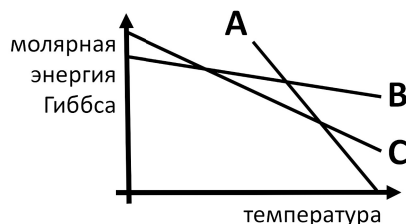


**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2017/2018 уч. г.
11–12 класс**

1. Рассмотрим поведение воды при атмосферном давлении.

- a) Как меняется температура воды при замерзании? (1)
 b) Какие агрегатные состояния воды отвечают линиям **A**, **B** и **C**? (2)
 c) Отметьте на графике температуры кипения и замерзания воды. (1)



Антс растворил 4,2 г NaCl в 100 г воды. Далее предположите, что соль находится только в жидкой фазе, и при замерзании или испарении воды вся соль остаётся в жидкой фазе.

- d) Нанесите на график линию **D**, качественно соответствующую жидкой фазе полученного раствора, а также отметьте температуры плавления и кипения полученного раствора ($T'_{\text{плав}}$ и $T'_{\text{кип}}$). (2,5)
 e) Криоскопическая постоянная воды 1,86 °С·кг/моль. Какова температура замерзания полученного раствора? (2) **8,5 б**

2. Формула ароматической молекулы **X** — C_nH_{n-2} , а массовое содержание углерода в 14,9 раз больше массового содержания водорода. О молекуле **X** известно, что в нем все атомы углерода в sp^2 -гибридации и что она имеет три различных плоскости симметрии.

- a) Рассчитайте брутто-формулу вещества **X**. (2)
 b) Приведите структурную формулу вещества **X** и его название. (2)
 c) У молекулы **X** есть структурные изомеры, в которых все атомы углерода также находятся в sp^2 -гибридации. Приведите структурные формулы трёх таких изомеров. (3)

При гидрировании молекулы **X** в присутствии катализатора образуется ароматическая молекула **Y** с формулой C_nH_m . В лаборатории гидрировали 1,00 кг **X** до **Y**. Для этого использовали водород из 100-литрового баллона. Начальные и конечные показания термометра и манометра на баллоне были 22,1 атм и 25,2 °С и 16,2 атм и 21,5 °С, соответственно.

- d) Принимая во внимание, что 67% использованного водорода прореагировало с кратными связями вещества **X**, рассчитайте брутто-формулу вещества **Y**. (4)
 e) Нарисуйте структурную формулу вещества **Y**. (1)
 f) Сколько плоскостей симметрии имеется в соединении **Y**? (1) **13 б**

3. По закону, содержание свободного хлора в общественных бассейнах должно быть между 0,5 и 1,5 мг/дм³. Воду в бассейнах можно хлорировать разными способами, например, добавив газообразный Cl₂ или соль NaClO. Со временем, некоторые соединения хлора в бассейне реагируют, например, с содержащейся в поте и моче мочевиной (NH₂CONH₂, реакция 1), образуя хлорамины, которые обуславливают «запах хлора» в бассейнах.

«Свободный хлор» — это общее название активных соединений хлора (в основном HClO и ClO⁻), которые ещё не отреагировали и все ещё способны поддерживать чистоту воды в бассейне за счёт их высокой окислительной и дезинфицирующей способности. Содержание свободного хлора приводят в пересчёте на Cl₂, предполагая, что все соединения хлора присутствуют в форме Cl₂.

Однажды к химику Юхану пришёл клиент, который хотел узнать содержание свободного хлора в воде общественного бассейна. Поскольку HClO обладает более сильными дезинфицирующими свойствами, чем ClO⁻, клиент также хотел узнать, как обеспечить равное содержание этих форм свободного хлора в воде бассейна. Юхан взял 1,000 дм³ воды из бассейна, подкислил раствором H₂SO₄ и добавил 1 см³ 10% раствора KI (реакция 2). Затем он оттитровал полученный раствор 0,00100 М раствором Na₂S₂O₃ (реакция 3), используя крахмал в качестве индикатора. На титрования потребовалось 26,20 см³ раствора Na₂S₂O₃.

- a) Напишите уравнения реакций 1–3, предположив, что в реакции 2 участвует Cl₂. (3)
 b) Рассчитайте концентрация свободного хлора (в мг/дм³) в воде. (2)
 c) Как разрешить ситуацию с неравным содержанием двух форм свободного хлора в воде? Подкрепите ответ расчётами. $pK_a(\text{HClO}) = 7,5$. (2,5)
 d) Насколько точно полученное содержание свободного хлора? Что может послужить причиной завышенного или заниженного содержания? Предположите, что анализ был проведён технически абсолютно корректно. Приведите минимум три причины. (3) **10,5 б**

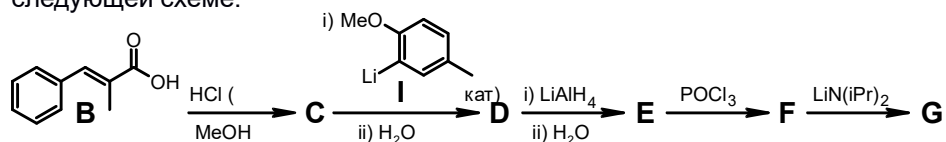
4. Метилгидразин (CH₃N₂H₃) — это один из компонентов ракетного топлива.

В закрытом калориметре (начальная температура 298,15 К) провели реакцию 1,000 г метилгидразина со стехиометрическим объёмом кислорода, вследствие чего температура повысилась на 12,50 К. Предположите, что изменение внутренней энергии равно изменению энтальпии, а теплоёмкости не зависят от температуры. Теплоёмкость калориметра равна 2260 Дж/К.

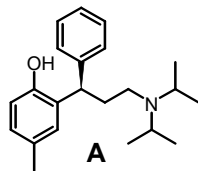
	ΔH_f° , кДж/моль	C_v , Дж/ (моль · К)
N ₂ (г)	0,0	20,8
CO ₂ (г)	-393,5	28,9
H ₂ O (ж)	-285,8	75,3
N ₂ O ₄ (г)	9,1	

- a) Напишите уравнения реакций метилгидразина с кислородом (реакция 1) и тетраоксидом диазота (реакция 2). В обоих случаях образуются одни и те же продукты и азот восстанавливается до N₂. (2)
 b) Найдите стандартные изменения энтальпий обеих реакций $\Delta H_{r,1}^\circ$ и $\Delta H_{r,2}^\circ$ (кДж/моль) в стандартных условиях. (4)
 c) Сколько кДж теплоты выделяется в реакциях 1 и 2 в пересчёте на один грамм стехиометрической смеси метилгидразина и окислителя? (4)
 d) Какой окислитель является оптимальным исходя из массы реагирующих веществ и выделившейся энергии? Приведите один довод в пользу использования второго окислителя. (2) **12 б**

5. Тольтеродин (**A**) используют для симптоматического лечения недержания мочи. Один из возможных способов синтеза аналога тольтеродина – это синтез из производного коричной кислоты (**B**) по следующей схеме:



- a) Нарисуйте структурные формулы веществ **C–G**. (5)
b) В синтезе вещества **D** может образоваться несколько побочных продуктов. Нарисуйте структурные формулы двух из них. (2)
c) В синтезе вещества **G** диизопропиламид лития может выступать в роли основания и давать побочный продукт **H**. Какова структурная формула соединения **H** и как можно уменьшить количество образовавшегося вещества **H**? (2)
d) Расставьте вещества в порядке снижения их основных свойств: $\text{LiN}(\text{iPr})_2$, $n\text{BuLi}$, EtOLi , соединение **I**, Et_3N . (1) **10 6**



6. Молекулу, которая реагирует с рецептором, называют лигандом. Между рецептором и лигандом происходит обратимая реакция $\text{R} + \text{L} \rightleftharpoons \text{RL}$. Прямую реакцию образования RL называют ассоциацией, а обратную реакцию диссоциацией. Поскольку через рецепторы можно влиять на клетки, многие лекарства являются лигандами для рецепторов. В таблице приведены константы равновесия диссоциации и константы скорости диссоциации для нескольких потенциальных лекарств, которые являются лигандами рецептора меланокортина-4 (MC_4R) и могут помочь предотвратить переедание. *Подсказка:* константа равновесия диссоциации – это обратное значение константы равновесия ассоциации.

Параметр	UTBC101	UTBC102	SHU9119
Константы равновесия диссоциации (нМ)	0,21	3,7	0,46
Константа скорости диссоциации, (1/мин)	4,4	1,1	0,031

- a) В случае какого лиганда химическое равновесие сдвинуто больше всего в сторону образования комплекса рецептор–лиганд? (1)
b) Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции соединения с рецептором для каждого лиганда при температуре тела (37°C). (3)
Для действия лекарства важно не только то, что равновесие должно быть сдвинуто как можно больше в сторону образования комплекса рецептор–лиганд, но и то, насколько быстро протекает эта реакция.
c) Для каждого вещества, рассчитайте постоянную скорости реакции ассоциации. (1)
d) Какое из веществ является лучшим кандидатом для пациента, который часто забывает принимать лекарство? Поясните. (0,5)
e) Какое из веществ является лучшим кандидатом в случае, когда лекарство должно действовать как можно быстро? Поясните. (0,5)

f) Предположите, что установилось равновесие. Рассчитайте концентрацию комплекса $\text{MC}_4\text{R-SHU9119}$, если концентрация MC_4R равна 0,20 нМ и концентрация SHU9119 равна 0,40 нМ. (1,5)

g) Покажите расчётами, который из оставшихся двух лигандов может разрушить комплекс $\text{MC}_4\text{R-SHU9119}$ и сам образовать комплекс с рецептором, если концентрация вытесняющего вещества в конечном растворе такая же, как концентрация SHU9119. (3,5) **11 6**