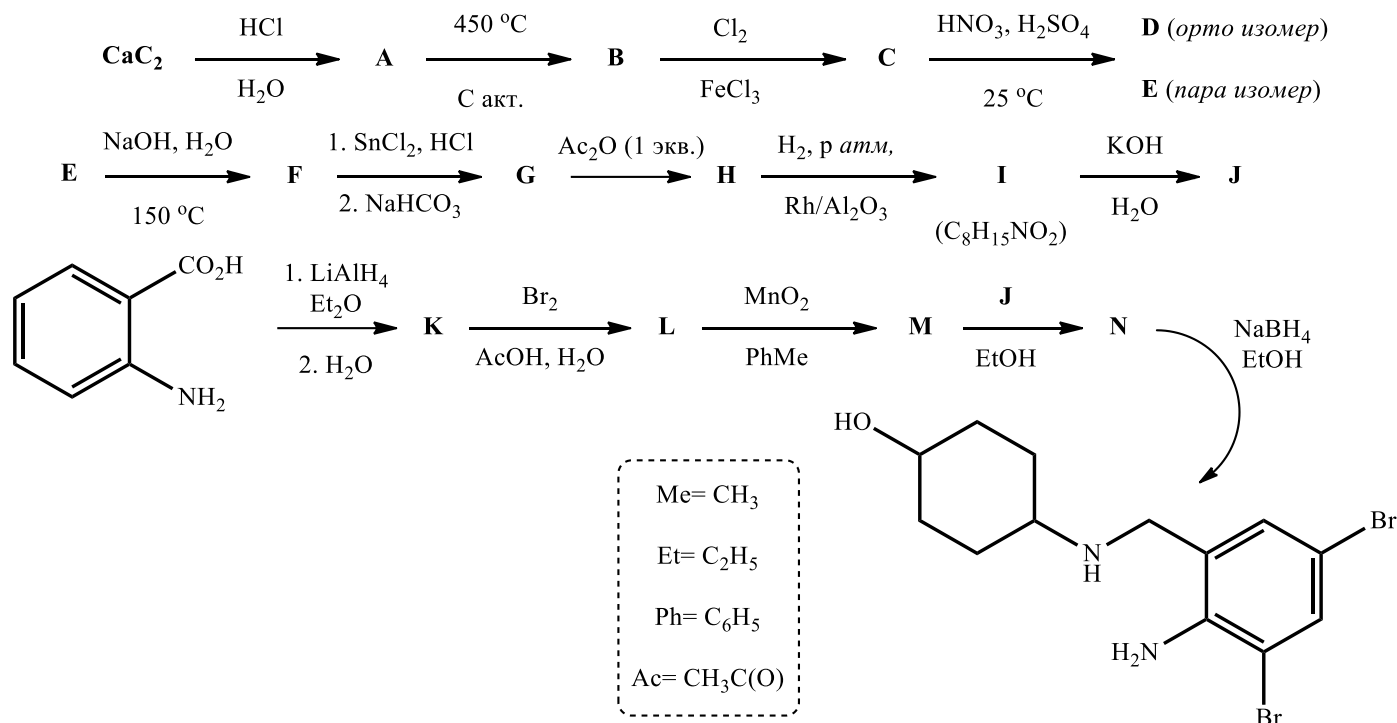
Задание 4. «Химия на страже легких»

«Либо пенициллин некачественный, либо мы поставили неверный диагноз.»

Доктор Хаус

Муколитики — это группа лекарственных препаратов, основная задача которых — разжижать густую вязкую мокроту в дыхательных путях, облегчая её выведение. Когда человек болеет (например, при бронхите или пневмонии), слизь в бронхах становится очень густой, липкой и трудноотделяемой.

Одним из наиболее популярных и эффективных на сегодняшний день препаратов является **амброксол**, который начал поступать на рынок лекарственных препаратов начиная с конца 1970-х годов. Один из возможных синтезов данного препарата приведён на схеме ниже.



1. Приведите структурные формулы веществ **A** – **N**. Дополнительно известно, что при обработке вещества **I** тетрагидridoалюминатом лития и последующей нейтрализации реакционной смеси образуется вещество, молекулы которого содержат вторичную аминогруппу.
2. При проведении превращения $\text{C} \rightarrow (\text{D} + \text{E})$ температуру реакционной смеси поддерживают таким образом, чтобы она не превышала $50\text{ }^\circ\text{C}$. Почему это необходимо?
3. В лекарственных препаратах используется не сам амброксол, а его гидрохлорид. Попробуйте объяснить, почему в медицине предпочтение отдаётся гидрохлориду.