

# XI Балтийская олимпиада по химии

25 - 27 апреля 2003 г., Рига

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

### ЗАДАЧА 1

Рассчитайте толщину слоя 1 моля гороха, покрывающего всю поверхность Земли (гранецентрированное расположение). Предположить, что диаметр горошин равен 6 мм. Поверхность Земли равна  $5,10 \cdot 10^8 \text{ км}^2$ . При расположении гороха пренебречь выпуклостью Земли.

Что произойдет, если горох смешать с семенами люпина, диаметр которых равен 2 мм? Отметить только правильный ответ и дополнить его.

- a) При размерах частиц, отношение которых меньше 0.414, гранецентрированное кубическое расположение переходит в ..... расположение и толщина слоя будет .....
- b) Семена люпина располагаются ..... в пустотах гранецентрированного кубического расположения, где могут уместиться частицы с диаметром до ..... Толщина слоя при этом не изменяется.
- c) Семена люпина занимают ..... пустоты гранецентрированного кубического расположения, немного их увеличивая, в результате чего толщина слоя увеличиваются до .....
- d) Семена люпина не помещаются в каждую пустоту гранецентрированного кубического расположения. На горохе появляется независимый слой. Общая толщина двух слоев в этом случае равна .....
- e) Семена люпина помещаются легко и не исключая друг друга как в ..... так и в ..... пустоту гранецентрированного кубического расположения. Толщина слоя при этом не изменяется.

Формулы для расчета поверхности и объема сферы:  $S = 4\pi r^2$ ,  $V = 4/3 \pi r^3$ .

### ЗАДАЧА 2

Азот образует более чем 20 бинарных соединений с водородом. Наиболее важным и известным является аммиак  $\text{NH}_3$ , гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , азид водорода (hydrazoic acid)  $\text{HN}_3$  (нециклическая молекула) и циклотриазен  $\text{HN}_3$ .

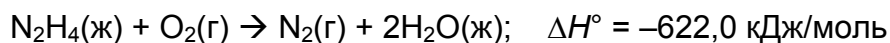
i) Нарисовать все возможные структуры Льюиса (где электроны обозначены точками) для азиды водорода  $\text{HN}_3$  и циклотриазена  $\text{HN}_3$ . Рассчитать формальный заряд на каждом атоме в этих структурах.

ii) Показать, какие две структуры азиды водорода имеют наибольший вклад в гибридной резонанс-структуре.

iii) Используя теорию отталкивания электронных пар валентного слоя (VSEPR), предскажите приблизительно величину углов связей в молекуле азиды водорода.

iv) Предскажите гибридизацию каждого атома азота в молекуле азиды водорода двух структур, дающих наибольший вклад в гибридной резонанс-структуре.

Гидразин  $N_2H_4$  используется как ракетное топливо. Окисление гидразина сильно экзотермично:



Стандартная энтальпия образования:  $\Delta H_f^\circ [H_2O(ж)] = -285,8 \text{ кДж/моль}$

v) Рассчитать стандартную энтальпию образования  $N_2H_4(ж)$ .

### ЗАДАЧА 3

В 1898 году Пьер и Мария Кюри открыли в урановой смоляной руде (Богемия, Иоахимсталь) новый химический элемент полоний. В одной тонне данной руды содержится 0,14 грамма  $\frac{226}{88}Ra$ , период полураспада которого равен 1580 годам.

Период полураспада открытого изотопа полония  $\frac{210}{84}Po$  равен 138,4 дням и он образуется из приведенного выше изотопа радия под действием  $\alpha$  и  $\beta$  излучения. Изотоп  $\frac{210}{84}Po$  очень опасен, так как при превращении его в стабильный изотоп свинца  $\frac{206}{82}Pb$  выделяющиеся  $\alpha$  частицы поглощаются в тканях.

a) Рассчитать, сколько  $\alpha$  и  $\beta$  разложений содержит переход  $\frac{226}{88}Ra \rightarrow \frac{206}{82}Pb$ .

b) Вывести зависимость между отношением периодов полураспада и отношением равновесных концентраций в предположении, что скорость распада обеих изотопов одинакова.

c) Рассчитать, в скольких тоннах руды содержится ровно 1 мг изотопа  $\frac{210}{84}Po$ .

d) Рассчитать дефект массы перехода  $\frac{226}{88}Ra \rightarrow \frac{210}{84}Po$  (в а.е.м.).

e) Рассчитать энергию, которая выделяется при образовании ровно 1 мг  $\frac{210}{84}Po$ .

$$m(^4He) = 4.00273 \text{ а.е.м.},$$

$$m(\beta) = 0.00055 \text{ а.е.м.}$$

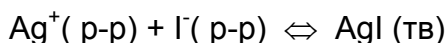
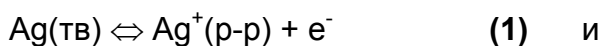
$$m(^{88}Ra) = 226.02540 \text{ а.е.м.},$$

$$m(^{210}Po) = 209.98286 \text{ а.е.м.}$$

$$E = mc^2, \quad c = 3.0 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$$

### ЗАДАЧА 4

В растворе иодистоводородной кислоты на серебряном электроде устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнениями:



или суммарным уравнением:



Уравнению (1) соответствует стандартный потенциал Ag-электрода, равный 0,799 В, и уравнению (2) стандартный потенциал Ag/AgI-электрода, равный -0,152 В.

a) Написать выражения для электродных потенциалов, соответствующих уравнениям (1) и (2), и рассчитать произведение растворимости AgI для 25°C.

b) Серебряный электрод находится в растворе HI, концентрация которого равна  $1 \text{ моль/дм}^3$  и температура  $25^\circ\text{C}$ . Написать уравнение химического процесса (3), протекающего на электроде. Дать обоснованный ответ, может ли в данных условиях на серебре выделяться водород.

с) Чем объяснить медленное протекание реакции (3), из-за чего выделение водорода практически незаметно?

### ЗАДАЧА 5

В мерной колбе объемом 100 мл в дистиллированной воде растворили 1.29 граммов кристаллической селеновой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Раствор налили в химический стакан, в который поместили стеклянный электрод, соединенный с pH-метром.

Какие цифры будут на экране pH-метра?

К раствору селеновой кислоты прибавили 5.00 мл раствора гидроксида натрия (концентрация  $c = 1.00 \text{ моль/л}$ ), перемешали и снова измерили pH. Эту процедуру повторили еще четыре раза, каждый раз добавляя 5.00 мл гидроксида натрия и измерили pH.

**Рассчитать значения pH в растворах для всех шести приведенных в таблице случаев.**

Значение  $pK$  для кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  равны:  $pK_1 = 2.62$ ;  $pK_2 = 8.32$

**Внимание! Пренебречь изменениями в общем объеме!**

№.	Общий объем прибавленного NaOH, мл	Уравнение реакции	Формула для расчета pH	Рассчитанное значение pH
1.	0			
2.	5.00			
3.	10.00			
4.	15.00			
5.	20.00			
6.	25.00			

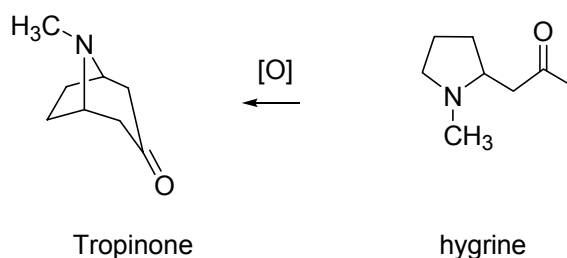
## ЗАДАЧА 6

Тропиновая кислота,  $C_8H_{13}O_4N$ , является продуктом разложения атропина, алкалоида ядовитой вишни *Atropa belladonna*. Тропиновая кислота не реагирует с холодным разбавленным раствором  $KMnO_4$ , раствором  $Br_2/CCl_4$  и бензенсульфохлоридом. Полное метилирование дает следующие результаты:

- тропиновая кислота +  $CH_3I \rightarrow A (C_9H_{16}O_4NI)$
- $A + Ag_2O \xrightarrow{t} B (C_9H_{15}O_4N)$
- $B + CH_3I \rightarrow C (C_{10}H_{18}O_4NI)$
- $C + Ag_2O \xrightarrow{t} D (C_7H_8O_4) + (CH_3)_3N + H_2O$
- $D + H_2/Ni \rightarrow$  гептандиовая кислота (heptaandihape)

Приведите возможные структуры для тропиновой кислоты.

Тропиновая кислота образуется при жестком окислении с помощью  $CrO_3$  тропинона (структура приводится на рисунке).



Определить структуру тропиновой кислоты и написать приведенные выше схемы реакций a-e.

Восстановление тропинона дает тропин и псевдотропин (брутто-формула обоих -  $C_8H_{15}ON$ ). При нагревании со щелочью тропин превращается в псевдотропин. Нарисовать структурные формулы тропина и псевдотропина и объясните это превращение.

Тропинон получают энзимным окислением хигрина при помощи  $NAD^+$  или химическим окислением. Привести механизм этой циклизации.

Обозначить центры хиральности (звездочкой) в тропиноне.