

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

1. Силикаты - это соли кремниевой кислоты, которые образуют примерно 90% земной коры. Существование более 800 разных минералов возможно благодаря разнообразию различных комбинаций из фрагментов SiO_4 .



Силикаты различают по структуре анионов:

A - островные силикаты (тетраэдры) – $[\text{SiO}_4]^{4-}$, {оливин};

B - гантелевидные силикаты (сдвоенные тетраэдры) – $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ {эпидот};

C - кольцевые силикаты (циклические) – $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{6-}$, {берилл};

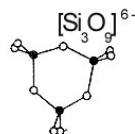
D - цепочечные силикаты (обособленная цепочка) – $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{4-}$, {пироксены};

E - цепочечные силикаты (сдвоенная цепочка) – $[\text{Si}_{4n}\text{O}_{11n}]^{8-}$, {амфиболы};

F - листовые силикаты (слоистые) – $[\text{Si}_2n\text{O}_{5n}]^{4-}$, {слюда};

G - каркасные силикаты (трехмерные каркасы) – $[\text{Al}_n\text{Si}_m\text{O}_{2(n+m)}]^{6-}$, {кварц, полевой шпат, цеолиты}.

В силикатах степень окисления кремния равна **+IV**, кислорода **-II**; каждый атом кремния окружен четырьмя тетраэдрически расположенными атомами кислорода. На рисунке приводятся структуры одного каркасного и одного кольцевого силикатов.



- a) Запишите числом или выразите через значение n заряды анионов **A–G**.
b) Нарисуйте структуры анионов **A–F** или структурные фрагменты, если $n = 4$ (только для **E** $n = 2$). Подсказка: силикаты **C–F** - неорганические полимеры.
c) Определите, к какому типу (или к каким типам) силикатов относятся:
i) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ii) $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, iii) Na_2SiO_3 , iv) Na_4SiO_4 , v) $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(12 б)

2. Растворы, которые могут поддерживать постоянное значение pH при добавлении небольших количеств оснований или кислот, называются буферными. Буферная емкость выражает количество кислоты или основания, которое нужно прибавить к буферному раствору для изменения значения pH на одну единицу. Буферная емкость крови человека и внеклеточной жидкости равна соответственно **39** и **16 ммоль/л**; значение pH в них равно **7,4**. Общий объем крови у Пети составляет **5** литров, внеклеточной жидкости **15** литров. Ионы водорода беспрепятственно движутся между этими жидкостями.

- a) Пете нравится огуречный рассол со значением **pH=3**, но он опасается, что потребление рассола сделает его кровь более кислой. i) Какой объем огуречного рассола должен Петя выпить, чтобы значение pH в его крови изменилось на **0,1** единиц pH? Предположите, что вся кислота впиталась через желудок. ii) Сколько ионов H^+ и OH^- содержится в рассчитанном объеме огуречного рассола?

b) Чему равнялось бы значение pH крови Пети после выпитого объема рассола, если бы кровь и внеклеточная жидкость не обладали бы буферными свойствами? Предположите, что кислотность распределяется равномерно по всем жидкостям. Диссоциацию воды не учитывать.

c) Буферная способность крови обусловлена в основном карбонатной буферной системой с компонентами: (растворенный) $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$. Объясните, как изменяется дыхание человека, если кровь становится более кислой: ускоряется или замедляется. **(8)**

3. Хлорид фениламмония можно синтезировать, исходя только из неорганических исходных веществ. Для этого нагревают вещество **A**, являющееся основным компонентом алмаза, и вещество **B**, которое можно получить нагреванием известняка до **800 °C**. Полученное вещество **C** содержит **37,5%** углерода. Прибавив к веществу **C** воды, получим газ **D**, который является простейшим алкином. При тримеризации вещества **D** образуется жидкость **E**, которая в реакции электрофильного замещения взаимодействует с сильной минеральной кислотой **F**, образуя вещество **G**. Центральный атом сильной минеральной кислоты имеет степень окисления **V**. При восстановлении **G** атомарным водородом получают вещество **H**. **H** образует с хлороводородной кислотой соль, которая и является хлоридом фениламмония.

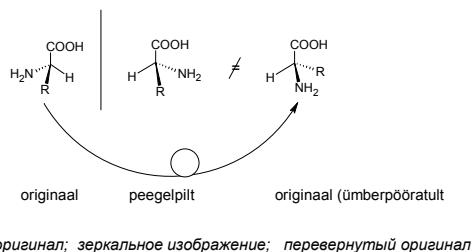
- a) Напишите формулы и названия соединений **A–H**.
b) Напишите: i) уравнение реакции образования вещества **B** из известняка и ii) схему реакций **A** → хлорид фениламмония, указав условия реакций.
c) Как можно получить атомарный водород, необходимый для реакции **G** → **H**? **(8)**

4. В электромобилях используют литий-ионные аккумуляторы. Для того, чтобы аккумулятор можно было многократно перезаряжать, (-)электродом служит графит, в который проникает при зарядке максимально один атом лития на каждые шесть атомов углерода. Большое количество углерода является балластом и от этого хотят избавиться. Недавно было открыто, что вместо графита можно использовать кремний, с которым литий образует соединение Li_4Si .

- a) Напишите уравнения реакций, протекающих при разрядке Li-аккумулятора на (-) и (+) электродах, если (+)электрод состоит из соединения $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (для упрощения предположите, что в заряженном аккумуляторе $x=1$) и что (-) электрод состоит из LiC_6 . Какой электрод является катодом и какой - анодом при разрядке и зарядке?
b) Напишите уравнение реакции, протекающей на (-)электроде, если вместо графита берется кремний.
c) Типичный **16 кВт**-ный аккумулятор электромобиля весит **200 кг**. Его **88** элементов суммарно дают напряжение **330 В**. i) Рассчитайте, сколько кг

электроактивного лития содержится в данном аккумуляторе (кроме того, ионы **Li** содержатся и в растворе) и **ii**) на сколько кг легче станет данный аккумулятор, если в нем графит заменить на кремний ($F=96485$ Кл/моль). (7)

5. Паук-крестовик (*Araneus diadematus*), один из самых известных в Эстонии пауков, плетущих паутину, каждый день делает кругобразную сеть, в углу которой находится гнездо. До того, как сплести новую сеть, паук съедает старую, так как в паутине содержится фиброин, который нужно использовать. Фиброин - белок, в составе которого



много остатков двух аминокислот. Про них известно следующее: аминокислота **A** не является хиральной и молекулярная масса аминокислоты **B** на **14** больше, чем у **A**. Аминокислота является хиральной, если ее зеркальное изображение и оригинал не идентичны, а соотносятся, как правая и левая рука.

- Идентифицируйте аминокислоты **A** и **B**. Приведите их номенклатурные и биохимические названия.
- Нарисуйте планарные структурные формулы молекул **A** и **B**, а также их цвиттер-ионов.
- Сколько разных дипептидов можно образовать из данных аминокислот?
- Нарисуйте структурную формулу одного возможного дипептида и обозначьте в нем пептидную связь.

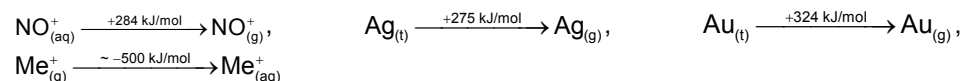
Предположим, что фиброин образует **75%** массы паутины и содержание в фиброине аминокислоты **A** равно **20%** (по массе), аминокислоты **B** - **40%**.

- Сколько времени требуется пауку для плетения **0,20** г паутины, если "производство" аминокислоты **A** является самой медленной стадией ($4,27 \cdot 10^{-8}$ моль/с)? (6)

6. Растворение драгоценных металлов издавна интересовало химиков. В начале современной эпохи в Китае открыли метод растворения золота, свинца и серебра, в котором используется раствор селитры (KNO_3) и уксусной кислоты, реакцию проводили в бамбуковой трубке. При восстановлении селитры образуется нитрит-ион (NO_2^-), из которого образуется нитрозониум-катион (NO^+), имеющий сродство к электрону (EA) **894 кДж/моль**. Энергии ионизации золота и серебра (IE) соответственно равны **890** и **731 кДж/моль**.

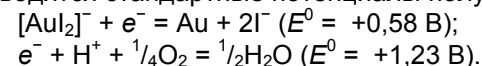
- Закончите уравнения реакций, расставив (целочисленные) коэффициенты: **i)** $Ag + NO_2^- + H^+ \rightarrow Ag^+ + NO + \dots$; **ii)** $Au + I^- + H^+ + O_2 \rightarrow [AuI_2]^- + \dots$

b) Оцените энтальпию ($\Delta_r H$) реакции $Ag(тв) + NO^+(p-p) = Ag^+(p-p) + NO(г)$, если:



c) Какими из приведенных критериев можно объяснить возможность растворения серебра: **i)** выделением газа; **ii)** отрицательным значением разности энергий гидратации ионов Ag^+ и NO^+ ; **iii)** отрицательным значением разности сродства к электрону иона NO^+ и энергией ионизации Ag ; **iv)** высокой окислительной способностью KNO_3 .

По китайскому рецепту растворение золота возможно, если селитра содержит примеси соединений йода. Йодид-ионы образуют с золотом комплекс, благодаря чему золото может реагировать с кислородом. Приводятся стандартные потенциалы полуреакций:



- Рассчитайте свободную энергию $\Delta_r G^0$ для реакции золота с одним молем кислорода. $\Delta_r G^0 = -nFE^0$, где n - число электронов, принимающих участие в реакции и $F = 96485$ Кл/моль. (9)