



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020—2021 учебный год. Заключительный этап

Задачи для 8 класса

Задача 8.1

Максимальный балл: 45. Автор: Хрипун В. Д.

Антидот в переводе с греческого означает «даваемое против» - вещество, способное нейтрализовать действие какого-либо яда. Обычно антидот ослабляет действие конкретного вещества или схожих по своему отравляющему воздействию группы веществ. Например, глюкоза способна нейтрализовать цианиды, но не поможет при отравлении тяжелыми металлами.

Однако вещество **X** по праву считается универсальным антидотом, поскольку борется с самыми разнообразными весьма ядовитыми веществами.

Юный химик Петя задумал получить данный антидот своими руками и попросил учителя помочь ему в этом.

Учитель был рад энтузиазму Пети и попросил для начала найти на полке соль **A**, состоящую из трех элементов, причем масса каждого из них больше 15 а.е.м., но меньше 36 а.е.м. Металл **M**, входящий в состав **A**, занимает 36,51% по массе, а при добавлении BaCl_2 к раствору **A** выпадает осадок белого цвета (реакция 1). После некоторых раздумий Петя догадался о какой соли идет речь.

1. Укажите молекулярную формулу соли **A**. Ответ подтвердите расчетом.

Учитель объяснил Пете, что для получения антидота **X** необходимо взять простое вещество **Y** и кипятить его в растворе соли **A** (реакция 2). При этом массовая доля центрального элемента в **X** больше, чем в **A** на 15,1%. Петя успешно получил раствор антидота **X** из 4,16 г **Y** и принялся его выпаривать. Получив конечный твердый продукт в виде белого порошка, Петя удивился, т. к. его масса оказалась на 11,7 г больше, чем он ожидал. Изумленный Петя отправился за разъяснениями к учителю. Покачав головой, преподаватель подтвердил, что Петя имеет дело не с чистым веществом **X**, а с его кристаллогидратом **X₁**.

2. Укажите молекулярные формулы **X** и **X₁**. Ответ подтвердите расчетом.

3. Приведите структурную формулу **X**.

Петя задался вопросом, есть ли способ сразу получить антидот **X** в безводном виде. Тогда учитель поделился вторым способом синтеза **X**:

«Вещество **Y** кипятят в формамиде, содержащем соль **B** (массовая доля металла **M** в этой соли составляет 33,33%) (реакция 3). Кроме **X** образуется газ **Z**, также находящий применение в медицине»

4. Укажите молекулярные формулы **B** и **Z**.

5. Какое применение находит газ **Z** в медицине?

Пете было интересно, на что способен антидот, который он получил, поэтому он отправился к учебникам в поисках информации.

Оказалось, что вещество **X** используют, во-первых, при отравлении тяжелыми металлами. Так, при взаимодействии нитрата серебра с **X** образуется соль **K**, содержащая 17,21% металла **M** (реакция 4). Соль **K** является комплексным соединением, содержащим в сумме 6 атомов кислорода в кислотном остатке.

При взаимодействии с подкисленным раствором нитрата ртути (II) образуется осадок красного цвета **E** и выделяется газ **D**, обладающий характерным запахом и содержащий 50% элемента **Y** по массе. (реакция 5)

Кроме того, **X** может нейтрализовать действие чрезвычайно сильных ядов, например соли **F**, также содержащей **M**. При взаимодействии с **F** одним из продуктов является соль **G** (массовая доля **M** составляет 28,40%), используемая для качественного определения катиона переходного металла **H** (реакция 6), Металл **H** играет важную роль в биохимических процессах и входит в состав различных ферментов, например, цитохромоксидаз или нитрогеназы. Продукт реакции **б** раньше часто использовался в кинематографе.

Также **X** может нейтрализовать действие одного из первых боевых отравляющих веществ – газа **I** (реакция 7), благодаря чему у **X** есть тривиальное название.

6. Установите зашифрованные вещества **K, D-I** (6 штук).

X находит применение и в аналитической химии. Так, 10 мл раствора **X** способно обесцветить 20 мл 0,1М раствора триодида калия (реакция 8). Однако такая реакция не применяется в кислом растворе, поскольку **X** разлагается под действием кислоты (реакция 9)

7. Определите молярную концентрацию раствора **X**, использовавшегося в реакции 8.

8. Напишите уравнения описанных реакций 1-9.

Задача 8.2

Максимальный балл: 26. Автор: Дмитриев В. А.

Вещества **I-X** имеют молекулярное строение. Ознакомьтесь с данными об этих веществах:

<p>А. Номер вещества обозначает суммарное количество атомов в одной молекуле этого вещества.</p>	<p>Г. Некоторые из веществ имеют одинаковые атомы:</p> <table border="0"> <tr> <td>Атом</td> <td>Номера веществ</td> </tr> <tr> <td>Н</td> <td>IV, VIII, IX</td> </tr> <tr> <td>С</td> <td>II, IX</td> </tr> <tr> <td>О</td> <td>II, III, VII, X</td> </tr> <tr> <td>Р</td> <td>VI, X</td> </tr> </table>	Атом	Номера веществ	Н	IV, VIII, IX	С	II, IX	О	II, III, VII, X	Р	VI, X	<p>Е. Соотношения молекулярных масс:</p> $Mr(VI) + Mr(VII) = 438.5$ $Mr(VII) + Mr(X) = 450$ $Mr(X) + Mr(VI) = 428.5$ $Mr(II) = Mr(VIII) = \frac{Mr(VI) + Mr(VII) + Mr(X)}{23.5}$
Атом	Номера веществ											
Н	IV, VIII, IX											
С	II, IX											
О	II, III, VII, X											
Р	VI, X											
<p>Б. I простое, II-X сложные бинарные.</p>	<p>Д. Относительные плотности:</p> $D_{IV}(I) = 4.94$ $D_I(III) = 0.762$ $D_{III}(IX) = 0.656$ $D_{IX}(V) = 2.48$	<p>Ж. Атомные массы элементов молекулы V отличаются на 9 а.е.м.</p>										

1. Определите молекулярные массы веществ **I-X** (10 штук)
2. Напишите молекулярные формулы веществ **I-X** (10 штук)
3. Напишите уравнения реакций веществ **VI-VIII** с водой (3 штуки)

Примечание. Относительной плотностью газа **A** по газу **B**, $D_B(A)$ называют отношение массы определенного объема газа к массе такого же объема другого газа в одних и тех же условиях: $D_B(A) = M(A) / M(B)$, где D - это плотность одного газа по другому.

Задача 8.3

Максимальный балл: 25. Автор: Дмитриев В. А.

Для пересчета массы в объем и обратно химики пользуются понятием плотности. Ознакомьтесь с таблицей плотностей растворов NaCl и KNO₃ в зависимости от массовой доли растворенного вещества.

1. Какую плотность будет иметь раствор массой 184 г, содержащий 7,36 г NaCl?

При растворении солей в воде вместе с изменением массы раствора происходит изменение объема.

2. Какая из двух приведенных солей даст большее увеличение объема раствора при его приготовлении из 11 г соли и 100 г воды. Ответ подтвердите расчетом.

№	Масса, г
1	158.23
2	308.70
3	318.28
4	277.88

Экспериментатор взвесил пустой **стакан 1**, затем налил в него воды и взвесил снова, после этого насыпал туда нитрат калия и взвесил в третий раз. Последнее измерение массы он произвел после того, как выпарил на плитке часть воды. Результаты измерений он внес в таблицу слева.

3. Определите плотность раствора до упаривания.
4. Определите плотность раствора после упаривания.

Экспериментатор добавил к конечному раствору какое-то количество нитрата калия, при этом плотность полученного раствора составила 1.13 г/мл

5. Рассчитайте массу добавленной соли и массу получившегося раствора.

Экспериментатор продолжил работу со **стаканом 1** и получившимся в нем раствором. Теперь он добавил туда неизвестное количество воды, после этого разделил раствор на 2 равные части, разлив их в **стакан 2** и **стакан 3**. В **стакан 2** он добавил 85 г воды, а в **стакан 3** 5 г соли. После проделанных операций масса раствора в **стакане 2** оказалась в 2 раза больше массы раствора в **стакане 3**.

6. Определите сколько воды добавил экспериментатор в **стакан 1**.
7. На сколько отличается массовая доля соли в растворах в **стакане 2** и **стакане 3**?

ω , %	Плотность раствора NaCl, г/мл, 20°C	Плотность раствора KNO ₃ , г/мл, 20°C
1	1,005	1,004
2	1,013	1,011
4	1,027	1,023
6	1,041	1,036
8	1,056	1,049
10	1,071	1,063
12	1,086	1,076
14	1,101	1,090
16	1,116	1,103
18	1,132	1,118
20	1,148	1,133



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020—2021 учебный год. Заключительный этап

Задачи для 9 класса

Задача 9.1

Максимальный балл: 45. Автор: Хрипун В. Д.

Антидот в переводе с греческого означает «даваемое против» - вещество, способное нейтрализовать действие какого-либо яда. Обычно антидот ослабляет действие конкретного вещества или схожих по своему отравляющему воздействию группы веществ. Например, глюкоза способна нейтрализовать цианиды, но не поможет при отравлении тяжелыми металлами.

Однако вещество **X** по праву считается универсальным антидотом, поскольку борется с самыми разнообразными весьма ядовитыми веществами.

Юный химик Петя задумал получить данный антидот своими руками и попросил учителя помочь ему в этом.

Учитель был рад энтузиазму Пети и попросил для начала найти на полке соль **A**, состоящую из трех элементов, причем масса каждого из них больше 15 а.е.м., но меньше 36 а.е.м. Металл **M**, входящий в состав **A**, занимает 36,51% по массе, а при добавлении BaCl_2 к раствору **A** выпадает осадок белого цвета (реакция 1). После некоторых раздумий Петя догадался о какой соли идет речь.

1. Укажите молекулярную формулу соли **A**. Ответ подтвердите расчетом.

Учитель объяснил Пете, что для получения антидота **X** необходимо взять простое вещество **Y** и кипятить его в растворе соли **A** (реакция 2). При этом массовая доля центрального элемента в **X** больше, чем в **A** на 15,1%. Петя успешно получил раствор антидота **X** из 4,16 г **Y** и принялся его выпаривать. Получив конечный твердый продукт в виде белого порошка, Петя удивился, т. к. его масса оказалась на 11,7 г больше, чем он ожидал. Изумленный Петя отправился за разъяснениями к учителю. Покачивая головой, преподаватель подтвердил, что Петя имеет дело не с чистым веществом **X**, а с его кристаллогидратом **X₁**.

2. Укажите молекулярные формулы **X** и **X₁**. Ответ подтвердите расчетом.

3. Приведите структурную формулу **X**.

Петя задался вопросом, есть ли способ сразу получить антидот **X** в безводном виде. Тогда учитель поделился вторым способом синтеза **X**:

«Вещество **Y** кипятят в формамиде, содержащем соль **B** (массовая доля металла **M** в этой соли составляет 33,33%) (реакция 3). Кроме **X** образуется газ **Z**, также находящий применение в медицине»

4. Укажите молекулярные формулы **B** и **Z**.

5. Какое применение находит газ **Z** в медицине?

Пете было интересно, на что способен антидот, который он получил, поэтому он отправился к учебникам в поисках информации.

Оказалось, что вещество **X** используют, во-первых, при отравлении тяжелыми металлами. Так, при взаимодействии нитрата серебра с **X** образуется соль **K**, содержащая 17,21% металла **M** (реакция 4). Соль **K** является комплексным соединением, содержащим в сумме 6 атомов кислорода в кислотном остатке.

При взаимодействии с подкисленным раствором нитрата ртути (II) образуется осадок красного цвета **E** и выделяется газ **D**, обладающий характерным запахом и содержащий 50% элемента **Y** по массе. (реакция 5)

Кроме того, **X** может нейтрализовать действие чрезвычайно сильных ядов, например соли **F**, также содержащей **M**. При взаимодействии с **F** одним из продуктов является соль **G** (массовая доля **M** составляет 28,40%), используемая для качественного определения катиона переходного металла **H** (реакция 6), Металл **H** играет важную

роль в биохимических процессах и входит в состав различных ферментов, например, цитохромоксидаз или нитрогеназы. Продукт реакции 6 раньше часто использовался в кинематографе.

Также **X** может нейтрализовать действие одного из первых боевых отравляющих веществ – газа **I** (реакция 7), благодаря чему у **X** есть тривиальное название.

6. Установите зашифрованные вещества **K, D-I** (6 штук).

X находит применение и в аналитической химии. Так, 10 мл раствора **X** способно обесцветить 20 мл 0,1М раствора триодида калия (реакция 8). Однако такая реакция не применяется в кислом растворе, поскольку **X** разлагается под действием кислоты (реакция 9)

7. Определите молярную концентрацию раствора **X**, использовавшегося в реакции 8.

8. Напишите уравнения описанных реакций 1-9.

Задача 9.2

Максимальный балл: **26**. Автор: **Дмитриев В. А.**

Вещества **I-X** имеют молекулярное строение. Ознакомьтесь с данными об этих веществах:

<p>А. Номер вещества обозначает суммарное количество атомов в одной молекуле этого вещества.</p>	<p>Г. Некоторые из веществ имеют одинаковые атомы:</p> <p>Атом Номера веществ</p> <p>Н IV, VIII, IX</p> <p>С II, IX</p>	<p>Е. Соотношения молекулярных масс:</p> $Mr(VI) + Mr(VII) = 438.5$ $Mr(VII) + Mr(X) = 450$ $Mr(X) + Mr(VI) = 428.5$
<p>Б. I простое, II-X сложные бинарные.</p>	<p>О II, III, VII, X</p> <p>Р VI, X</p>	$Mr(II) = Mr(VIII) = \frac{Mr(VI) + Mr(VII) + Mr(X)}{23.5}$
<p>В. При нормальных условиях 50 л газообразного вещества IV имеют массу 38 г.</p>	<p>Д. Относительные плотности:</p> $D_{IV}(I) = 4.94$ $D_I(III) = 0.762$ $D_{III}(IX) = 0.656$ $D_{IX}(V) = 2.48$	<p>Ж. Атомные массы элементов молекулы V отличаются на 9 а.е.м.</p>

1. Определите молекулярные массы веществ **I-X** (10 штук)

2. Напишите молекулярные формулы веществ **I-X** (10 штук)

3. Напишите уравнения реакций веществ **VI-VIII** с водой (3 штуки)

Примечание. Относительной плотностью газа **A** по газу **B**, $D_B(A)$ называют отношение массы определенного объема газа к массе такого же объема другого газа в одних и тех же условиях: $D_B(A) = M(A) / M(B)$, где **D** - это плотность одного газа по другому.

Задача 9.3

Максимальный балл: **35**. Автор: **Булдаков А. В.**

Как-то раз юному химику Мише попались дома на кухне три упаковки пищевой соли, однако каждая из пачек была разного цвета: первая была белой, вторая — розовой, а третья — черной. Мишу заинтересовали цвета, и он решил разобраться в составе этих пачек. Оказалось, что в каждой пачке основным компонентом было вещество **X**, так как при внесении пробы каждой соли в пламя оно становилось яркого желто-оранжевого цвета, а при взаимодействии **X** с раствором ляписа выпадал белый творожистый осадок (реакция **1**). Также Миша обнаружил, что помимо **X** в 3.500 кг белой соли содержится 0.700 г белого вещества **A** и 1.000 г желто-оранжевого вещества **B**. Из 1.500 кг розовой соли удалось выделить 1.000 г бурого бинарного вещества **C**, а из 0.500 кг «черной» — 3.500 г простого вещества **D**.

После сильного прокаливания **A** осталось 0.543 г твердого бинарного вещества **E** (реакция **2**), в котором массовая доля одного из элементов равна 76.51 %. При добавлении к раствору **E** недостатка перекиси водорода цвет раствора стал темно-оранжевым (реакция **3**). Если **C** растворить в разбавленной серной кислоте (реакция **4**) и затем добавить к раствору **E**, будет наблюдаться тот же эффект (реакция **5**). При смешивании **B** и раствора **C** в серной кислоте образуется красивый синий осадок **F** (реакция **6**). Вещество **D** было крайне инертным, но его полностью удалось сжечь в 5.63 л кислорода (н.у.), при этом образовалась смесь газов с плотностью по воздуху 1.42 (реакции **7, 8**). При ее пропускании через избыток известкового молока образовалось 22.2 г белого осадка (реакция **9**). Также оказалось, что при прокаливании 400 мг **D** с избытком **C** получается простое вещество **G** (реакция **10**) серого цвета, при этом смесь твердых веществ становится легче на 210 мг. Старший товарищ Миши, работающий в лаборатории, подсказал ему, что **B** содержит 42.48 % калия, 19.56 % **D**, 22.81 % азота и 15.15 % **G**, причем в синем осадке **F** содержание **G** равно 36.39%.

1. Рассчитайте массовое содержание всех добавок в солях в расчете на 1 кг (4 штуки).
2. Определите все зашифрованные в задаче вещества **A – G, X** (8 штук).
3. Напишите все уравнения реакций, о которых идет речь в задаче (10 штук).
4. Рассчитайте объемный состав смеси газов, которая образуется при сжигании **D**.
5. Укажите, с какой целью в белую пищевую соль добавляют вещества **A** и **B**.

Примечание. Цифрами в скобках обозначены номера зашифрованных реакций. При расчетах берите молярные массы элементов с точностью до десятых.



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020—2021 учебный год. Заключительный этап

Задачи для 10 класса

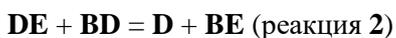
Задача 10.1

Максимальный балл: 26. Автор: Попов Р. А.

Существуют реакции между газами, продуктами которых при обычных условиях являются жидкие и даже твердые вещества. Так, газ **AB** при смешении с газом **BC** дает твердое вещество **ABC**. Такая реакция известна как "дым без огня":



Два других газа **DE** и **BD** помимо твердого вещества **D** дают еще и жидкое **BE**:



А вот если **DE** ввести в реакцию с **BG**, то получается целых два твердых продукта **D** и **G**, а также жидкое **BE**:



1. Определите вещества **AB**, **BC**, **ABC**, **BD**, **BE**, **D**, **DE**, **G**, **BG**. Известно, что плотность **BG** по водороду равна 40,5. Каждая буква обозначает один элемент, вещества даны без индексов.

При сгорании на воздухе и **BG**, и **G** образуют твердое вещество **1** (реакции **4**, **5**), его молекулярная масса на 30 а.е.м больше, чем молекулярная масса **BG**.

1 хорошо растворяется в воде с образованием слабой двухосновной кислоты **2** (реакция **6**), которая также может быть получена при окислении **G** азотной кислотой, при этом выделяется оксид азота (II) (реакция **7**). При взаимодействии **2** с эквимолярным количеством пероксида водорода образуется сильная двухосновная кислота **3** (реакция **8**), которая является сильным окислителем, способным растворить даже золото, при этом продуктами реакции являются кислота **2** и соль **4**, содержащая 47,87% золота (реакция **9**).

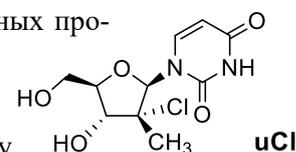
2. Определите вещества **1** – **4**
3. Запишите 9 уравнений реакций.

Задача 10.2

Максимальный балл: 26. Автор: Калинин А. В.

При производстве противовирусного лекарства Уприфосбувира образуется много побочных продуктов, среди которых находится водорастворимый нуклеозид хлоруридин (**uCl**).

Для очистки целевого вещества от **uCl** используется метод высаливания, заключающийся в добавлении неорганической хорошо растворимой соли к исходному раствору для выделения растворённого вещества в виде осадка.



Для количественного описания процесса высаливания с использованием электролитов используется уравнение Сеченова:

$$\log S = \beta - K_s I,$$

где S — растворимость осаждаемого вещества в г/мл, β и K_s — константы высаливания, а I — ионная сила исходного раствора, которая имеет смысл полусуммы попарных произведений квадратов зарядов ионов (z_i) на их молярную концентрацию (C_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i.$$

1. Определите физический смысл константы β , а также размерности β , K_s и I .

Значения констант высаливания были получены экспериментально при 22 °С: $\beta = -0.248$, $K_s = 0.215$. Эксперимент проводился следующим образом: к 8.96 мл водного раствора uCl прибавляли 6.54 мл органического растворителя, который не смешивается с водой и не растворяет в себе неорганические соли, и 4.20 мл насыщенного водного раствора сульфата аммония, смесь активно встряхивали в течение 3 минут, после чего оставляли на 2 минуты до полного расслоения двухфазной системы. Затем методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определяли концентрацию uCl в водной фазе.

Справочные данные о температурной зависимости растворимости сульфата аммония (P , г соли/100 г воды) и плотности его водных растворов (ρ , г/мл) представлены ниже:

$$P \text{ (г/100 г воды)} = 70.19 + 0.244 \cdot T + 7.21 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, T = [^\circ\text{C}]$$
$$\rho \text{ (г/мл)} = 1.00 + 5.57 \cdot 10^{-3} \cdot P - 1.85 \cdot 10^{-5} \cdot P^2, P = [\text{г/100 г воды}]$$

2. Рассчитайте молярную концентрацию 1 мл раствора uCl при 22 °С до добавления сульфата аммония.
3. Оцените, во сколько раз уменьшится растворимость uCl (в г/мл) после добавления сульфата аммония
4. На основании приведённых данных предложите, как можно улучшить описанный способ очистки водных растворов целевого компонента от uCl без изменения химической природы используемых веществ.

Задача 10.3

Максимальный балл: 30. Автор: Попов Р. А.

Органическая кислота **A** и ее производные – важные реагенты в различных областях химии, встречаются и в быту, например в качестве чистящих средств для сантехники. При взаимодействии раствора, содержащего 0.18 г **A**, с эквимольным количеством хлора образуется 89.6 мл парникового газа без цвета и запаха, органических продуктов не остается.

1. Определите кислоту **A**, запишите уравнение реакции.

B и **C** – кислоты, способные окисляться серноокислым раствором перманганата калия, взаимодействовать с бромоводородом и вступать в реакции поликонденсации. На титрование 0.1179 г **B** требуется 17.6 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия. Если взять одинаковые массы кислот **A** и **C**, то на нейтрализацию кислоты **A** требуется в 2 раза больше щелочи, чем на нейтрализацию кислоты **C**, которая также является продуктом распада одного из главных углеводов для живых организмов.

2. Определите соединения **B**, **C**. Дополнительно известно, что они состоят из 3 элементов и имеют неразветвленный углеродный скелет.
3. Приведите тривиальные названия кислот **A** – **C**, если известно, что их названия произошли от пищевых продуктов.

При осторожном нагревании **B** масса навески уменьшается на 26.87%, образуется соединение **X**, при растворении которого в воде образуется кислота **D**, которая при определенных условиях может быть превращена в **B**.

4. Определите вещества **X**, **D**, запишите реакцию образования **D**, а также превращения **D** в **B**. Какие условия нужны для этого превращения?

Кислота **E**, используемая в пищевой химии в качестве консерванта, может быть получена при окислении многих органических соединений, например симметричного углеводорода **Y** ($\omega_{\text{C}} = 92.31\%$), перманганатом калия в кислой среде. При этом других углеродсодержащих соединений не образуется. Известно, что молярная масса **Y** больше, чем молярная масса тетрахлорэтана, но меньше, чем дибромпропана.

5. Определите вещества **E**, **Y**



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020—2021 учебный год. Заключительный этап

Задачи для 11 класса

Задача 11.1

Максимальный балл: 26. Автор: Попов Р. А.

Существуют реакции между газами, продуктами которых при обычных условиях являются жидкие и даже твердые вещества. Так, газ **AB** при смешении с газом **BC** дает твердое вещество **ABC**. Такая реакция известна как "дым без огня":



Два других газа **DE** и **BD** помимо твердого вещества **D** дают еще и жидкое **BE**:



А вот если **DE** ввести в реакцию с **BG**, то получается целых два твердых продукта **D** и **G**, а также жидкое **BE**:



1. Определите вещества **AB**, **BC**, **ABC**, **BD**, **BE**, **D**, **DE**, **G**, **GB**. Известно, что плотность **GB** по водороду равна 40,5. Каждая буква обозначает один элемент, вещества даны без индексов.

При сгорании на воздухе и **GB**, и **G** образуют твердое вещество **1** (реакции **4**, **5**), его молекулярная масса на 30 а.е.м больше, чем молекулярная масса **GB**.

1 хорошо растворяется в воде с образованием слабой двухосновной кислоты **2** (реакция **6**), которая также может быть получена при окислении **G** азотной кислотой, при этом выделяется оксид азота (II) (реакция **7**). При взаимодействии **2** с эквимолярным количеством пероксида водорода образуется сильная двухосновная кислота **3** (реакция **8**), которая является сильным окислителем, способным растворить даже золото, при этом продуктами реакции являются кислота **2** и соль **4**, содержащая 47,87% золота (реакция **9**).

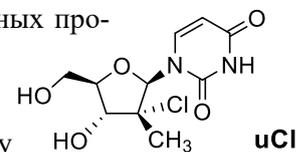
2. Определите вещества **1** – **4**
3. Запишите 9 уравнений реакций.

Задача 11.2

Максимальный балл: 26. Автор: Калинин А. В.

При производстве противовирусного лекарства Уприфосбувира образуется много побочных продуктов, среди которых находится водорастворимый нуклеозид хлоруридин (**uCl**).

Для очистки целевого вещества от **uCl** используется метод высаливания, заключающийся в добавлении неорганической хорошо растворимой соли к исходному раствору для выделения растворённого вещества в виде осадка.



Для количественного описания процесса высаливания с использованием электролитов используется уравнение Сеченова:

$$\log S = \beta - K_s I,$$

где S — растворимость осаждаемого вещества в г/мл, β и K_s — константы высаливания, а I — ионная сила исходного раствора, которая имеет смысл полусуммы попарных произведений квадратов зарядов ионов (z_i) на их молярную концентрацию (C_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i.$$

1. Определите физический смысл константы β , а также размерности β , K_s и I .

Значения констант высаливания были получены экспериментально при 22 °С: $\beta = -0.248$, $K_s = 0.215$. Эксперимент проводился следующим образом: к 8.96 мл водного раствора uCl прибавляли 6.54 мл органического растворителя, который не смешивается с водой и не растворяет в себе неорганические соли, и 4.20 мл насыщенного водного раствора сульфата аммония, смесь активно встряхивали в течение 3 минут, после чего оставляли на 2 минуты до полного расслоения двухфазной системы. Затем методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определяли концентрацию uCl в водной фазе.

Справочные данные о температурной зависимости растворимости сульфата аммония (P , г соли/100 г воды) и плотности его водных растворов (ρ , г/мл) представлены ниже:

$$P \text{ (г/100 г воды)} = 70.19 + 0.244 \cdot T + 7.21 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, T = [^\circ\text{C}]$$

$$\rho \text{ (г/мл)} = 1.00 + 5.57 \cdot 10^{-3} \cdot P - 1.85 \cdot 10^{-5} \cdot P^2, P = [\text{г/100 г воды}]$$

2. Рассчитайте молярную концентрацию 1 мл раствора uCl при 22 °С до добавления сульфата аммония.
3. Оцените, во сколько раз уменьшится растворимость uCl (в г/мл) после добавления сульфата аммония
4. На основании приведённых данных предложите, как можно улучшить описанный способ очистки водных растворов целевого компонента от uCl без изменения химической природы используемых веществ.

Задача 11.3

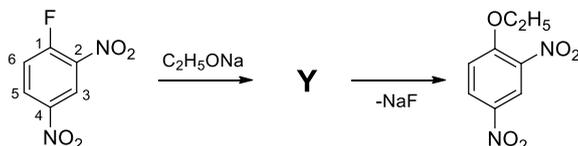
Максимальный балл: 30. Автор: Мартышко Е. А.

Реакции электрофильного замещения являются классическими превращениями для ароматических соединений. Нуклеофильная природа самого бензольного кольца говорит о том, что для успешного протекания реакции такие молекулы должны подвергаться атаке со стороны электрофильной частицы. Нам привычны, например, алкилирование по Фриделю-Крафтсу или нитрование аренов.

1. Напишите реакцию взаимодействия анизола (метоксибензола) с уксусным ангидридом в присутствии хлорида алюминия.

Оказывается, что некоторые производные бензола могут вступать в «противоположные» реакции: *нуклеофильного замещения*. В данном случае атакующей частицей выступает нуклеофил, и, на первый взгляд, существование такого взаимодействия может показаться странным.

Например, 2,4-динитрофторбензол отлично реагирует с этилатом натрия по схеме присоединение-отщепление, при этом реакция протекает через образование комплекса Мезенгеймера **Y**:



2. Изобразите строение этого комплекса, если известно, что первый атом углерода находится в sp^3 -гибридизации, а отрицательный заряд делокализован по кольцу.
3. Какую природу должны иметь заместители для облегчения протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду? Поясните свой ответ.

Реакции нуклеофильного замещения – это мощный инструмент в органическом синтезе, так как они позволяют значительно модифицировать исходную молекулу. Так, в синтезе соединения **X**, проявляющего противоопухолевую и антималярийную активность, превращение **H** в **J** и последующее получение **K** из **J** представляют собой реакции нуклеофильного замещения. Также известно, что вещество **A** не имеет карбонильных групп, а одна из стадий в цепочке-внутримолекулярная циклизация

4. Расшифруйте схему синтеза этого соединения из нафтохинона-1,4, приведите структурные формулы соединений **A-J**.

