

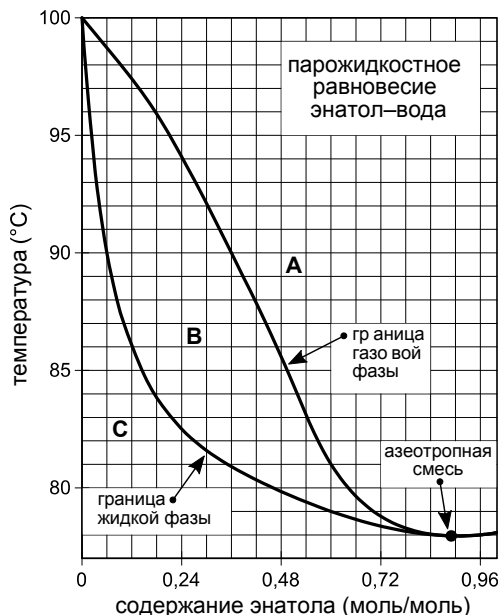
**Задачи регионального тура олимпиады по химии 2017/2018 уч.г.
11 и 12 классы**

1. Дисахарид сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), состоящий из остатков фруктозы и глюкозы, наиболее известен нам под именем сахар. Химик Влад любит по утрам добавлять в свой кофе 4 чайных ложки (18 г) сахара.

- a) Рассчитайте, сколько молекул сахарозы получает Влад утром? (1)
 b) Напишите уравнение реакции полного окисления сахарозы. (1)
 c) Рассчитайте, сколько dm^3 углекислого газа образуется из сахарозы, добавленной Владом в кофе, при $37^\circ C$. (2)
 $R = 0,082 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}), p = 1 \text{ атм.}$
 d) Рассчитайте, сколько энергии содержит утренний кофе Влада (в килокалориях). $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}, \Delta H_f^\circ(\text{сахароза}) = -2226 \text{ кДж/моль}, \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393 \text{ кДж/моль}, \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285 \text{ кДж/моль.}$ (2)
 e) Во время напряжённых рабочих дней иногда Влад забывает об обеде. Предположив, что Влад способен полностью усвоить энергию, содержащуюся в сахаре, рассчитайте, сколько чашек кофе ему надо выпить, чтобы удовлетворить свою суточную потребность в энергии (примерно 2500 ккал). (1)
 f) Какой тип межмолекулярной связи способствует растворению сахара в воде? (1) **8 6**

2. Для чистого вещества температура, при которой жидкая фаза переходит в газовую, называется температурой кипения данного вещества. В случае смеси веществ температуры кипения составляющих обычно различаются, поэтому агрегатное состояние смеси зависит от её состава. Как и чистые вещества, смесь может находиться в газовом или жидком состоянии, а также в состоянии фазового равновесия, при котором жидкая и газовая фазы присутствуют в равновесии между собой.

Анди взял 50,0 г смеси этанола и воды с содержанием этанола 40,0% (по массе) при комнатной температуре и нагрел её в закрытом сосуде до $90^\circ C$, так что при достижении равновесия давление в сосуде составляло 1 атм. Затем Анди перевёл образовавшуюся газовую фазу в другой сосуд и остудил до комнатной температуры. На рисунке приведена фазовая диаграмма (газ-жидкость) смеси этанола и воды.



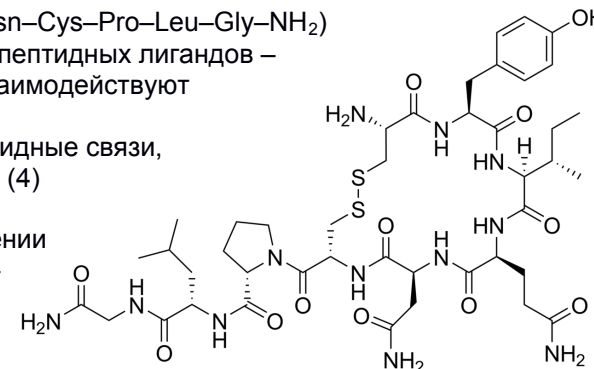
- a) Рассчитайте содержание этанола в исходной смеси в мольных процентах. (2)
 b) В каких регионах (A–C) смесь находится в газовом, жидком и в каком регионе в состоянии равновесия газ-жидкость? (1,5)
 c) С помощью диаграммы найдите содержание воды и этанола при $90^\circ C$ i) в газовой фазе и ii) в жидкой фазе в мольных процентах. (2)
 d) Рассчитайте, сколько граммов жидкости образовалось при охлаждении газовой фазы, и сколько осталось в первоначальном сосуде. (3,5)
 e) Объясните, как получить смесь с ещё большим содержанием этанола, используя основную идею процедуры Анди. (2)
 f) Почему методом Анди невозможно получить 100%-й этанол? (1) **12 6**

3. Изопрен, или 2-метил-1,3-бутадиен (C_5H_8), является широко распространённым соединением, которое выделяют многие растения для защиты от излишнего перегрева. Кроме того изопрен присутствует в дыхании человека, а также в виде полимера в природном каучуке.

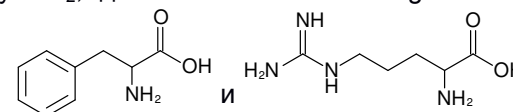
- a) Нарисуйте графическую структурную формулу изопрена. (1)
 b) Нарисуйте *шесть* структурных изомеров изопрена: i) два изомера с тройной связью; ii) два циклических изомера с одной двойной связью; iii) два изомера с двумя двойными связями. (6)
 c) Напишите уравнения реакций изопрена: i) реакцию с одним эквивалентом HCl; ii) реакцию с водородом в присутствии катализатора (Pt); iii) озонлиз с последующим восстановлением до альдегида и вещества, содержащего как кетонную, так и альдегидную группы. (3) **10 6**

4. Окситоцин ($\text{Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly-NH}_2$) является одним из известнейших пептидных лигандов – биоактивных молекул, которые взаимодействуют с рецепторами.

- a) Обозначьте кружками все пептидные связи, присутствующие в окситоцине. (4)
 b) Обозначьте крестом связь, которая ломается при нахождении окситоцина в слабо восстанавливающей среде (например тригликолят аммония). (1)
 c) Обозначьте кружками функциональные группы, i) протонирование которых происходит при $pH = 2$ и ii) депротонирование которых происходит при $pH = 13$. (2)

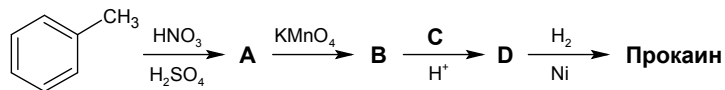


Структуры окситоцина и вазопрессина очень похожи. Оба пептида состоят из 9-и остатков аминокислот и содержат одну дисульфидную связь. Последовательность аминокислот в вазопрессине: $\text{Cys-Tyr-Phe-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg-Gly-NH}_2$, где заместители Phe и Arg – это соответственно:



- d) Нарисуйте структурную формулу вазопрессина. (2) **9 6**

5. Прокаин ($C_{13}H_{20}N_2O_2$) – это *para*-замещённый сложный эфир бензойной кислоты, который выполняет функцию блокирования натриевого канала, препятствуя передаче нервного сигнала. Благодаря этому свойству прокаин можно использовать в качестве местного анестетика, например, в стоматологии. Прокаин синтезируют, исходя из толуола:



- a) При синтезе вещества **A** могут образоваться различные побочные продукты. Исходя из правил ориентации для метильной группы, нарисуйте структурные формулы **A** и трёх побочных продуктов. (4)
- b) Напишите номенклатурные названия соединений **A** и **B**. (2)
- Спирт **C** ($C_6H_{15}NO$) синтезируют из 2-аминоэтанола (C_2H_7NO) и иодэтана (C_2H_5I) в присутствии карбоната калия в результате двух последовательных реакций нуклеофильного замещения.
- c) Нарисуйте структурные формулы **B–D** и прокаина. (4)
- d) Почему при синтезе соединения **C** используют карбонат калия? (1) **11 б**

6-я задача объёмнее предыдущих, однако все необходимые для решения данные приведены в тексте. Результаты 6-й задачи **не учитываются** при подведении итогов регионального тура, но будут учитываться при приглашении на заключительный тур химической олимпиады.

6. **Часть I.** Спектроскопию в аналитической химии используют для определения концентрации растворов. Для этого луч света определённой длины волны и интенсивностью I_0 проводят через раствор и измеряют интенсивность света I_1 , прошедшего через раствор. Оптической плотностью раствора называют десятичный логарифм отношения интенсивности света, прошедшего через раствор, к интенсивности изначального потока света.

Согласно закону Ламберта–Бера оптическая плотность раствора при определённой длине волны пропорциональна длине мерной кюветы и концентрации находящегося в растворе вещества. Коэффициент пропорциональности называется экстинкционным коэффициентом. На интуитивном уровне чем больше частиц в растворе, тем чаще частицы оказываются на пути у света. Кроме того чем длиннее путь света, тем выше вероятность, что на его пути окажется частица.

Пробу стали **B** массой 1,374 г растворили и содержащиеся в пробе марганец и хром окислили до перманганата (MnO_4^-) и дихромата ($Cr_2O_7^{2-}$). Раствор разбавили 1 М раствором H_2SO_4 в мерной колбе объёмом 100,0 см³. Прозрачность раствора измеряли в мерной кювете длиной 1 см, используя 1 М раствор H_2SO_4 в качестве стандартного раствора. При 440 нм и 545 нм раствор пропускать 35,5% и 16,6% света, соответственно.

При 440 нм экстинкционный коэффициент перманганата составляет 95 дм³ моль⁻¹ см⁻¹ и дихромата 370 дм³ моль⁻¹ см⁻¹, а при 545 нм 2350 дм³ моль⁻¹ см⁻¹ и 11 дм³ моль⁻¹ см⁻¹, соответственно.

- a) Найдите оптическую плотность раствора при 440 нм и 545 нм. (2)
- b) На основе приведённых выше данных рассчитайте процентное содержание (по массе) марганца и хрома в пробе **B**. (4)

Часть II. Недавно масс-спектрометрию начали использовать для оптимизации производства железа в доменной печи. Масс-спектрометрия основывается на том факте, что магнитное поле влияет на движение заряженных частиц, так что направление движения частицы меняется. Степень изменения направления движения частицы зависит от массы частицы, поэтому анализируемую пробу ионизируют и образовавшиеся ионы направляют в зону действия магнитного поля. Ионы различной массы достигают детектор в разных местах, создавая, соответственно, сигналы в разных позициях. Интенсивность сигнала пропорциональна количеству ионов, достигших детектор в соответствующем месте. Пробу, взятую из доменной печи, можно анализировать, используя отношение массы к заряду (m/z) полученных при ионизации N_2 , CO и CO_2 ионов (N_2^+ , CO^+ , CO_2^+). Каждому иону соответствуют несколько m/z линий: эти линии соответствуют молекулярным ионам с одинаковой химической формулой, но разным изотопным составом ($^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$ и т. д.). Интенсивность линий зависит от того, как часто молекулы с соответствующим изотопным составом встречаются в природе.

Распространённость изотопов различных элементов: ^{12}C 98,9% и ^{13}C 1,1%; ^{14}N 99,63% и ^{15}N 0,37%; ^{16}O 99,76%, ^{17}O 0,04% и ^{18}O 0,20%.

- a) Сколько линий может быть в спектрах **i)** N_2^+ , **ii)** CO^+ и **iii)** CO_2^+ ? (3)
- b) Рассчитайте отношение интенсивности линий $m/z = 29$ и $m/z = 28$ (29:28) в спектрах **i)** N_2^+ ; **ii)** CO^+ . (4)
- c) Предположите, что в измеренных спектрах присутствуют лишь линии ионов N_2 , CO_2 и CO . Рассчитайте отношение концентраций CO_2 и CO ($[CO_2]/[CO]$), если отношение интенсивности линий 29:28 в спектре равно 0,0088, а линий 44:28 – 0,34. Спектр скорректирован так, что интенсивность линии $m/z = 28$ пропорциональна $[N_2] + [CO]$, а интенсивность линии $m/z = 44$ пропорциональна $[CO_2]$. (3)

Соответственно приведённым ниже равновесным реакциям в доменной печи (1–3), образование Fe начинается при $[CO_2]/[CO] < 0,6$.

- $Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3FeO + CO_2$ ($\Delta H > 0$)
 - $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ ($\Delta H < 0$)
 - $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ ($\Delta H \gg 0$)
- d) Напишите для каждой из трёх реакций в каком направлении сместится равновесие при **i)** повышении температуры, **ii)** понижении давления и **iii)** увеличении $[CO]$. (3)
- e) Стоит ли увеличить или уменьшить добавление кокса в доменную печь для повышения эффективности производства железа, если согласно масс-спектру $[CO_2]/[CO] = 1$? Обоснуйте ответ. (1) **20 б**