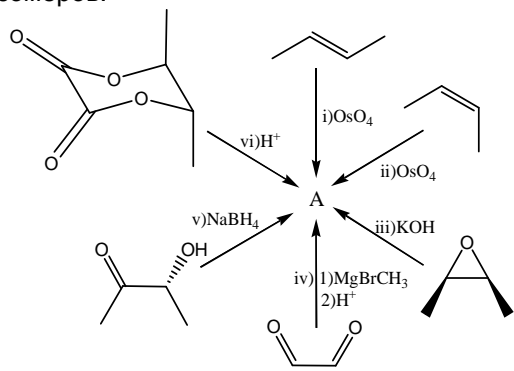


**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2011/2012 уч.г.
12 класс**

1. У соединения **A** есть несколько стереоизомеров. В результате следующих реакций можно получить либо чистое вещество, либо смесь нескольких изомеров.



a) Нарисуйте пространственные структурные формулы изомеров **A** и назовите их.

b) Напишите, какие изомеры являются продуктами реакций **i-vi**. (10)

2. Экстракция – это часто используемый в органическом синтезе метод очистки веществ, основывающийся на разной растворимости органических веществ в различных несмешивающихся между собой растворителях. При экстракции к веществу, растворённому в одном растворителе, добавляют второй растворитель, после чего смесь перемешивают и слои разделяют. В результате этого процесса концентрация растворённого вещества в слоях растворителей меняется. В качестве растворителей часто используют воду и какой-нибудь малополярный органический растворитель, например диэтиловый эфир или гексан. Коэффициент распределения K_p показывает, во сколько раз данное вещество растворяется в органическом растворителе лучше, чем в воде, и численно равен отношению соответствующих концентраций. При решении задачи не учитывайте контракцию, ассоциацию и диссоциацию.

Экстракция – это часто используемый в органическом синтезе метод очистки веществ, основывающийся на разной растворимости органических веществ в различных несмешивающихся между собой растворителях. При экстракции к веществу, растворённому в одном растворителе, добавляют второй растворитель, после чего смесь перемешивают и слои разделяют. В результате этого процесса концентрация растворённого вещества в различных фазах меняется. В качестве растворителей часто используют воду и какой-нибудь

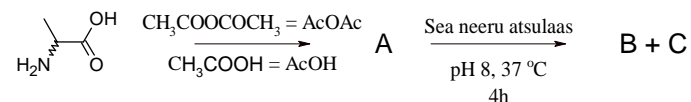
малополярный органический растворитель, например диэтиловый эфир или гексан. Коэффициент распределения K_p показывает, во сколько раз данное вещество растворяется в органическом растворителе лучше, чем в воде, и численно равен отношению соответствующих концентраций в разных фазах. При решении задачи не учитывайте контракцию, ассоциацию и диссоциацию.

Значение коэффициента распределения для щавелевой кислоты $K_p = 1,78$
a) Рассчитайте массу щавелевой кислоты, перешедшей в эфирный слой, при экстракции **40,0 г** щавелевой кислоты, растворённой в **1000 мл** воды, диэтиловым эфиром ($V = 1000$ мл), а также выход проведённой экстракции.

b) Найдите выход экстракции, если данный раствор щавелевой кислоты (**40,0 г** щавелевой кислоты в **1000 мл** воды) экстрагировать **3 раза** по **300 мл** диэтилового эфира вместо одного раза 1000 мл. Какие выводы можно сделать из результатов вычислений?

c) сколько раз минимально необходимо проэкстрагировать **100 мл** водного раствора, содержащего **4,0 г** щавелевой кислоты, **25 мл** порциями диэтилового эфира, чтобы получить из водного слоя **99,9%** щавелевой кислоты? (12)

3. Рацемическую смесь *R*- и *S*-изомеров аминокислоты аланина можно разделить, используя фермент «ацилаза свиной почки» (*Sea neeru atsulaas*, $Ac = CH_3CO =$ ацетил).



a) Нарисуйте структурную формулу вещества **A**.

b) i) Приведите механизм реакции ацилирования. **ii)** Объясните, почему данная реакция происходит, несмотря на то что протонированный кислотой атом азота не имеет нуклеофильных свойств.

c) i) Какой изомер гидролизует быстрее в реакции, катализируемой ферментом?

ii) Напишите, какие соединения (**B** и **C**) образуются, и предложите метод их разделения. **iii)** Насколько и почему важны температура и pH для проведения данной реакции?

d) Если ацилирование проводить небрежно (слишком долго или сильно нагревая), то изначальный продукт реагирует дальше, образуя в качестве побочного продукта циклическое соединение ($C_5H_7NO_2$), которое не поддаётся гидролизу ферментом. Нарисуйте структурную формулу циклического соединения. (11)

4. На месте преступления криминалисты нашли следы неизвестного вещества **X**, с которого тут же сняли инфракрасный спектр. К сожалению спектр данного вещества отсутствовал в базе данных и идентификация вещества не удалась. Но зато с помощью спектра было установлено наличие в веществе на разных атомах углерода карбонильной и гидроксильной групп. При реакции вещества **X** с бромной водой (предположите полное бромирование) образуются 3 различных изомера вещества **Y**. Также **X** реагирует с бромоводородной кислотой. В данной реакции как в случае присоединения по правилу, так и против правила Марковникова образуется вещество **Z**, у которого один новый хиральный центр. Из *UV/Vis* спектра известно, что в соединении **X** нет сопряжённых связей.

a) Определите вещество с наименьшей молекулярной массой, которое соответствует описанию вещества **X**.

b) Напишите уравнения реакций вещества **X** с бромной водой и с бромоводородной кислотой, укажите образующиеся хиральные центры.

Вещество **X** реагирует само с собой, образуя циклическое соединение.

c) Напишите уравнение этой реакции. Вещества какого типа катализируют данную реакцию?

d) Сколько изомеров у веществ **X** и **Z**. (8)

5. Любая система в природе стремится достичь состояния с максимальным значением энтропии. Энтропия задаётся формулой Больцмана: $S = k_b \cdot \ln W$, где $k_b = R/N_A$ ($R = 8,314$ Дж/(К·моль) и $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), а W – число возможных пермутаций (перестановок) для данного состояния. Чем больше пермутаций у какого-либо состояния, тем больше вероятность, что система находится в этом состоянии. Состояние с наибольшей энтропией есть наиболее вероятное состояние.

Подсказка: если имеется N шаров разных цветов, из которых n_1 красного цвета,

n_2 жёлтого и т.д., то число возможных перестановок $W = \frac{N!}{n_1!n_2! \dots}$,

где $n!$ – факториал числа n , то есть $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n$; **$N! 0! = 1$**

Обоснуйте на примере простой модели, почему в аудитории невозможно образование вакуумной дыры.

Предположим, что в двух соединённых газовых баллонах находится 6 атомов газа.

a) Найдите W для всех возможных распределений атомов.

b) Объясните, почему газ в баллонах (в аудитории) распределён более-менее равномерно.

Представьте систему из 5 атомов, где каждый атом обладает нулевой энергией (абсолютный нуль, $T = 0$ К) – см. диаграмму.

...

4: _____

3: _____

2: _____

1: _____

0: 00000

c) Найдите W для для всех возможных распределений, если система получила

i) 2 единицы энергии, **ii)** 4 единицы энергии. Сделайте вывод о температурной зависимости энтропии системы.

Энергия частицы (E) в закрытом кубе с длиной ребра L задаётся уравнением

$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, где n – целое число, выражающее энергетический уровень, h –

константа Планка и m – масса частицы.

d) Объясните на основе данного уравнения, почему при расширении газа энтропия растёт. (8)

6. Прогресс в развитии топливных элементов тормозит тот факт, что используемый в качестве топлива водород имеет низкую плотность (следовательно занимает большой объём). Из-за этого пробег автомобиля на водороде уступает пробегу автомобиля с бензиновым мотором в несколько раз. Так как хранение жидкого водорода сопряжено с определёнными трудностями, учёные пытаются найти гидриды, которые бы (обратно) связывали как можно больше водорода. Одним из кандидатов является комплексное соединение NaAlH_4 , которое при температуре 230 °C выделяет обратно 5,6% водорода по массе. Недавно было обнаружено, что при введении NaAlH_4 в пористый углерод температура выделения водорода понижается до 150 °C благодаря наноструктуре.

a) i) Каково процентное содержание водорода в NaAlH_4 ? **ii)** Сколько граммов водорода выделится при добавлении воды к 100 г NaAlH_4 (вода поступает из топливного элемента)? **iii)** Напишите схему и условия проведения реакций промышленной регенерации NaAlH_4 из полученного в пункте ii) продукта (не реагирует напрямую с водородом).

b) Термическое разложение NaAlH_4 происходит в 3 этапа: **i)** при $T = 353$ К образуется соединение алюминия с координационным числом 6, **ii)** при $T = 423$ К образуется бинарный гидрид, **iii)** при $T = 700$ К выделяется весь водород. Напишите уравнения реакций **i)-iii)**.

c) NaAlH_4 активно реагирует с другими веществами. Какие соединения образуются при реакции NaAlH_4 **i)** с этановой кислотой, **ii)** с ацетоном и **iii)** с ацетамидом? (12)