

NANO > XII

НАНОТЕХНОЛОГИИ - ПРОРЫВ В БУДУЩЕЕ!

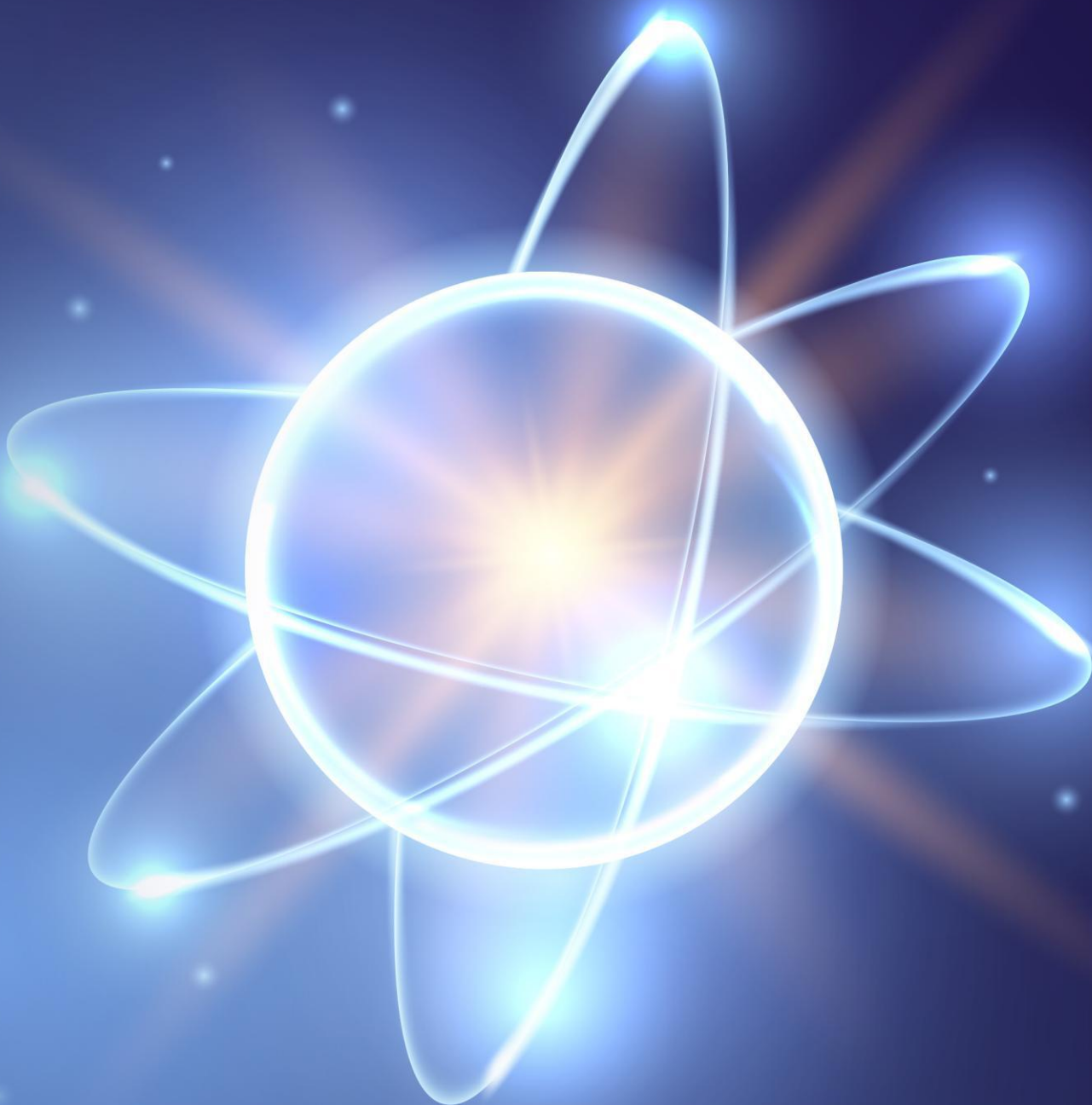


МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА



РОСНАНО

КОД: ИИИИИИИИИИИИ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ



**СБОРНИК
ЗАДАНИЙ**

Задача 1. Отделение воды от нефти

На рисунке 1 изображен оксид графена (ОГр). Это двумерный углеродный наноматериал. Часть атомов углерода окислена. В простейшем случае окисление приводит к образованию эпоксидных групп (см. рис. 1). Формула оксида графена C_xO , где x – переменное число, зависящее от способа окисления.

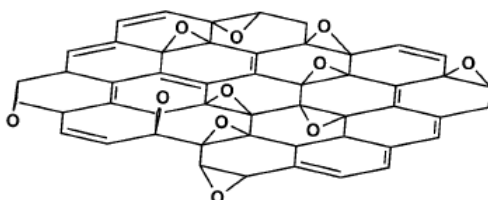


Рис. 1. Простейшая структура оксида графена.

Предполагается, что весь кислород входит в состав эпоксидных групп

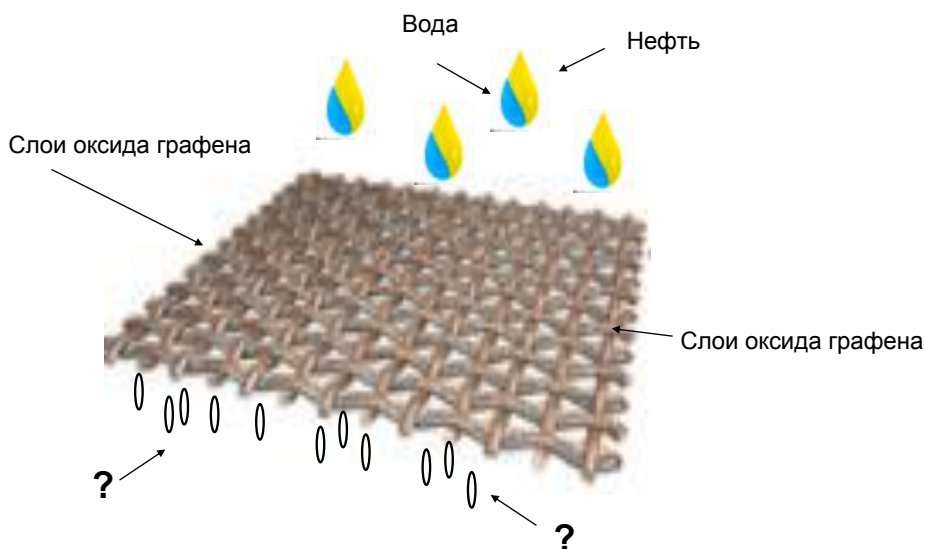


Рис. 2. Устройство для разделения воды и нефти. Металлическая сетка покрыта слоями оксида графена. Какая из жидкостей пройдет сквозь сетку?

Вопросы

1. Если в формуле ОГр $x = 6$, то какая доля (%) атомов С сохраняет sp^2 гибридизацию? **(2 балла)**
2. При восстановлении ОГр происходит увеличение x , а при полном восстановлении образуется графен. Хорошим восстановителем является гидразин.
 - а) Напишите уравнение реакции полного восстановления ОГр гидразином. Учтите, что азот изменяет степень окисления только на 1. **(1 балл)**

- б) Сколько граммов гидразина потребуется для превращения 50 мг ОГр состава C_3O в частично восстановленный ОГр с формулой $C_{13}O$? Для успешного проведения эксперимента требуется 15%-й избыток гидразина. **(2 балла)**

На рисунке 2 изображено устройство для отделения воды от нефти. Это стальная сетка, покрытая восстановленным ОГр.

Вот, как описывают авторы свой способ изготовления устройства:

«ОГр, приготовленный окислением исходного материала,....., растворяют в..... Стальную сетку в получившийся раствор на 24 часа, а затем на воздухе при температуре 40 °С. После этого сетку обрабатывают снизу кислородной плазмой для восстановления..... в сетке. Затем сетку обрабатывают гидразином. После этого поверхность сетки становится супер.....»

3.

- а) Вставьте в текст, выделенный курсивом, пропущенные слова. **(1,5 балла)**
- б) Если смесь воды и нефти подается сверху, что проходит сквозь сетку вниз, вода или нефть? Объясните. **(2,5 балла)**
- в) При изготовлении устройства авторы сначала окисляют *исходный материал*, а затем восстанавливают его гидразином. Почему нельзя сделать проще и сразу нанести *исходный материал* на сетку? **(1 балл)**

Всего – 10 баллов



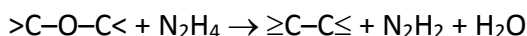
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 1. Отделение воды от нефти

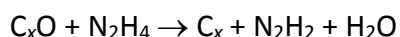
1. sp^2 гибридизацию сохраняют атомы углерода, не связанные с кислородом. Как видно на рисунке 1, каждый атом кислорода связан с двумя атомами углерода. По условию задачи, на каждый атом кислорода приходится шесть атомов углерода, следовательно, четыре из шести атомов углерода (~67%) сохраняют sp^2 гибридизацию. Правильный ответ давал **2 балла**.

2.

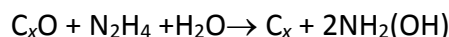
а) Реакция с гидразином:



или



Уравнение



тоже считалось правильным ответом. Оба ответа давали **1 балл**.

б) $13C_3O + 10N_2H_4 \rightarrow 3C_{13}O + 10N_2H_2 + 10H_2O$

$M_{C_3O} = 52$ г/моль; $M_{N_2H_4} = 32$ г/моль. Для окисления 50 мг ОГр требуется $(50 \cdot 32 \cdot 10) / (52 \cdot 13) = 23.7$ мг N_2H_4 .

С учетом избытка, $m(N_2H_4) = 23.7 \cdot 1.15 = \mathbf{27.2}$ мг.

Здесь оценивалась только цифра! Если цифра верная – это давало **2 балла**. Любая ошибка, даже мелкая арифметическая, снижала оценку сразу до нуля.

3.

а) «ОГр, приготовленный окислением исходного материала, **графита**, растворяют в **воде**. Стальную сетку **погружают** в получившийся раствор на 24 часа, а затем **сушат** на воздухе при температуре 40 °С. После этого сетку обрабатывают снизу кислородной плазмой для восстановления **отверстий** в сетке. Затем сетку обрабатывают гидразином. После этого поверхность сетки становится супергидрофобной.» (**0.25 балла** за каждое слово)

Отметим типичные ошибки. Исходным материалом служил, конечно, **графит**, а не **графен**. Графит – доступный, дешевый материал, а графен, как материал, пока еще не существует. Есть лабораторные образцы, но, кто же будет их тратить на изготовление сеток? Растворителем является **вода**, а не серная кислота, как писали многие. Это важная деталь. С водой просто работать... Мало, кто догадался, что кислородная плазма восстанавливала **отверстия**. Писали, что это химическое восстановление. Зачем же тогда гидразин?

При оценке этого пункта приходилось делать округления, т.к. дробные баллы в Олимпиаде не ставились. Два угаданных слова (обычно это были самые очевидные слова: *погружают* и *сушат*) – это **0 баллов**. Три и четыре угаданных слова – **1 балл**. Пять и шесть правильных ответов были редкостью. Здесь в каждом случае вопрос решался индивидуально.

- б) После восстановления поверхность ОГр становится гидрофобной. Только нефть, но не вода способна попасть на сетку с верхней стороны. Поэтому, нефть проходит и на другую сторону, стекает вниз, а вода остается в пространстве над сеткой. Все дело в гидрофобности!

Если в ответе было четко сказано, что вниз проходит только нефть, участник получал **2 балла**. Если вдобавок давалось объяснение, то, это учитывалось при округлении. Несколько участников за вопросы 2 (а,б) получили в сумме **4 балла**.

- в) Сам *исходный материал*, графит, не растворяется ни в воде, ни в других растворителях. Нет простого способа нанести его на поверхность сетки! Наличие эпоксидных групп делает ОГр гидрофильным. При $x=2-3$ C_xO растворяется в воде, и его легко нанести на поверхность сетки ровным слоем. При изготовлении устройства гидрофильность материала является плюсом. Однако, при работе устройства гидрофильность поверхности – минус, капли воды могут садиться на поверхность и проникать сквозь сетку вниз. Восстановление снижает гидрофильность, и устройство начинает работать правильно. Чем больше x , тем лучше!

Этот вопрос оказался самым трудным. Правильных ответов почти не было. Правильный ответ давал **1 балл**.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

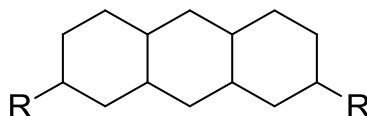
Задача 2. Дегградация красителя

Проблема загрязнения природных водоемов продуктами производственной деятельности человека, например, органическими красителями, представляет серьезный вызов, требующий нетривиальных подходов. В частности, в настоящее время широко изучается фотокаталитический метод дегградации подобных веществ с применением в качестве катализаторов наночастиц некоторых соединений.

Так, дегградация органического красителя **A** при облучении светом в водном растворе резко усиливается в присутствии наночастиц соединения **X**. Наночастицы **X** для целей эксперимента получают при нагревании раствора (в качестве растворителя выступает смесь воды и нескольких предельных спиртов) соединения **Y** – нитрата металла, содержащего 13,82% металла и 10,40% азота.

1. Установите формулы соединений **X** и **Y**, приведя логику своих рассуждений и необходимые расчеты. **(1,5 балла)**

Известно, что один из таутомеров катиона, образующего **A**, ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) является высокосимметричным соединением, содержащим 2 типа атомов азота и 4 типа атомов водорода. Структура данного катиона может быть представлена в следующем виде без указания неопределенных связей (**R** – заместитель):



Учтите, что в формировании полициклической системы принимают участие 12 атомов углерода.

2. Установите структуру данного таутомера. **(2 балла)**
3. Какой таутомер **A** отвечает за наличие у данного вещества характерного цвета? **(1 балл)**

Дегградация **A** в водном растворе в присутствии наночастиц соединения **X** и пероксида водорода протекает с образованием частиц, имеющих, по данным одной из разновидностей масс-спектрометрии, ESI-MS следующие соотношения m/z : 270 (**A1**), 256 (**A2**) и 111 (**A3**, $C_6H_{11}N_2$, содержит систему из трех сопряженных двойных связей).

4. Установите структуры **A1-A3**, если они состоят из тех же элементов, что и **A**. **(3 балла)**
5. Предложите две реакции разложения пероксида водорода в присутствии наночастиц **X** с образованием реакционноспособных радикалов. **(2 балла)**
6. Каким основным свойством, кроме высокой каталитической активности, с Вашей точки зрения, должен обладать катализатор разложения органических веществ в сточных водах? **(0,5 балла)**

Известно, что красящие свойства соединения **A** лежат в основе одного из методов лечения некоторых психиатрических заболеваний, в частности биполярных расстройств.

7. Предложите механизм лечебного эффекта соединения **A**. Обусловлен ли он наноразмерными частицами? **(1 балл)**

Всего – 11 баллов

Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 2. Деграция красителя

1. Определим молекулярную массу металла, участвующего в образовании наночастиц, с учетом того, что формула **Y** может быть представлена $Me(NO_3)_n$, где n – степень окисления металла:

$$M = \frac{13.82 \cdot 14.01 \text{ г/моль} \cdot n}{10.40} = 18.62 \cdot n$$

При $n = 3$ получаем, что искомый металл железо ($M = 55.86 \text{ г/моль}$).

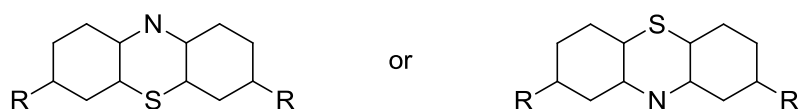
Остаток молярной массы не соответствует девяти атомам кислорода, поэтому резонно предположить, что **Y** – гидрат нитрата железа (III). Тогда нетрудно рассчитать число атомов кристаллизационной воды в соединении:

$$n(H_2O) = \frac{(100 \cdot 55.85/13.22) - 55.85 - 42.03 - 144}{18.02} = 9$$

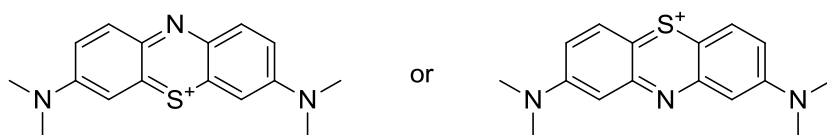
Отсюда формула **Y** – $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, при нагревании которого в описанных в задаче условиях образуются наночастицы вещества **X** – оксида железа (III) $\alpha\text{-}Fe_2O_3$.

(формулы X и Y по 0.75 балла; всего 1.5 балла)

2. Количество атомов углерода в составе заместителя R составляет $(16-12)/2 = 2$. При этом в состав полициклической системы должны входить атом серы и атом азота, так как в случае вхождения в состав циклов двух атомов азота, на два одинаковых заместителя R будет приходиться всего один атом азота. Отсюда R содержит один атом азота. Высокая симметричность катиона соединения **A**, число типов атомов N и H приводят только к таким полициклическим фрагментам:



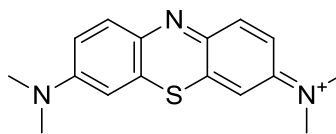
С учетом соотношения атомов водорода и углерода в структуре катиона **A**, он содержит систему ненасыщенных связей. В предельном случае полициклический фрагмент должен содержать 6 атомов водорода (тогда остальные 12 находятся в составе радикалов, по 6 на каждый). С учетом типов атомов водорода заместитель R должен иметь структурную формулу $(CH_3)_2N$, тогда формула искомого таутомерного катиона:



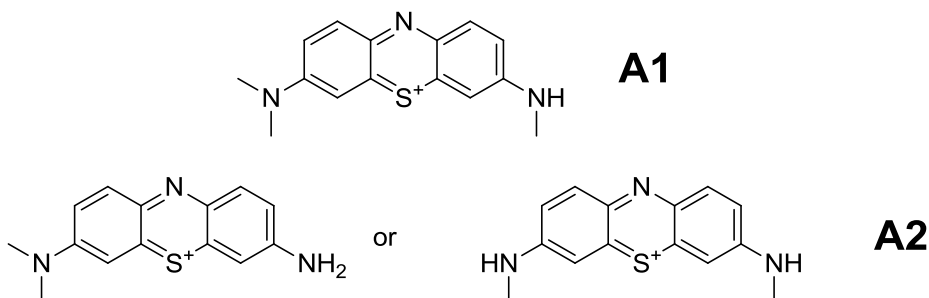
(одна структура – 1.5 балла, 2 структуры – 2 балла)

3. Для органических красителей принципиальной с точки зрения наличия окраски является хромофорная система – система сопряженных непердельных связей,

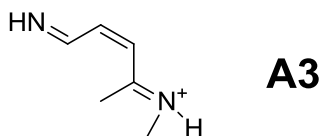
поэтому из двух вариантов остается только один, относящийся к группе хинониминных синтетических красителей (метиленовый синий):



4. Исходя из последовательной утери при переходах **A**→**A1**→**A2** 14 единиц атомной массы (при этом обратим внимание на отсутствие в соединениях **A1** и **A2** атомов кислорода) можно однозначно утверждать, что на этих стадиях происходит реакция деметилирования с образованием следующих продуктов:



Принимая во внимание состав **A3**, с учетом предполагаемой структуры **A2** можно выделить соответствующий фрагмент:



(по 1 баллу за соединение, всего – 3 балла)

5. $\text{Fe}^{3+}_{\text{surface}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{surface}} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+$ (1);
 $\text{Fe}^{2+}_{\text{surface}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{surface}} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ (2).

(реакции по 1 баллу; всего 2 балла)

6. Важнейшим свойством катализаторов разложения органических веществ в сточных водах или непосредственно в водоемах выступает отсутствие у них токсичности, наличие которой бы нивелировало позитивное воздействие на состояние окружающей среды за счет каталитического действия. Отметим, что наночастицы оксида железа (III) с этой точки зрения являются идеальным агентом.
7. Использование метиленового синего в качестве лекарственного средства никоим образом не может напрямую повлиять на развитие психиатрических заболеваний, имеющих сложную гетерогенную природу. Но при этом с его помощью можно индуцировать эффект плацебо у лиц, страдающих биполярными расстройствами, заранее сообщив, что если их моча на фоне приема препаратов окрасится в синий цвет, это будет означать их выздоровление.

Физиологически это обусловлено тем, что в результате внушения мозг пациента начинает выработку соответствующих этому действию веществ, в частности эндорфинов, которые, по сути, частично заменяют действие лекарственных препаратов. В свою очередь, эндорфины представляют собой олигопептиды, размеры которых как раз находятся в нанодиапазоне.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

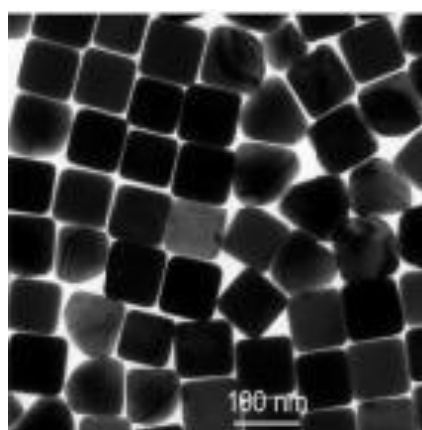
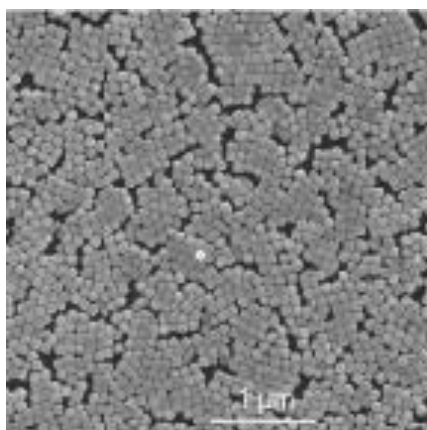
Задача 3. Желтые кристаллы

Школьник нашел ампулу без этикетки с желтыми кристаллами игольчатой формы. Взвесив содержимое в перчаточном боксе в атмосфере аргона, он определил массу навески – 0,102 г. Навеска была разделена на три равные части для определения состава и проведения синтеза.

Окислительно-восстановительные свойства соединения были исследованы юным экспериментатором в трех химических процессах. В первом случае навеска была растворена в 200 мл обезгаженной воды и подщелочена, далее при интенсивном перемешивании в водный раствор было впрыснуто 5 мл 0,1 М раствора боргидрида натрия, обладающего сильными восстановительными свойствами. При этом раствор в течение первой минуты имел желто-коричневую окраску, после чего сформировался коричневый осадок.

Вторая навеска также была растворена в 200 мл воды и подщелочена, далее при интенсивном перемешивании было добавлено 10 мл 0,05 М раствора цитрата натрия. Раствор не изменил окраску. Терпение естествоиспытателя имело пределы, и через 20 минут в раствор было впрыснуто еще 5 мл 0,1 раствора боргидрида натрия, приготовленного в избытке. К удовольствию школьника, был получен цветной раствор, имевший бордовую окраску, а выпадения осадка не наблюдалось. Спектр поглощения раствора содержал единственный широкий максимум ~530 нм.

Юный нанотехнолог догадался, каков состав соединения, и решил его использовать для обработки нанокристаллов серебра (см. рисунок). Для этого последняя навеска вещества была растворена в 50 мл воды, и при перемешивании добавлен 1 мл коллоидного раствора нанокристаллитов серебра, содержавший 0,0648 г кристаллов. Цвет продукта при этом изменился. Собрав осадок центрифугированием, школьник обнаружил, что масса осадка уменьшилась на 0,0127 г. При этом удалось установить, что в твердом продукте соотношение серебра и продукта гальванического восстановления 3 : 1.



1. Определите, какое вещество содержалось в ампуле. **(2 балла)**
2. Опишите химический процесс, протекавший с нанокристаллами серебра при взаимодействии с раствором вещества. **(2 балла)**

3. Предскажите, как изменится форма кристаллитов серебра после взаимодействия с раствором вещества. **(2 балла)**

4. Опишите процессы, протекавшие в экспериментах 1 и 2. Запишите уравнения реакций. Почему окраска растворов была разной? **(4 балла)**

Всего – 10 баллов

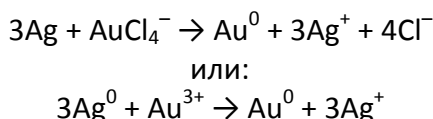


Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 3. Желтые кристаллы

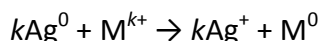
1 – 2. Гигроскопичные желтые кристаллы – HAuCl_4 .

Молярная масса безводных кристаллов составляет 340 г/моль. Таким образом, в ампуле содержится $3 \cdot 10^{-4}$ моль вещества, каждая из трех навесок – по $1 \cdot 10^{-4}$ моль вещества.

При взаимодействии с металлическим серебром протекает процесс:



Для неизвестного восстановителя уравнение можно записать так:



Уменьшение массы нанокристаллов серебра составляет 0,0127 г, что соответствует $\Delta m = (kM_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}) \cdot n(\text{окислителя})$.

Зная массу исходного нанокристаллического серебра 0,0648 г (0,0006 моль Ag) и соотношение $\text{Ag}/\text{M} = 3 : 1$ в продукте взаимодействия, записываем уравнение:

$$(0,0648 - 0,0127) / n(\text{окислителя}) = (3M_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}).$$

Выразив из двух уравнений $n(\text{окислителя})$, получаем равенство:

$$(0,0648 - 0,0127) / (3M_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}) = 0,0127 / (kM_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}).$$

Упрощаем: $M_{\text{M}} = (5,6268k - 4,1148) / 0,0648$.

Путем подбора k (k – целое число) находим молярную массу восстановившегося металла:

| | | |
|---------|--------------------------------------|--|
| $k = 2$ | $M = 108 \cdot 2 - 127 = 89$ г/моль | Иттрий Y^{2+} – не существует |
| $k = 3$ | $M = 108 \cdot 3 - 127 = 197$ г/моль | Золото Au^{3+} – существует |

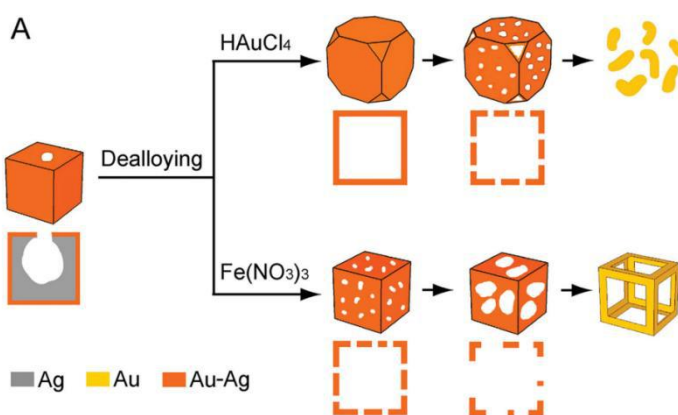
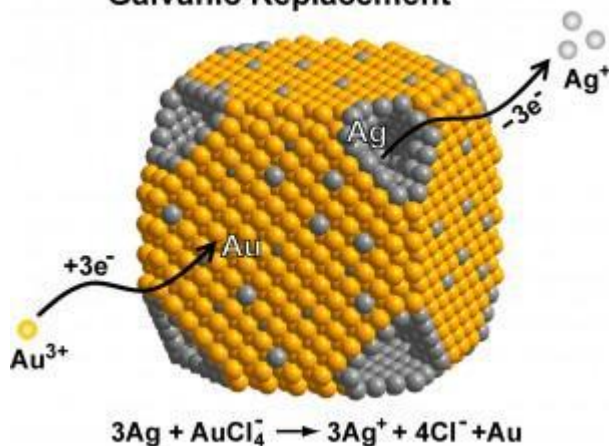
Находим количество вещества восстановившегося окислителя:

$$n(\text{окислителя}) = 0,0001 \text{ моль.}$$

Зная массу навески (третья часть массы всех желтых кристаллов), рассчитываем молярную массу неизвестного вещества: $M = 0,034 \text{ г} / 0,0001 \text{ моль} = 340 \text{ г/моль}$. Из соединений золота подходит безводный тетрахлороаурат водорода $\text{H[AuCl}_4]$.

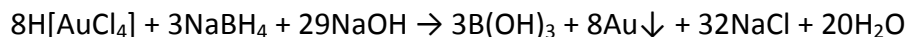
3. Для продукта взаимодействия $\text{H[AuCl}_4]$ с нанокубами серебра можно ожидать подтравливания кристаллов в вершинах куба. Полиэдр серебра будет изменяться в соответствии со схемой, предложенной авторами разработки (см. рисунок).

Galvanic Replacement



Xia, X.; Wang, Y.; Ruditskiy, A.; Xia, Y. 25th anniversary article: galvanic replacement: a simple and versatile route to hollow nanostructures with tunable and well-controlled properties. *Advanced Materials*, 2013, 25, 6313–6333
 (For the 25th anniversary issue of *Advanced Materials*)

4. Взаимодействие боргидрида натрия с H[AuCl₄] протекает быстро с образованием зародышей наночастиц серебра размером ~5 нм, которые довольно быстро коалесцируют с образованием коричневого продукта. Взаимодействие можно описать уравнением:



Взаимодействие H[AuCl₄] с цитратом натрия с трудом протекает при подщелачивании раствора и требует повышения температуры. В эксперименте школьника восстановление золота произошло при добавлении боргидрида натрия. В отличие от предыдущего процесса, в растворе присутствовал цитрат натрия, стабилизовавший наночастицы золота, обусловившие малиновую окраску коллоидного раствора.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 4. Неорганические люминофоры

Вещество **X** состоит из трех элементов – двух металлов и одного галогена (массовые доли элементов – 22.9%, 35.7%, 41.4%). Оно принадлежит хорошо известному классу неорганических веществ, однако его интересные оптические свойства были открыты совсем недавно – они проявляются только тогда, когда **X** находится в виде нанокристаллов размером 4-15 нм. Нанокристаллы проявляют яркую люминесценцию в видимом диапазоне, причем длина волны излучения зависит от размера частиц.



Синтез наночастиц **X** осуществляют следующим способом. Навеску карбоната одновалентного металла (вещество **A**) массой 0.815 г растворяют в октадецене, добавляют 2.5 мл олеиновой кислоты и выдерживают смесь при 150 °С в атмосфере азота до окончания реакции. При охлаждении до комнатной температуры выпадает осадок вещества **B** массой 2.07 г.

Затем в трехгорлую колбу помещают 69 мг галогенида свинца (вещество **C**), добавляют 5 мл растворителя (октадецена), по 0.5 мл олеиламина и олеиновой кислоты (стабилизаторы). Смесь нагревают до 140-200 °С (в зависимости от температуры получают частицы разного размера) и вносят в нее 0.4 мл 0.125 М горячего раствора **B** в октадецене. Через 5 секунд раствор быстро охлаждают, образовавшиеся наночастицы **X** отделяют от раствора центрифугированием и затем диспергируют в гексане, получая коллоидный раствор.

1. Определите формулы веществ **A**, **B**, **C**, **X** и напишите уравнения реакций образования **B** и **X**. (6 баллов)
2. Сколько наночастиц получили? Примите, что реакция их образования идет со 100%-м выходом, средний радиус частицы – 5 нм, плотность **X** равна 4.75 г/см³. (2 балла)
3. Для создания люминесцентного материала (изображен на фото) наночастицы **X** равномерно распределили в объеме полимера. Для этого к 1 мл метилметакрилата добавили 10 мг фотоинициатора и 120 мкл раствора наночастиц **X** в гексане (концентрация 20 мг/мл), полученную смесь полимеризовали под действием света. Оцените, сколько наночастиц содержится в одном кубическом сантиметре полимера? Параметры частиц – те же, что и в п. 2. (1 балл)

Всего – 9 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 4. Неорганические люминофоры

1. Между карбонатом металла и олеиновой кислотой происходит обменная реакция с образованием олеата металла:



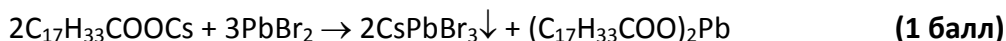
Из уравнения следует, что $\nu(\text{олеата}) = 2\nu(M_2CO_3)$:

$$\frac{2.07}{M(M) + 281} = 2 \cdot \frac{0.815}{2M(M) + 60}$$

откуда $M(M) = 133$ г/моль, $M - Cs$, $A - Cs_2CO_3$, $B - C_{17}H_{33}COOCs$. (2 балла)

В состав вещества **X** входят атомы цезия, свинца и галогена. Точную формулу можно получить, соотнося путем несложного перебора массовые доли и молярные массы элементов. Например, если отнести 22.9% к цезию, а 35.7% – к свинцу, то получим соотношение $\nu(Cs) : \nu(Pb) = (22.9/133) : (35.7/207) = 1 : 1$. Тогда на галоген приходится: $(207/35.7) \cdot 41.4 = 240$ единиц массы, что соответствует 3 атомам брома. Вещество **X** – $CsPbBr_3$, а галогенид свинца (вещество **C**) – $PbBr_2$. (2 балла)

Уравнение реакции получения **X**:



Осадок выпадает в виде наночастиц, так как молекулы стабилизаторов, адсорбируясь на их поверхности, предотвращают частицы от слипания и увеличения размера.

2. Для ответа на вопросы 2 и 3 найдем массу одной наночастицы:

$$m(\text{НЧ}) = \rho \cdot V = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 4.75 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (5 \cdot 10^{-7})^3 = 2.49 \cdot 10^{-18} \text{ г.}$$

Проведем расчет по реакции образования $CsPbBr_3$.

$$\nu(C_{17}H_{33}COOCs) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot 0.125 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

$$\nu(PbBr_2) = 69 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 367 \text{ г/моль} = 1.88 \cdot 10^{-4} \text{ моль} - \text{избыток, расчет ведем по олеату.}$$

$$\nu(CsPbBr_3) = \nu(C_{17}H_{33}COOCs) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

$$m(CsPbBr_3) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 580 \text{ г/моль} = 2.9 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

Число наночастиц: $N(\text{НЧ}) = 2.9 \cdot 10^{-2} / 2.49 \cdot 10^{-18} = 1.16 \cdot 10^{16}$. (2 балла)

3. Примем для оценки, что объем полимера равен объему мономера, т.е. 1 см^3 . Найдем общую массу наночастиц в полимере: $m(CsPbBr_3) = 0.12 \text{ мл} \cdot 20 \text{ мг/мл} = 2.4 \text{ мг}$.

Концентрация наночастиц: $n(\text{НЧ}) = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3 / 2.49 \cdot 10^{-18} \text{ г} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$. (1 балл)



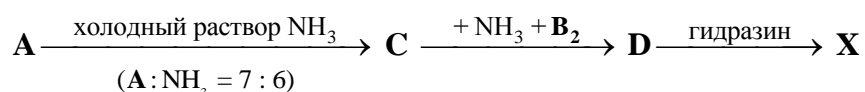
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 5. Синтез полупроводника

Вещество **X** очень перспективно для электроники, так как проявляет свойства полупроводника, имеет слоистую структуру и может быть получено в виде монослоя подобно графену. Оно состоит из двух элементов – металла и неметалла. Массовая доля металла в **X** составляет 60%, а мольная – 1/3.

Способы синтеза **X** очень разнообразны и позволяют получать **X** в виде тонких пленок, квантовых точек, нанонитей и др. Пленки формируются при химическом осаждении из газовой фазы. В качестве прекурсора обычно используют бинарное соединение **A**, в котором массовая доля металла равна примерно 2/3. Для получения пленок **X** вещество **A** восстанавливают при высокой температуре газами **B₁** или **B₂**, имеющими плотность по водороду 11.7 и 17, соответственно.

Квантовые точки **X** получают с помощью окислительно-восстановительной реакции в растворе. Цепочка превращений, используемых в данном синтезе, имеет вид:



D – соль бескислородной кислоты (молярная масса соли – 260 г/моль), в которой металл входит только в состав аниона. Окислительно-восстановительной является лишь заключительная стадия.

1. Определите формулы веществ **X**, **A**, **B₂**, **C**, **D**. Ответ подтвердите расчетами и аргументами. **(5 баллов)**
2. Определите состав газа **B₁**. **(1 балл)**
3. Напишите уравнения всех пяти реакций. **(5 баллов)**

Всего – 11 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 5. Синтез полупроводника

1 – 2. Обозначим металл M , неметалл Y , тогда простейшая формула вещества $X - MY_2$. Из массовой доли $\omega(M) = 60\%$ следует, что $M(M) / M(Y) = 3$. Этому условию удовлетворяют две разумные формулы – TiO_2 и MoS_2 , однако первое вещество содержит металл в высшей степени окисления и не может быть получено восстановлением бинарного соединения. Следовательно, $X - MoS_2$. Металл – молибден.

В бинарном соединении A масса неметалла в 2 раза меньше массы молибдена. Подходит MoO_3 . Тогда газы B_1 и B_2 должны содержать серу и проявлять восстановительные свойства. Из плотности по водороду следует, что $B_2 - H_2S$. B_1 имеет дробную молярную массу $M = 23.3$ г/моль, следовательно, это – смесь H_2S с каким-то легким газом. Небольшим перебором легко находится: $B_1 = 2H_2S + H_2$.

MoO_3 – кислотный оксид, реагирует с аммиаком, образуя молибдаты аммония. Из молярного соотношения 7:6 находим: $C - (NH_4)_6Mo_7O_{24}$. При взаимодействии с H_2S образуется соль D , содержащая катион аммония, а в составе аниона – молибден (в степени окисления +6, так как превращение $C \rightarrow D$ – не ОВР) и сера. По молярной массе находим: $D - (NH_4)_2MoS_4$.

$X - MoS_2$,

$A - MoO_3$,

B_1 – смесь H_2S и H_2 в мольном соотношении 2 : 1,

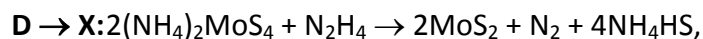
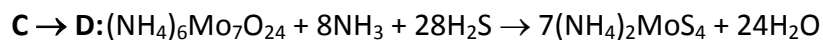
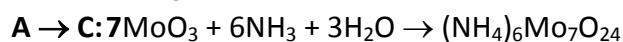
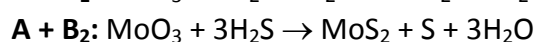
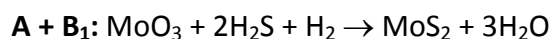
$B_2 - H_2S$,

$C - (NH_4)_6Mo_7O_{24}$,

$D - (NH_4)_2MoS_4$.

(по 1 баллу за каждое вещество)

3. Уравнения реакций:



возможны и другие продукты окисления гидразина.

(по 1 баллу за каждое уравнение)



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 6. Оксидные соты

Одним из наиболее перспективных мембранных материалов последнего времени является нанопористый анодный оксид алюминия (рис. 1). К его основным достоинствам, помимо всего прочего, можно отнести простоту получения и уникальную пористую структуру: прямые цилиндрические поры с гексагональным упорядочением, близким к идеальному.

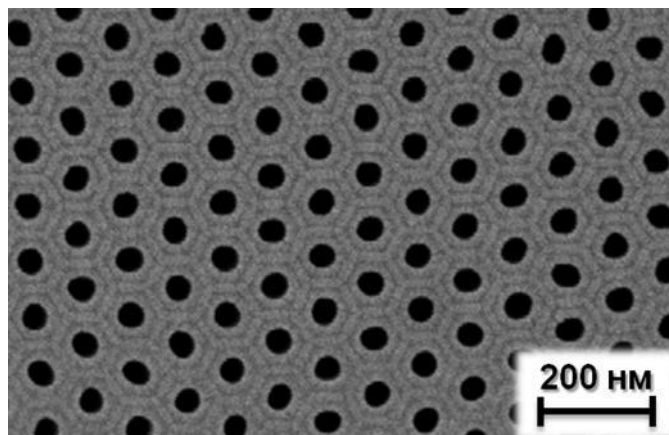


Рис. 1. Нанопористый анодный оксид алюминия

Для синтеза подобной оксидной плёнки толщиной 50 мкм и диаметром 1.2 см методом электрохимического окисления алюминиевой пластинки при 40 В достаточно пропустить заряд 113 Кл. Анализ раствора электролита (0.3 М водный раствор щавелевой кислоты, $V = 250$ мл) показал, что содержание катионов алюминия равно $1.1 \cdot 10^{-4}$ М, а масса полученного образца уменьшается на 3.3% после длительного прокалывания в инертной атмосфере при 1200 °С.

1. Напишите уравнения реакций, о которых идет речь в задаче. **(2 балла)**
2. Найдите плотность (в г/см^3) получаемых оксидных плёнок (не подвергнутых термическому воздействию). Выход по току примите равным 95%. **(5 баллов)**

Считается, что при этом образуется аморфный оксид алюминия, плотность которого равна 3.61 г/см^3 .

3. Исходя из этих данных, оцените пористость синтезированных образцов. Под пористостью принято понимать отношение суммарного объёма пор к объёму образца. **(2 балла)**

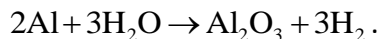
Всего – 9 баллов



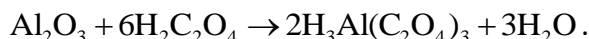
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 6. Оксидные соты

1. Уравнения реакций:

а) Электрохимическое окисление алюминия:



б) Растворение оксида алюминия в щавелевой кислоте:



2. Учтём, что выход по току составляет 95%. Тогда на окисление алюминия пошло

$$Q_{0.95} = 113 \text{ Кл} \cdot 0.95 = 107.35 \text{ Кл}.$$

По закону Фарадея найдём массу образовавшегося оксида алюминия:

$$m = \frac{M \cdot Q_{0.95}}{n \cdot F} = \frac{102 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 107.35 \text{ Кл}}{6 \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{МОЛЬ}}} = 1.89143 \cdot 10^{-2} \text{ Г}$$

Однако в растворе было обнаружено присутствие катионов алюминия, то есть не весь оксид пошёл на формирование плёнки. Найдём массу растворившегося оксида:

$$m(\text{Al}^{3+}) = \nu \cdot M = C \cdot V \cdot M = 1.1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot \frac{250}{1000} \text{ Л} \cdot 27 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 7.425 \cdot 10^{-4} \text{ Г}$$

В пересчёте на оксид алюминия получим

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = m(\text{Al}^{3+}) \cdot \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2 \cdot M(\text{Al})} = 7.425 \cdot 10^{-4} \text{ Г} \cdot \frac{102 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{2 \cdot 27 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}} = 1.4025 \cdot 10^{-3} \text{ Г}$$

Значит, в самой плёнке осталось

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.89143 \cdot 10^{-2} \text{ Г} - 1.4025 \cdot 10^{-3} \text{ Г} = 1.75118 \cdot 10^{-2} \text{ Г}$$

Кроме того, при прокаливании масса плёнки уменьшилась. Следовательно, она содержала примеси (адсорбированные молекулы воды, оксалатные комплексы алюминия...). Таким образом, масса всей плёнки до прокалывания составляет

$$m = \frac{1.75118 \cdot 10^{-2} \text{ Г}}{1 - 0.033} \approx 1.811 \cdot 10^{-2} \text{ Г}$$

Найдём объём образца:

$$V = L \cdot S = L \cdot \pi \cdot r^2 = 50 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot 3.1416 \cdot \left(\frac{1.2}{2}\right)^2 \text{ см}^2 \approx 5.655 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$$

Плотность полученной мембраны:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.811 \cdot 10^{-2} \text{ Г}}{5.655 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3} = 3.2 \frac{\text{Г}}{\text{см}^3}$$

3. Так как отличие плотностей сплошного и пористого оксидов обусловлено наличием пор, то можно составить следующее уравнение (ε – пористость):

$$1 = \frac{m_{\text{оксида}} + m_{\text{пор}}}{m_{\text{мембраны}}} = \frac{m_{\text{оксида}}}{m_{\text{мембраны}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}} V_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}} V_{\text{мембраны}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}}} \cdot \frac{V_{\text{мембраны}} - V_{\text{пор}}}{V_{\text{мембраны}}} =$$

$$= \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}}} \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{мембраны}}} \right) = \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}}} \cdot (1 - \varepsilon)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{мембраны}}}{\rho_{\text{оксида}}} = 1 - \frac{3.2 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}}{3.61 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 0.113 = 11.3\%$$

Система оценивания

1. Уравнения реакций – **2 балла**:
 - Электрохимическое окисление алюминия – 1 балл
 - Растворение оксида алюминия в щавелевой кислоте – 1 балл

2. Масса синтезированной мембраны – **3 балла**:
 - Масса оксида по закону Фарадея с учётом выхода по току – 1 балл
 - Масса растворившегося оксида алюминия – 1 балл
 - Поправка на наличие примесей в образце – 1 балл

Объём мембраны – **1 балл**
 Плотность оксидной плёнки – **1 балл**
 Итого 3 + 1 + 1 = **5 баллов**

3. Пористость синтезированного образца – **2 балла**

Всего за задачу 2 + 5 + 2 = 9 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 7. Новые материалы для литий-ионных аккумуляторов

В качестве материалов для анода в литий-ионных аккумуляторах требуются вещества, обладающие высокой устойчивостью. Одно из них – вещество **X** – соответствует этому требованию, но обладает низкой электрической и ионной проводимостью. Для получения сферических наночастиц вещества **X**, поверхность которых содержит атомы серебра, используют гидротермальный золь-гель синтез.

Исходным веществом для получения **X** служит бесцветная жидкость **A**, которая энергично взаимодействует с водой с выделением органического вещества **B** и белого осадка **C**, который при прокаливании образует устойчивый оксид **D**, содержащий 40 % кислорода по массе. Из 4,25 г **A** можно получить 1,00 г **D**. Известно, что вещество **B** может быть получено в одну стадию из 1-хлорбутана. Вещество **A** сначала вводят в реакцию с органическим веществом **E**, содержащим 38,71% C, 9,68% H и кислород. При кипячении **A** в избытке **E** образуется продукт **L**, причем из 1 г **A** можно получить 0,494 г **L**. Взаимодействием **A** с раствором нитрата серебра в **E** получены сферические частицы прекурсора, который при взаимодействии с раствором гидроксида лития в этаноле и последующем прокаливании на воздухе дает продукт **X**, имеющий при разных количествах введенного количества нитрата серебра на одинаковое количество остальных реагентов, следующий состав:

- (1) Li 5,95%; O 40,78%, Ag 2,29%, остальное – неизвестный элемент
(2) Li 5,81%; O 39,87%, Ag 4,49%, остальное – неизвестный элемент

1. Определите все неизвестные вещества. **(7 баллов)**
2. Напишите уравнения всех реакций. **(3 балла)**
3. Какую роль играет серебро при использовании **X** в качестве материала анода?
(1 балл)

Всего – 11 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 7. Новые материалы для литий-ионных аккумуляторов

1 – 2. Определим неизвестный оксид **Д**: запишем его формулу $\text{ЭO}_{m/2}$, где Э – неизвестный элемент, а m – его валентность. Тогда $M(\text{ЭO}_{m/2}) = 16 \cdot m / 2 / 0,4 = 20m$ г/моль.

при $m = 1$ $M(\text{Э}) = 20 - 8 = 12 - \text{C}$

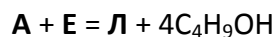
при $m = 2$ $M(\text{Э}) = 40 - 16 = 24 - \text{Mg}$

при $m = 3$ $M(\text{Э}) = 60 - 24 = 36 - \text{Cl}$

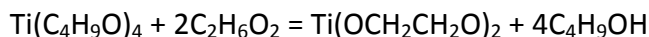
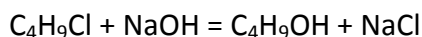
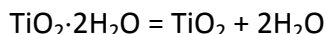
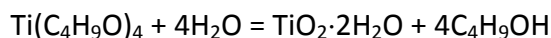
при $m = 4$ $M(\text{Э}) = 80 - 32 = 48 - \text{Ti}$.

Последний вариант подходит, так как известно, что TiO_2 образует наночастицы. Тогда $M(\mathbf{A}) = 4,25 \cdot 80 = 340$ г/моль, что соответствует тетрабутилтитанату $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, вещество **Б** – бутанол-1.

В веществе **Е** – $n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) = 38,71/12 : 9,68/1 : 51,61/16 = 3,23 : 9,68 : 3,23 = 1:3:1$. Такой простейшей формуле отвечает единственный состав – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, этиленгликоль.



$M(\mathbf{Л}) = 340 - 0,494 = 168$ г/моль что соответствует $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$.



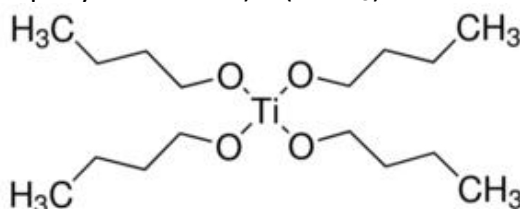
В веществе (1) – $n(\text{Li}) : n(\text{Ti}) : n(\text{O}) : n(\text{Ag}) = 5,95/7 : 50,98/48 : 40,78/16 : 2,29/108 = 0,85 : 1,06 : 2,55 : 0,021 = 1 : 1,25 : 3 : 0,025 = 4 : 5 : 12 : 0,1$.

В веществе (2) – $n(\text{Li}) : n(\text{Ti}) : n(\text{O}) : n(\text{Ag}) = 5,81/7 : 49,83/48 : 39,87/16 : 4,49/108 = 0,83 : 1,04 : 2,49 : 0,042 = 1 : 1,25 : 3 : 0,05 = 4 : 5 : 12 : 0,2$.

Таким образом **Х** – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, допированный серебром

Итак,

А – тетрабутилтитанат (тетрабутоксититан) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$



Б – бутанол-1

С – титановая кислота $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

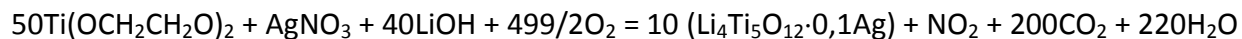
Д – оксид титана (IV) TiO_2

Е – этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Л – диэтиленгликольтитанат $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$

Х – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$

Уравнение реакции получения **X**:



3. Серебро обеспечивает проводимость

Система оценивания

| | |
|----------------------------------|------------------|
| 7 веществ по 1 баллу | 7 баллов |
| 4 уравнения реакций по 0,5 балла | 2 балла |
| Уравнение синтеза X | 1 балл |
| Роль серебра | 1 балл |
| Всего | 11 баллов |



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 8. Магнитные наночастицы

Образец руды, содержащий металлы **A** и **B**, сожгли в токе воздуха. Образовавшийся твердый остаток растворили в соляной кислоте, а затем нейтрализовали раствором аммиака. При этом выпал бурый осадок **A₁**, который отфильтровали. Через фильтрат пропускали ток углекислого газа до прекращения выпадения осадка **B₁**. Осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы, образовалось вещество **B₂**. Вещества **A₁** и **B₂** по отдельности растворили в соляной кислоте, при этом были получены растворы веществ **A₂** и **B₃**. К раствору **A₂** прибавляли избыток щелочи до тех пор, пока выпавший осадок полностью не перешел в бесцветный раствор вещества **A₃**. При добавлении к этому раствору раствора **B₃** наблюдалось выпадение коричневого осадка, который при прокаливании превратился в черный порошок, состоящий из наночастиц вещества **D**.

1. Определите неизвестные вещества, если известно, что в наночастицах **D** содержится 46,47 % **A** и 26,97 % **B** по массе. **(4 балла)**
2. Напишите уравнения всех описанных реакций. **(4 балла)**
3. Какую руду (минерал) могли использовать? **(1 балл)**

Всего – 9 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 8. Магнитные наночастицы

1. Можно предположить, что продуктом прокаливания является кислородное соединение. По свойствам соединений металла А можно предположить, что это – железо. Тогда в 100 г D содержится 46,67 г Fe, 26,67 г В и 26,67 г кислорода.

$$n(\text{Fe}) : n(\text{B}) : n(\text{O}) = (46,67/56) : (26,67/M(\text{B})) : (26,67/16) = 0,83 : (26,67/M(\text{B})) : 1,66 = 1 : (32,5/M(\text{B})) : 2.$$

Предположим, что $n(\text{Fe}) : n(\text{B}) = 1:1$ тогда $M(\text{B}) = 32,5$ г/моль – такого металла нет.

При $n(\text{Fe}) : n(\text{B}) = 1:2$, $M(\text{B}) = 65$ г/моль, что соответствует цинку. Значит, D – ZnFe_2O_4 , B – Zn, B₁ – ZnCO_3 , B₂ – ZnO, B₃ – ZnCl_2 , A₁ – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, A₂ – FeCl_3 , A₃ – $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

2. Уравнения реакций:

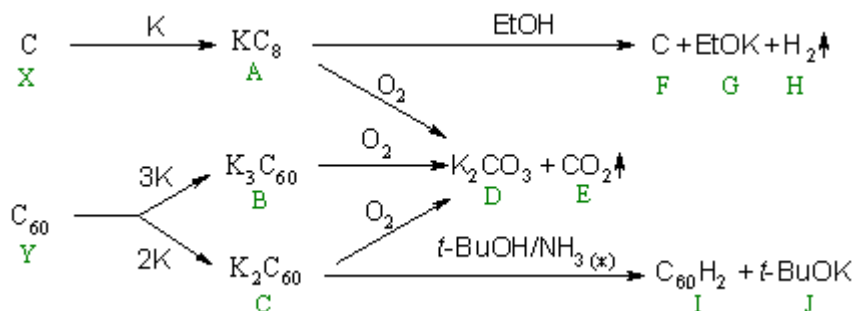
- 1) $2\text{ZnFeS}_2 + 13/2\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$
- 2) $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 5) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- 6) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
- 8) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{ZnCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$
- 9) $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2$
- 10) $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$
- 12) $2\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6] + \text{ZnCl}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{NaCl} + 4\text{NaOH}$
- 13) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

3. Исходная руда – смешанный сульфид железа и цинка ZnFeS_2 .

Система оценивания

| | |
|--|-----------------|
| Вещества A ₁ – A ₃ , B ₁ – B ₃ – по 0,5 балла, вещество D – 1 балл | 4 балла |
| Уравнения реакций 1, 8, 12 – по 0,5 балла, остальные – по 0,25 балла | 4 балла |
| Исходная руда | 1 балл |
| Всего | 9 баллов |

Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 9. Там еще есть пустое место!



1.

- a) Приведенная на рисунке гранецентрированная кубическая ячейка содержит $1/4 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$ наночастицы **N**.
- б) Тетраэдр и октаэдр.
- в) Тетраэдрические пустоты лежат внутри куба на его больших диагоналях (по две на каждой), всего их будет **8**. Центры октаэдрических пустот лежат на ребрах куба, каждая такая пустота принадлежит ячейке только на четверть, еще одна октаэдрическая пустота находится в центре (принадлежит полностью кубической ячейке), следовательно, их будет $12/4 + 1 = 4$.

Таким образом, соотношение наночастиц и пустот обоих типов составляет **N:T:O = 4:8:4 = 1:2:1**. Возможные составы **NZ₂**, **NZ**, **NZ₃** (**q = 2, 1, 3**), отвечающие стехиометрическому (по условию) заполнению тетраэдрических, октаэдрических и одновременно обоих типов пустот.

2.

- a) Поскольку при заполнении пустот объем вещества не меняется (т.к. по условию не меняется размер частиц **N** и способ упаковки, следовательно, и плотность упаковки наночастиц **N**), то для $1 \text{ см}^3 \text{ Y}$:

- при образовании **B (NZ_n)** в 1 см^3 реагируют $1,682 \text{ г Y}$ и $1,955 - 1,682 = 0,273 \text{ г Z}$,
- при образовании **C (NZ_m)** в 1 см^3 реагируют $1,682 \text{ г Y}$ и $1,864 - 1,682 = 0,182 \text{ г Z}$,

$0,273/0,182 = 1,5$, то есть **n = 1,5m**. Сопоставляя это соотношение с найденными ранее **q**:

- **B: (NZ₃)**, **q = 3**, заполнены тетраэдрические и октаэдрические пустоты;
- **C: (NZ₂)**, **q = 2**, заполнены тетраэдрические пустоты.

- б) Найдем массу одного моля **N**, основываясь на их радиусе и плотности **Y**:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM/N_a}{A^3} = \frac{nM/N_a}{(2\sqrt{2}r_{NP})^3},$$

где n – число N , приходящееся на ячейку, M – молярная масса N , A – параметр элементарной ячейки (сторона куба, диагональ грани которого равна $4r_{NP}$).

$$M = \frac{\rho N_a (2\sqrt{2}r_{NP})^3}{n} = \frac{1,682 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 16\sqrt{2} \cdot 0,501^3 \cdot 10^{-21}}{4} \approx \underline{\underline{720,5 \text{ г/моль}}}$$

в) Обозначим молярную массу простого вещества Z как M_z :

1 см^3 вещества N с молярной массой $720,5 \text{ г/моль}$ имеет массу $1,682 \text{ г}$
 1 см^3 вещества NZ_3 с молярной массой $(720,5 + 3M_z) \text{ г/моль}$ имеет массу $1,955 \text{ г}$

Поскольку, как было отмечено выше, при заполнении пустот объем вещества не меняется, то при образовании $B (NZ_3)$ количество частиц N в единице объема не изменится. Следовательно, для простого вещества Z :

$$1,682 / 720,5 = 1,955 / (720,5 + 3M_z)$$

$$M_z = (720,5 \cdot 1,955 / 1,682 - 720,5) / 3 \approx 39,0 \text{ г/моль} - \text{это } \underline{\underline{\text{калий}}}$$

Значит, $B - NK_3$ и $C - NK_2$.

Содержащийся в атмосфере газ E , образующийся при сгорании A, B, C , а также при действии кислот на (очевидно, калиевую соль) D , похоже, является оксидом, образующим с водой слабую кислоту. Поскольку газ G *очень* легкий (имеет молярную массу в 22 раза меньше) – то это водород, соответственно, $E - CO_2$. Другие легкие газы имеют молярные массы больше 10, для них молярная масса E будет больше 220, что будет слишком много для атмосферного газа.

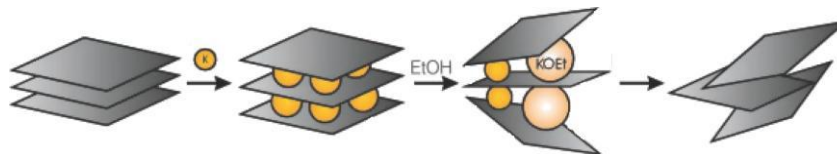
Если наночастица N состоит из углерода и имеет молярную массу $720,5 \text{ г/моль}$, то N – фуллерен C_{60} .

Аналогично пункту а) найдем массовую долю калия в C ($0,182 / 1,864 \cdot 100\% = 9,76\%$), а по соотношению массовых долей из условия массовую долю калия в A как $9,76 \cdot 2,96 = 28,89\%$. Поскольку A , как B и C , является соединением углерода и калия, по массовой доле калия можно определить его формулу как KC_8 . Так как при реакции A со спиртом выделяется водород (а не углеводороды) и образуется углерод, имеющий по микрофотографии явную слоистую структуру, то A (как и B с C) – соединение внедрения (интеркалят).

Поскольку при реакции C с бутанолом в жидком аммиаке не выделяется водород, то наночастица I должна содержать 2 атома водорода на 1 молекулу фуллерена: $I - C_{60}H_2$.

г) Y – графит (сложен из слоев графена), а X – фуллерит (состоит из молекул наночастиц фуллерена).

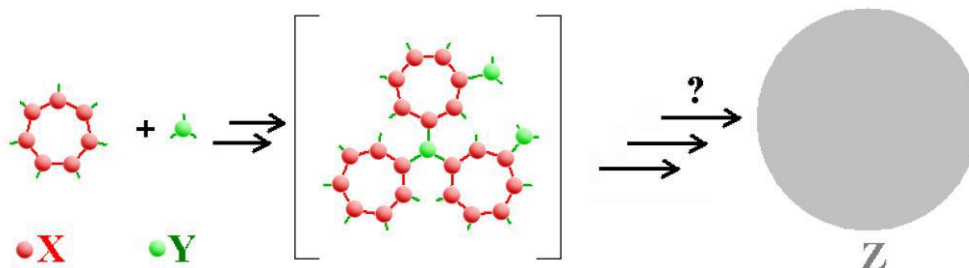
3. Эксфолированный графит, представляющий собой стопки листов графена (ответ «графен» засчитывается). Продукты реакции KC_8 с этанолом (водород и алкоголь) «разрывают» слои графита:



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 10. Моделирование и синтез каркасных наноструктур

Юный химик Полуэкт захотел изготовить замкнутые каркасные наноструктуры **Z** методом самосборки. Для этого он решил комбинировать **k**-валентные **k**-угольники из фрагментов **X** с трехвалентным фрагментом **Y**, при этом они по отдельности не образуют связей сами с собой, но легко реагируют друг с другом, как на рисунке (приведен пример для **k = 7**):

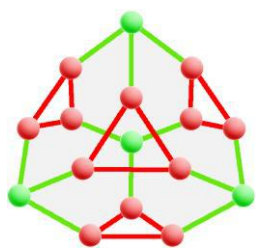


1. В каком мольном соотношении необходимо смешивать реагенты X_k и Y , чтобы они могли целиком прореагировать друг с другом с образованием **Z**? **(0,5 балла)** Используя теорему Эйлера для выпуклых многогранников, помогите Полуэктору найти все X_k , для которых возможно получение замкнутой каркасной наноструктуры **Z**. **(2,5 балла)** Опишите эти наноструктуры **Z** (сколько и каких вершин они содержат, в вершинах каких геометрических фигур расположены фрагменты Y , сколько и каких многоугольников содержат такие **Z**). **(2 балла)**
2. Укажите, как необходимо проводить реакцию синтеза **Z**: быстро сливать растворы вместе, или же медленно смешивать их по каплям; маленькие или большие концентрации реагентов при этом использовать. **(1 балл)** Поясните, что получится, если Полуэкт сделает все наоборот. **(1 балл)**
3. Каково может быть применение таких наноструктур **Z**? Какими свойствами они должны для этого обладать? **(1 балл)**
4. Допустим, трехвалентный фрагмент Y способен при нагревании образовывать связи сам с собой. Можно ли посоветовать Полуэктору использовать эту реакцию для сборки каркасных наноструктур, отвечающих таким же многогранникам, как и **Z**? Поясните. **(1 балл)**
5. Приведите пример химических структур, которые могут стоять за X_k и Y , если под буквами могут подразумеваться не только химические элементы, но и любые подходящие фрагменты, а связи $X-X$ и $X-Y$ могут быть представлены, в том числе, цепочками атомов. Объясните, за счет чего при этом будут связываться фрагменты. **(1 балл)**

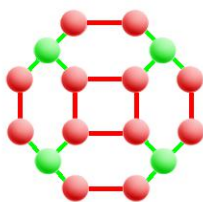
При решении считайте, что все каркасные наноструктуры **Z** содержат только два типа многоугольников и не содержат «свободных» связей.

Всего – 10 баллов

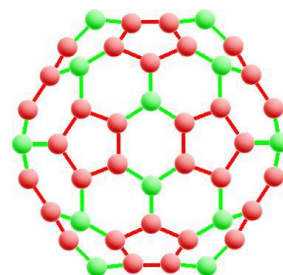
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 10. Моделирование и синтез каркасных наноструктур



(1)



(2)



(3)

1.

- 1) Каждый фрагмент **Y** реагирует одновременно с тремя фрагментами **X**, каждый из которых не будет связан с другими фрагментами **Y**. Поэтому для любого **Z** соотношение **X/Y** будет постоянно и равно 3:1, следовательно, реагенты **X_k** и **Y** необходимо смешивать в соотношении 3:k.
- 2) Исходя из условий образования связей, циклы, отвечающие граням второго типа, могут быть образованы только из фрагментов (Y)–X–X–(Y) и (X)–Y–(X). То есть, данные циклы можно записать как (X₂Y)_p. У каждой такой грани 3p вершин.

Запишем общую формулу **Z** как **X_nY_m**.

Так как соотношение **X/Y** равно 3:1, то **n = 3m**.

Теорема Эйлера для выпуклых многогранников: **V + F – E = 2**. Здесь:

- **V = n + m = 4/3n** – общее число вершин многогранника,
- **E = n + 3m = 2n** – общее число ребер (ребра **X–X** принадлежат только многоугольникам **X_k**, число таких ребер равно общему числу **X** во всех таких многоугольниках; оставшиеся ребра – только **Y–X**, их число равно произведению количества **Y** на число образуемых им связей)
- **F = E + 2 – V** – общее число граней многогранника.

Следовательно, **F = 2n + 2 – 4/3n = 2/3n + 2**.

В то же время, общее число граней складывается из количеств граней двух типов: **F = F_k + F_{3p}**. Поскольку число граней первого типа равно **F_k = n/k**, то число граней второго типа составляет **F_{3p} = F – F_k = 2/3n + 2 – n/k**.

Запишем общее число ребер вторым способом: **E = kF_k/2 + 3pF_{3p}/2** (каждой грани первого типа принадлежит **k** ребер, а каждой грани второго типа принадлежит **3p** ребер, но любое из ребер принадлежит двум граням).

Подставляя, получаем **E = k·n/k/2 + 3pF_{3p}/2 = n/2 + 3pF_{3p}/2**. В то же время, **E = 2n**.

Тогда:

$$\frac{n}{2} + \frac{3p}{2} \left(\frac{2}{3}n + 2 - \frac{n}{k} \right) = 2n$$

$$2nkp + 6kp - 3pn = 3nk$$

$$n = \frac{6kp}{3p + 3k - 2kp}$$

Чтобы найти все X_k , для которых возможно получение замкнутой каркасной наноструктуры Z , проварьируем значения p и k в полученном выражении для n . Также необходимо помнить, что число вершин Y должно быть целым числом.

Для $p = 1$ (второй тип многоугольников – треугольник)

| k | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|---|------|------|-----|------|-------|-----|-------|
| $n = \frac{6k}{3+k}$ | 3 | 24/7 | 15/4 | 4 | 21/5 | 48/11 | 9/2 | 60/13 |
| $m = n/3$ | 1 | 6/7 | 5/4 | 4/3 | 7/5 | 16/11 | 3/2 | 20/13 |

Целочисленное решение получено только в одном случае, но этот случай противоречит условию о двух типах многоугольников. В данном случае все грани имеют треугольную форму.

Для $p = 2$ (второй тип многоугольников – шестиугольник)

| k | 3 | 4 | 5 | ≥ 6 |
|-----------------------|----|----|----|-------------|
| $n = \frac{12k}{6-k}$ | 12 | 24 | 60 | нет решения |
| $m = n/3$ | 4 | 8 | 20 | |

Для $p = 3$ (второй тип многоугольников – семиугольник) $n = \frac{18k}{9-3k}$.

Поскольку $k \geq 3$ (самым простым многоугольником является треугольник), в данном случае целочисленные неотрицательные решения отсутствуют.

То есть, получение замкнутой каркасной наноструктуры возможно всего в трех случаях: когда X_k имеет форму треугольников, квадратов и пятиугольников. Каждому случаю отвечает один многогранник.

- 3) Рассчитаем число вершин, ребер и граней всех типов для трех полученных многогранников, отвечающих трем возможным типам каркасов.

| | | Многогранник | | |
|---|---------------------------|--------------|----------|-----------|
| | | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> |
| Число вершин у граней первого типа X_k | K | 3 | 4 | 5 |
| Число вершин у граней второго типа $(X_2Y)_p$ | $3p$ | 6 | 6 | 6 |
| Число вершин X | N | 12 | 24 | 60 |
| Число вершин Y | M | 4 | 8 | 20 |
| Общее число вершин | $V = n + m$ | 16 | 32 | 80 |
| Число граней X_k | $F_k = n/k$ | 4 | 6 | 12 |
| Число граней второго типа | $F_{3p} = 2/3n + 2 - n/k$ | 6 | 12 | 30 |
| Число ребер | $E = 2n$ | 24 | 48 | 120 |
| Многогранник Y_m | | тетраэдр | куб | додекаэдр |

Опишем структуру полученных каркасов.

1 многогранник: центры 4 треугольников X_3 лежат в вершинах тетраэдра, причем вершины этих треугольников расположены над гранями такого тетраэдра. В свою очередь, 4 атома Y лежат над центрами граней этого тетраэдра и в вершинах тетраэдра (который пропорционален тетраэдру, дуальному первому). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами второго тетраэдра.

2 многогранник: центры 6 квадратов X_4 лежат в вершинах октаэдра, причем вершины этих квадратов расположены над гранями такого октаэдра. В свою очередь, 8 атомов Y лежат над центрами граней этого октаэдра и в вершинах куба (который пропорционален кубу, дуальному октаэдру). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами куба.

3 многогранник: центры 12 пятиугольников X_5 лежат в вершинах икосаэдра, причем вершины этих пятиугольников расположены над гранями такого икосаэдра. В свою очередь, 20 атомов Y лежат над центрами граней этого икосаэдра и в вершинах додекаэдра (который пропорционален додекаэдру, дуальному икосаэдру). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами додекаэдра.

2. Замкнутые каркасы – не единственные возможные продукты реакций, которые могут получиться из таких реагентов. Очевидно, при высокой скорости реакции, могут образовываться такие фрагменты (например, очень длинные разветвленные цепочки $\dots-Y-X_k-(Y-X_k\dots)-Y-X_k-Y\dots$), для которых структура и стехиометрия не позволяет «свернуться» в замкнутый каркас. При высоких концентрациях также повышается вероятность встречи и реакции друг с другом неполных каркасов (например, связывание друг с другом фрагментов из половинки и $2/3$ каркаса), что тоже не приводит к целевому продукту.

Поэтому для высокого выхода целевых каркасов потребуются маленькие концентрации реагентов и медленное (по каплям) проведение реакции.

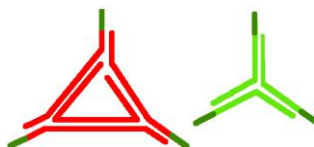
Если быстро слить концентрированные растворы реагентов, то вместо раствора целевых каркасов Z образуется малорастворимый высокомолекулярный материал типа смолы, в котором звенья Y и X_k соединены беспорядочным образом.

3. Нанокаркасы Z удобно использовать в качестве наноконтейнера для транспортировки веществ, например, лекарств. При этом необходимо, чтобы существовал способ «раскрытия» таких наноконтейнеров. Т.е. либо связи $X-X$, либо связи $X-Y$ должны разрушаться в нужном месте, например, в большой клетке (под действием ферментов либо при изменении pH среды). При этом, селективно разрушая только выборочные связи ($X-X$ либо $X-Y$) можно даже менять скорость высвобождения лекарства.
4. Несмотря на то, что фрагменты и X и Y трехвалентны, собрать из трехвалентных фрагментов Y многогранники аналогичные по структуре Z будет практически невозможно. Трехвалентный Y будет преимущественно образовывать наименее напряженные пятиугольники и шестиугольники. Это хорошо демонстрирует синтез

фуллеренов приводящий к смеси разных замкнутых оболочек с преобладанием фуллеренов C_{60} и C_{70} (практически без углеродного аналога третьего каркаса C_{80}). Два других каркаса, содержащие четырехугольники и треугольники, для углерода, а, следовательно, для типичных трехвалентных фрагментов не реализуются из-за слишком больших стерических затруднений. Поэтому нужно использовать подход, при котором структура реагентов и способ их связывания будет однозначно задавать *единственный* вариант замкнутого каркаса **Z**.

5. Пример: X_4 и X_5 – фосфоцены, Y – ионы меди (образование донорно-акцепторных связей между X и Y). (см. задачи «Медно-фосфорный многогранник», математика, заочный тур 2014 года и «Темплатный синтез», химия, очный тур 2012 года).

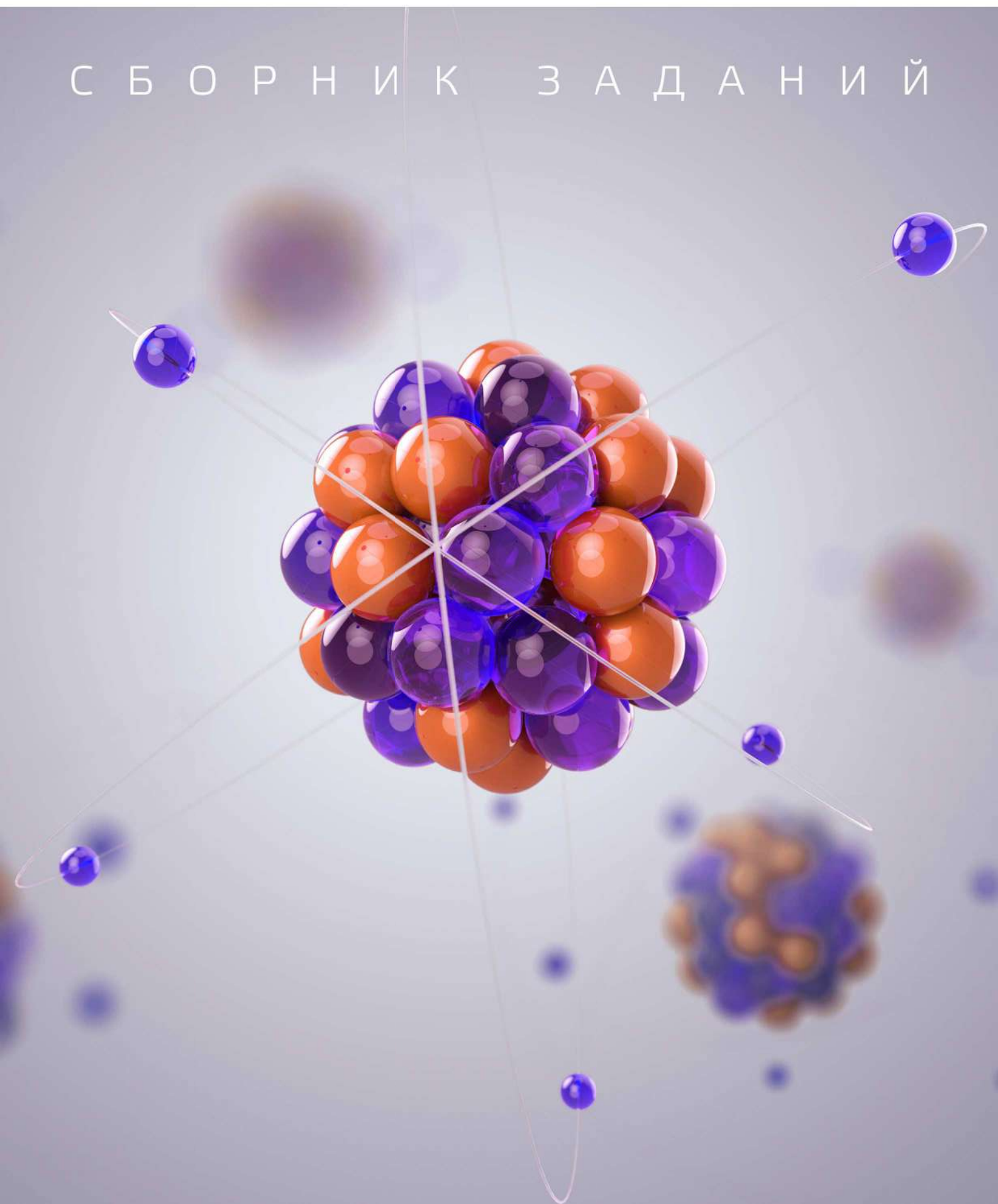
Фрагментами X_3 X_4 X_5 и Y могут также быть последовательности ДНК (в качестве «связей» между X и Y в этом случае будут выступать двойные цепочки, связывающиеся по принципу комплементарности):



пример для Y и X_3 , темным цветом отмечены «свободные» комплементарные последовательности ДНК, связывающие X и Y .



СБОРНИК ЗАДАНИЙ





Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 1. Наноалмазы

Общие замечания.

К сожалению, очень немногие отвечали на вопросы самостоятельно, т.е. старались выразить своими словами свои мысли. Этим немногим людям мы давали дополнительные очки. Многие другие механически копировали тексты из интернета. За бессмысленное копирование мы снижали оценки.

1. Внимательно прочтите вопрос! Речь идет не просто о свойствах наноматериала, а о сравнении наноматериала и кристаллического вещества.

Во всем объеме кристаллического вещества атомы (или молекулы) расположены в определенном порядке. Говорят, что в кристалле существует «дальний порядок» в расположении атомов (молекул). Наноматериалы состоят из отдельных наночастиц. В них «дальнего порядка» нет. Атомы упорядочены только в объеме отдельной наночастицы. Так устроены наноалмазы.

Многие отмечали, что у наноалмазов высока доля поверхностных атомов. Неплохое соображение! Но, это скорее свойство отдельной наночастицы, а не наноматериала. Наночастицы в наноматериале обязательно слипаются, и доля поверхностных атомов падает. А, вот, «дальний порядок» при слипании возникнуть не может.

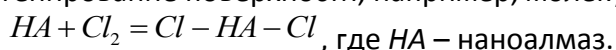
2. При взрыве на короткое время возникает область высокой температуры и высокого давления. Под действием высокой температуры газообразные молекулы углеродосодержащих веществ распадаются на атомы. Затем происходит конденсация углерода, образуются углеродные наночастицы. При высокой температуре и высоком давлении термодинамически выгодной модификацией углерода является алмаз, а не графит. Поэтому образующиеся наночастицы имеют структуру алмаза (гибридизация sp^3). Размер алмазной наночастицы определяется временем существования зоны нужной высокой температуры и нужного высокого давления.

Температура и давление спадают быстро. При комнатной температуре и атмосферном давлении термодинамически выгодной модификацией углерода является графит. Однако, скорость превращения алмаза в графит в этих условиях очень мала. Размер алмазных наночастиц, образовавшихся при высоких температуре и давлении, не меняется.

Правильный ответ складывается из подчеркнутых фраз. Многие бездумно вставляли в свою работу файлы из интернета. За такие ответы – 1,5 балла, в лучшем случае.

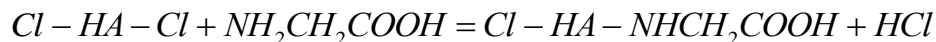
3. Атомы углерода в алмазе имеют sp^3 гибридизацию. Атомы на поверхности наноалмазной частицы имеют по одной «свободной связи». Поэтому, они могут вступать в реакции присоединения, например, с галогенами: хлором, фтором, бромом, йодом.

Первая стадия – галогенирование поверхности, например, молекулярным хлором



Можно использовать другие хлорирующие агенты. Любое галогенирование считалось правильным ответом.

Вторая стадия – замещение галогена на поверхности при взаимодействии с аминокислотой:



Некоторые авторы предлагали на первой стадии окислить поверхность различными способами. Однако, в этом случае трудно будет провести реакцию замещения.

Кое-кто скопировал из интернета патент, в котором описан синтез конъюгата (нанокомпозита) наноалмаза с глицином. За копирование без всяких комментариев – максимум, 2 балла.

4. Алмазы и наноалмазы обладают высокой теплопроводностью. Предложено использовать коллоидные растворы наноалмазов в воде в качестве теплопроводящих жидкостей. Максимальная концентрация наноалмазов в воде – около 10 весовых%. Коэффициент теплопроводности чистой воды равен $\kappa=0.6$ Вт / (м*К) а для раствора содержащего 1.5 объемных % алмаза он увеличился на 3%. Увеличение коэффициента теплопроводности (в %) пропорционально объемной доле наноалмаза в коллоидном растворе. На какой максимальный коэффициент теплопроводности можно рассчитывать для теплопроводящей жидкости на основе водного раствора наноалмазов? Плотность наноалмаза составляет 3.5 г/см³. Считайте, что добавка наноалмаза не изменяет плотность воды (4 балла).

Здесь было предложено два решения.

Решение 1.

Концентрация наноалмаза в весовых и объемных процентах определяется по формулам

$$c(\%) = \frac{M_{алмаз}}{M_{алмаз} + M_{вода}} \times 100$$

$$v(\%) = \frac{V_{алмаз}}{V_{раств}} \times 100$$

Связь между c и v дается соотношением

$$v = \frac{c}{\rho_{алмаз}} \times \rho_{воды}$$

В этом случае, мы считаем, что плотность раствора равна плотности чистой воды (см. последнюю фразу Условия!)

Коллоидный раствор, с концентрацией 10% весовых соответствует

$$v(\%) = \frac{10}{3,5} \times 1 = 2,85\%$$

Таким образом, максимальное увеличение коэффициента теплопроводности может составить

$$\Delta\nu(\%) = \frac{2,85}{1,5} \times 3 = 5,7\%$$

Максимальный коэффициент теплопроводности составит

$$\kappa = 0,6 + 0,6 \times 0,057 = 0,634 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$$

Решение 2.

Возьмем 100 г коллоидного раствора с максимальной концентрацией наноалмазов. Он содержит 10 г наноалмазов (объем $10/3.5 = 2.9 \text{ см}^3$) и 90 г воды (объем 90 см^3). Объемная доля наноалмазов равна: $2.9 / (90+2.9) = 0.031 = 3.1\%$.

В этом случае мы предполагаем, что объем раствора равен сумме объемов составляющих.

Таким образом, максимальное увеличение коэффициента теплопроводности может составить

$$(3,1/1,5) \times 3 = 6,2\%$$

Максимальный коэффициент теплопроводности будет равен

$$\kappa = 0,6 + 0,6 \times 0,062 = 0,637 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$$

Оба решения считались верными!



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 2. Активные порошки

При взаимодействии простого вещества элемента X с хлором были получены бесцветные чешуйчатые кристаллы вещества X_1 , дымящие на воздухе. Известно, что для получения 0.89 г X_1 теоретически требуется 224 мл хлора (н.у.). При действии на X_1 алюмогидридом лития в 1,3,5-триметилбензоле (мезитилене) при 160 °С был получен серый порошок X_2 с температурой плавления 590 °С. Если реакцию проводить при температуре 90 °С, то образуется белый порошок X_3 , который при прокаливании разлагается с образованием вещества X_2 . Оба вещества – X_2 и X_3 – энергично реагируют с водой уже при комнатной температуре. Если нагреть X_2 до температуры плавления, расплав превращается в блестящую застывшую каплю с металлическим блеском. Расплавить ее удастся только при более высокой температуре. Свежеприготовленный порошок X_2 воспламеняется на воздухе уже при слабом нагревании. Однако при хранении в закрытой склянке его реакционная способность понижается.

1. Определите состав всех веществ, если дополнительно известно, что из 1.00 г X_3 можно получить не более 0.9 г X_2 . **(3 балла)**
2. Запишите уравнения реакций. **(4 балла)**
3. Объясните причину высокой реакционной способности X_2 и уменьшение ее при хранении. **(1 балл)**
4. Предложите два других способа получения X_2 . **(2 балла)**

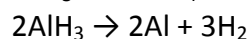
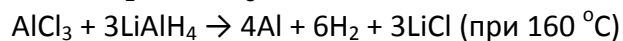
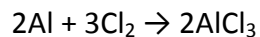
Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 2. Активные порошки

1. X – Al, X₁ – AlCl₃, X₂ – Al(nano), X₃ – AlH₃

2. Уравнения реакций:



3. В высокую реакционную способность наноалюминия вносит вклад избыточная поверхностная энергия наночастиц, которая при хранении уменьшается из-за окисления поверхности.

4. Другие способы получения Al(nano) – осаждение из газовой фазы, взрывное диспергирование.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Задача 3. Кубок Ликурга



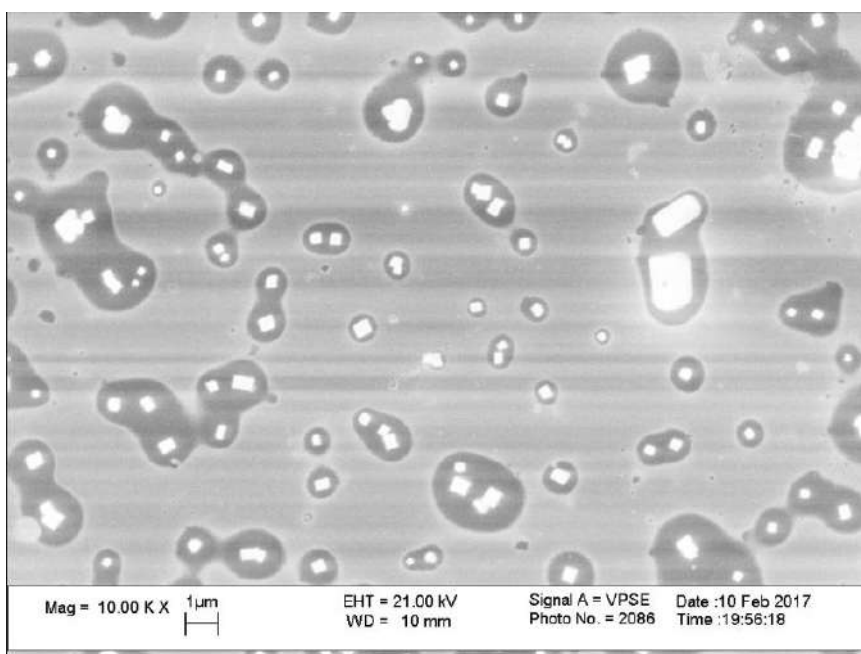
Кубок Ликурга – это знаменитый памятник античного стеклоделия. Он выполнен из полупрозрачного стекла, которое кажется красным в проходящем свете и зеленым в отраженном. Состав стекла кубка Ликурга в массовых процентах:

SiO_2 74%, Na_2O 15%, CaO 6.8%, Al_2O_3 2.5%, Fe_2O_3 1.5%, P_2O_5 0.2%, Ag 0.03%, Au 0.004%.

Современные оконные стекла, производимые в различных странах, имеют состав:

SiO_2 68-75%, Na_2O 11-15%, CaO 6-11%, Al_2O_3 0-3%, K_2O 0-3%.

В отличие от обычного оконного стекла, стекло кубка Ликурга обладает сложной микроструктурой, представленной на микрофотографии. В основной стеклофазе находятся капли другого стекла, обогащенного SiO_2 , в которых со временем происходит кристаллизация кварца. Также в стекле есть металлические наночастицы, состоящие из золота и серебра.



1. Можно ли для воспроизведения стекла кубка Ликурга использовать смесь компонентов, подготовленную для варки оконного стекла? Какие химические соединения в нее необходимо добавить? **(2 балла)**
2. Кубок Ликурга интересен своими оптическими свойствами. Как называется явление, придающее ему эти свойства? **(2 балла)**
3. Оцените примерный размер капель второй стеклофазы в стекле кубка Ликурга по микрофотографии. Ответ дайте в виде двойного неравенства. **(2 балла)**
4. Выскажите предположение о том, откуда могло попасть железо в состав стекла. **(1 балл)**
5. Рассчитайте состав шихты для варки 1 кг стекла кубка Ликурга, зная, что 3% натрия в процессе варки улетучивается в виде оксида, а источником фосфора является фосфат кальция. **(3 балла)**
6. На каком расстоянии друг от друга в стекле кубка Ликурга находятся наночастицы? Примите, что частицы являются сферическими (диаметр 40 нм), состоят только из атомов золота и равномерно распределены в объеме стекла. Плотность стекла равна 2.55 г/см^3 , а плотность золота 19.32 г/см^3 . **(3 балла)**

Всего – 13 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 3. Кубок Ликурга

1. Для производства стекла кубка Ликурга можно использовать шихту оконного стекла, в которую необходимо добавить оксид железа.
2. Дихроизм – это явление, которое заключается в различной окраске в зависимости от местоположения источника света. В отраженном свете кубок зеленый, а в проходящем – красный.
3. Размеры капель от 0.5 до 3 мкм.
4. Железо могло попасть в стекло вместе с кварцевым песком.
5. SiO₂ вводят в шихту в виде кварцевого песка.

$$m(\text{SiO}_2) = 1000 \cdot 0.74 = \mathbf{740 \text{ г}}$$

Na₂O вводят в стекло в виде карбоната натрия.

$$m(\text{Na}_2\text{O}) = 1000 \cdot 0.15 = 150 \text{ г}$$
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 150 / 62 \cdot 106 = 256.45 \text{ г}$$

с учетом 3% потери: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 256.45 / 0.97 = \mathbf{264.38 \text{ г}}$

CaO вводят в стекло в виде карбоната кальция и фосфата кальция

$$n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1000 \cdot 0.002 / 142 = 0.0141 \text{ моль}$$
$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0.0141 \cdot 310 = \mathbf{4.37 \text{ г}}$$
$$n(\text{CaO}) = 1000 \cdot 0.068 / 56 = 1.2143 \text{ моль, из них } 0.0141 \cdot 3 = 0.0423 \text{ моль придет с фосфатом}$$
$$m(\text{CaCO}_3) = (1.2143 - 0.0423) \cdot 100 = \mathbf{117.2 \text{ г}}$$

Al₂O₃ вводят в стекло в виде корунда

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1000 \cdot 0.025 = \mathbf{25 \text{ г}}$$

Fe₂O₃ вводят в стекло в виде оксида железа (III)

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1000 \cdot 0.015 = \mathbf{15 \text{ г}}$$

Серебро вводят в стекло в виде нитрата серебра

$$m(\text{AgNO}_3) = 1000 \cdot 0.0003 / 108 \cdot 170 = \mathbf{0.47 \text{ г}}$$
$$m(\text{Au}) = 1000 \cdot 0.00004 = \mathbf{0.04 \text{ г}}$$

6. $V(\text{НЧ}) = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (40 \text{ нм})^3 = \frac{4}{3} \pi \cdot (4 \cdot 10^{-6} \text{ см})^3 = 2.68 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$
 $m(\text{НЧ}) = V \cdot \rho = 2.68 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot 19.32 \text{ г/см}^3 = 5.18 \cdot 10^{-15} \text{ г}$
 $N(\text{НЧ}) = m / m(\text{НЧ}) = 0.04 \text{ г} / 5.18 \cdot 10^{-15} \text{ г} = 7.7 \cdot 10^{12} \text{ частиц в 1 кг стекла}$
 $V(\text{стекла}) = m / \rho = 1000 \text{ г} / 2.55 \text{ г/см}^3 = 392.16 \text{ см}^3$

Предположим, что каждая наночастица расположена в центре куба, тогда ребро куба и будет расстоянием между НЧ.

$V(\text{куба}) = V(\text{стекла}) / N(\text{НЧ}) = 392.16 \text{ см}^3 / 7.7 \cdot 10^{12} = 5.09 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3$
 $a(\text{куба}) = (5.09 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3)^{1/3} = \mathbf{3.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}}$



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 4. Фотокатализаторы

В последнее время широкую популярность получили фотокатализаторы на основе мезопористого диоксида титана. Одной из его важнейших характеристик является удельная площадь поверхности $S_{уд}$ (отношение площади поверхности к массе образца). Для определения данного параметра используют метод сорбции-десорбции азота при 77 К: экспериментально измеряют объём адсорбированного азота и рассчитывают $S_{уд}$ в предположении, что молекулы N_2 образуют монослой.

1. Определите удельную площадь поверхности мезопористого диоксида титана, если 1.00 г данного материала адсорбировал 0.15 мл жидкого азота. Плотность жидкого азота равна 0.808 г/мл, радиус молекулы азота равен 0.16 нм. **(3 балла)**
2. Оцените средний диаметр частиц мезопористого диоксида титана, обладающего такой удельной поверхностью. Для простоты форму частиц можно считать сферически симметричной. Плотность диоксида титана равна 4.05 г/см³. **(3 балла)**
3. Объясните, почему для мезопористого диоксида титана как фотокатализатора удельная площадь поверхности является одним из наиболее важных параметров. Какую роль при этом играет размер частиц? Приведите пример фотокаталитической химической реакции. **(2 балла)**

Всего – 8 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 4. Фотокатализаторы

1. Количество адсорбированного азота равно

$$v = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}$$

Это соответствует $N = v \cdot N_A = \frac{\rho V N_A}{M}$ молекулам азота.

Так как они образуют монослой, то занимаемая площадь равна

$$S = s_{N_2} \cdot N = \pi r_{N_2}^2 \cdot \frac{\rho V N_A}{M} = \pi \cdot (0,16 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 \cdot \frac{808 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{МОЛЬ}}}{0,028 \frac{\text{кг}}{\text{МОЛЬ}}} = 210 \text{ м}^2$$

По условию, масса оксида титана равна 1 г, поэтому удельная площадь поверхности равна 210 м²/г.

2. Предположим, что количество частиц оксида титана в одном грамме равно n . Тогда суммарная площадь поверхности частиц равна

$$S_n = S_1 \cdot n = 4\pi r^2 n,$$

а суммарный объём равен

$$V_n = V_1 \cdot n = \frac{4}{3} \pi r^3 n$$

Кроме того, известно, что площадь поверхности равна 210 м², а объём равен

$$V_n = \frac{m}{\rho}$$

Составим систему уравнений и решим её.

$$\begin{cases} 210 = 4\pi r^2 n \\ \frac{m}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r^3 n \end{cases}$$

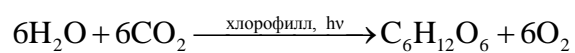
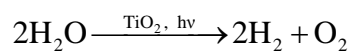
$$r = \frac{m}{70\rho} = \frac{10^{-3} \text{ кг}}{70 \text{ м}^2 \cdot 4050 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,5 \text{ нм}$$

Значит, диаметр наночастиц равен 7 нм.

3. Эффективность фотокатализатора (как и любого другого гетерогенного катализатора) зависит от площади контакта катализатор/реагенты и количества активных центров на его поверхности. Следовательно, чем больше удельная площадь поверхности диоксида титана, тем выше его эффективность.

Как известно, уменьшение размеров частиц приводит к увеличению площади поверхности материала, так как на поверхности оказывается большее число атомов. Таким образом, снижение размера частиц повышает эффективность фотокатализатора.

Примеры фотокаталитических химических реакций:





Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 5. Фуллерен с нечетным числом атомов

Известно, что фуллерен C_{28} неустойчив и обладает повышенной реакционной способностью, так как является радикалом с четырьмя неспаренными электронами. Однако добавление всего одного углеродного атома способно стабилизировать соединение настолько, что его можно применять как абразивный материал. Продукт наиболее полного гидрирования этого фуллерена содержит 6.494% водорода по массе.

1. Предложите структуру соединения C_{29} . **(3 балла)**
2. Запишите уравнение реакции полного гидрирования C_{29} . **(2 балла)**
3. Объясните, почему данное соединение не может присоединить большее число атомов водорода. **(2 балла)**

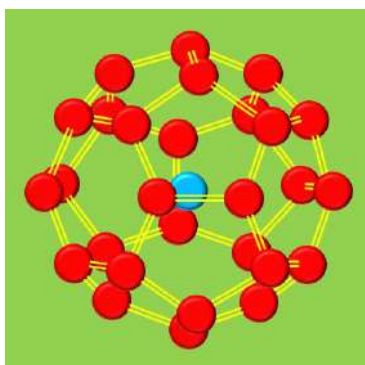
Указание. В расчетах используйте максимально точные атомные массы элементов.

Всего – 7 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 5. Фуллерен с нечетным числом атомов

1. Структуру соединения C_{29} можно представить как «оболочку» из фуллерена C_{28} (четыре шестиугольника и четыре пятиугольника, в вершинах которых расположены атомы углерода), в центре которого расположен ещё один атом углерода, стабилизирующий молекулу за счёт включения неспаренных электронов «оболочки» в четыре ковалентные связи с «ядром». На рисунке схематично изображено строение молекулы C_{29} . Синим цветом выделен центральный атом углерода, красным – атомы, входящие в состав «оболочки».



2. Обозначим формулу продукта наиболее полного гидрирования $C_{29}H_n$ и найдём число атомов водорода. Молярная масса такого соединения равна $M(C_{29}H_n) = 29 \cdot A(C) + n \cdot A(H)$, где $A(C)$ – атомная масса углерода, $A(H)$ – атомная масса водорода. Значит, массовую долю водорода можно выразить как

$$\omega = \frac{n \cdot A(H)}{M(C_{29}H_n)} \cdot 100\%$$

Таким образом, определим n :

$$\omega = \frac{n \cdot A(H)}{M(C_{29}H_n)} \cdot 100\%$$

$$n = \frac{\omega \cdot M(C_{29}H_n)}{A(H) \cdot 100\%} = \frac{\omega \cdot (29 \cdot A(C) + n \cdot A(H))}{A(H) \cdot 100\%}$$

$$n = \frac{6,494\% \cdot (29 \cdot 12,0107 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + n \cdot 1,00794 \frac{\text{г}}{\text{моль}})}{1,00794 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 100\%} = \frac{6,494}{1,00794 \cdot 100} \cdot (348,3103 + n \cdot 1,00794)$$

$$\frac{1,00794 \cdot 100}{6,494} n = 348,3103 + 1,00794 n$$

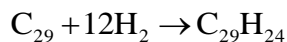
$$\frac{1,00794 \cdot 100}{6,494} n - 1,00794 n = 348,3103$$

$$\frac{1,00794 \cdot 100 - 1,00794 \cdot 6,494}{6,494} n = 348,3103$$

$$n = 24$$

Значит, формула продукта наиболее полного гидрирования $C_{29}H_{24}$.

Уравнение реакции:

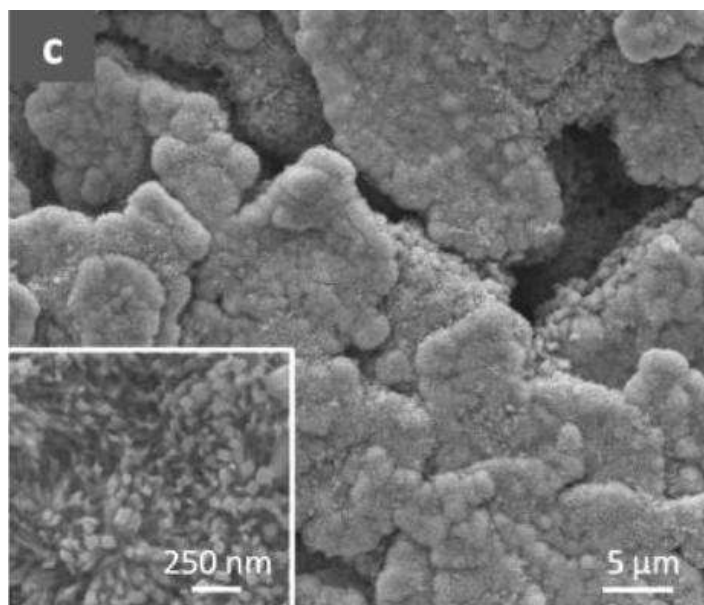


3. Каждый атом углерода в «оболочке» связан с тремя другими, при этом некоторые связи в данной структуре должны быть двойными (так как углерод четырёхвалентный). «Центральный» атом углерода связан одинарными связями с четырьмя атомами углерода из «оболочки» (каждый из которых соединён ещё с тремя атомами углерода из «оболочки»), поэтому 5 атомов из 29 имеют только одинарные связи (у каждого из них по 4 такие связи). Следовательно, только 24 атома углерода имеют двойную связь. Так как атомы углерода соединяются попарно, то двойных связей всего 12. Гидрирование C_{29} осуществляется только по кратным связям (без разрыва связей C–C), поэтому данное соединение не может присоединить большее число атомов водорода.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Задача 6. Наноструктурированный источник тока

Использование наноструктурных электродов – один из потенциальных способов повышения эффективности химических источников тока. Один из электродов приготовили по следующей методике. При комнатной температуре смешали концентрированные растворы соли **X** и гидроксида натрия, последний был взят в небольшом избытке. Смесь перемешивали в течение нескольких минут, затем выпавший желто-зеленый осадок **Y** отделили и высушили. К высушенному веществу **Y** добавили 4.7 М H_2SO_4 , полученную смесь снова высушили и подвергли электрохимическому окислению в серной кислоте. В результате образовались дендритные нанокристаллы вещества **Z** (см. рис.), которые использовали в качестве катода в химических источниках тока.



Известно, что:

- а) масса **Y** в 1.484 раза меньше массы **X**, взятого для синтеза;
- б) **Y** и **Z** – бинарные соединения одного и того же качественного состава, в которых массовая доля одного из элементов отличается на 6.2%.

1. Определите формулы веществ **X** – **Z**. Ответ подтвердите расчетом. **(3 балла)**
2. Напишите уравнения проведенных реакций. **(3 балла)**
3. Напишите уравнения полуреакций, протекающих на катоде и аноде при разрядке и зарядке источника тока. Один из электродов – вещество **Z**, другой электрод и электролит выберите самостоятельно. **(2 балла)**

Всего – 8 баллов

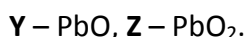


Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 6. Наноструктурированный источник тока

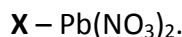
1. Из условия очевидно, что **Y** и **Z** – кислородсодержащие соединения, обозначим их $\text{Э}_2\text{O}_y$ и $\text{Э}_2\text{O}_z$. Тогда получим условие на массовую долю элемента Э:

$$\frac{2M(\text{Э})}{2M(\text{Э})+16y} - \frac{2M(\text{Э})}{2M(\text{Э})+16z} = 0.062$$

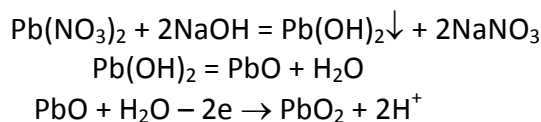
После небольшого перебора по y и z находим: При $y = 2$ и $z = 4$, $M(\text{Э}) = 207$ г/моль.



Молярная масса исходной соли: $M(\text{X}) = 223 \cdot 1.484 = 331$ г/моль, это – нитрат свинца(II),

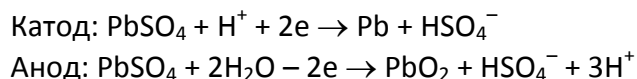


2. Уравнения реакций:

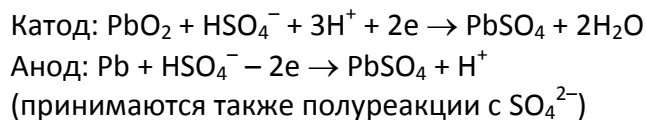


3. Возьмем простой автомобильный аккумулятор, в котором второй электрод – Pb, а электролит – H₂SO₄. На катоде всегда происходит восстановление, на аноде – окисление.

Зарядка (несамопроизвольный процесс).



Разрядка (самопроизвольный процесс).





Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 7. Частицы золота

Наночастицы золота синтезировали по следующей методике: раствор HAuCl_4 смешали в определенном соотношении с раствором ароматической кислоты **X** в избытке щелочи при комнатной температуре, затем добавили твердый NaBH_4 . Образовавшуюся смесь коллоидных частиц разного размера разделили путем многократного центрифугирования. В результате были получены частицы фиксированного состава, молекулярную массу которых определяли с помощью масс-спектрометрии и гель-электрофореза. Частица, содержащая 204 атома золота и некоторое число остатков кислоты, имела массу 52348 Да, а частица, в которой было на 7 атомов золота и на 3 остатка меньше, весила 50513 Да. Частицы **Y** массой 26782 Да оказались настолько устойчивыми, что из них удалось вырастить монокристалл и определить пространственную структуру методом рентгеноструктурного анализа.

1. Установите структурную формулу органической кислоты **X**, если известно, что она содержит серу, а ее молекула симметрична. **(2 балла)**
2. Сколько атомов золота и остатков кислоты входят в состав самой устойчивой частицы **Y**? **(2 балл)**
3. Наночастицы состоят из металлического ядра и остатков кислоты, связанных с атомами на поверхности. Оцените радиусы частицы **Y** и ее ядра, считая их сферическими. Радиус атома золота равен 0.144 нм, плотноупакованные сферы занимают 74% пространства. Размер молекулы **X** оцените самостоятельно, используя справочные данные о длинах связей. **(4 балла)**

Указание. Атомные массы всех элементов считайте целыми.

Всего – 8 баллов

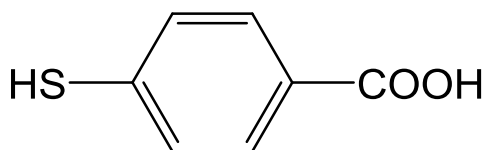


Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 7. Частицы золота

1. Семь атомов золота и три остатка кислоты имеют массу:

$$7 \cdot 197 + 3M = 52348 - 50513,$$

откуда $M = 152$ Да. Это – молекулярная масса аниона. Такую массу имеет анион меркаптобензойной кислоты ${}^{-}\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^{-}$. Из трех изомерных кислот, отличающихся взаимным расположением двух функциональных групп, симметричной является только 4-меркаптобензойная кислота (рМВА):



X

2. Пусть Y содержит a атомов Au и b остатков X, тогда

$$197a + 152b = 26782.$$

Уравнение решается подбором с учетом того, что a – четное, но не делится на 4. Кроме того, из анализа состава более крупных частиц следует, что атомов золота – примерно в 2.5 раза больше, чем анионов.

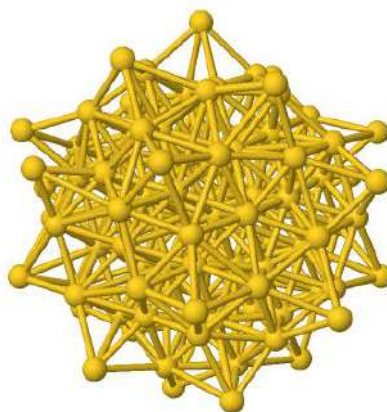
$$a = 102, b = 44.$$



3. Пусть R – радиус металлического ядра, $r = 0.144$ нм – радиус атома золота, тогда

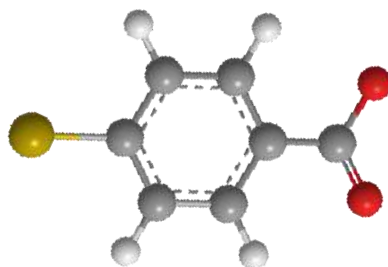
$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{102 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{0.74},$$

откуда $R = 0.744$ нм.



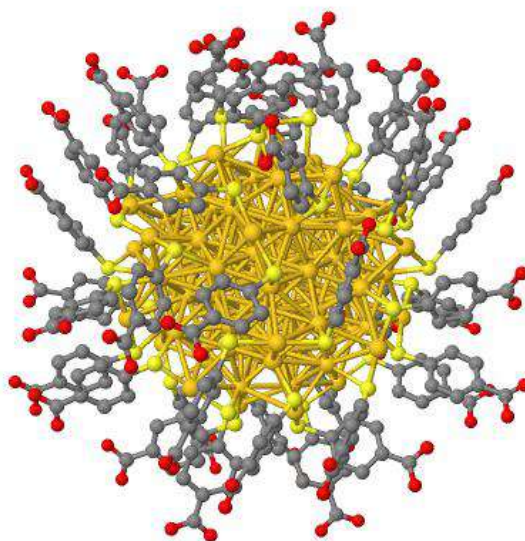
Au_{102}

Оценим линейный размер остатка:



$$l(S-C) + 2l(C-C) + l(C-C) + 1/2 \cdot l(C-O) = 0.182 + 2 \cdot 0.140 + 0.154 + 1/2 \cdot 0.132 = 0.682 \text{ нм.}$$

Полный радиус частицы: $0.744 + 0.682 = 1.426 \text{ нм} \approx 1.4 \text{ нм.}$



$Au_{102}(pMBA)_{44}$



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 8. Нанотехнологии в стоматологии

В настоящее время на потребительском рынке предпринимаются активные маркетинговые усилия по продвижению зубных паст, содержащих, по заверениям производителей, наночастицы соединения **A**. В медицинскую практику в ее стоматологическом сегменте пытаются внедрить “светоотверждаемый универсально применимый нано-гибридный композит с новым видом наполнителя из соединения **B** для прямых реставраций фронтальных и жевательных зубов”. Соединения **A** и **B** родственны смешанной соли **C**, которая в следовых количествах присутствует в зубах человека. В таблице приведено массовое содержание некоторых элементов по результатам анализа соединений **A – C** (? – данные отсутствуют).

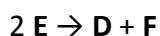
| Соль | $\omega(\text{Ca})$ | $\omega(\text{P})$ | $\omega(\text{O})$ |
|----------|---------------------|--------------------|--------------------|
| A | 39.89 | 18.51 | 41.40 |
| B | 39.74 | ? | ? |
| C | 38.89 | 18.04 | ? |

1. Установите состав **A – C**. Ответ обязательно подтвердите расчетом. **(3 балла)**
2. Тюбик зубной пасты японского производства, содержащей наночастицы **A**, объемом 60 мл стоит на российском рынке порядка 1000 рублей. Обычная паста подобного объема стоит порядка 100 рублей. Оцените минимальную стоимость (в рублях) производства одного грамма наночастиц **A**, если считать, что производители паст продают их по себестоимости. Насколько реалистична такая оценка? **(1 балл)**

В 2018 году был синтезирован новый тип наночастиц на основе соединения **D**, который позволяет диагностировать и лечить зубной налет в рамках регулярного стоматологического осмотра. Зубной налет, который может служить причиной развития кариеса, фактически представляет собой пленку, содержащую колонии нескольких видов бактерий. Основными микроорганизмами зубного налета выступают бактерии вида *Streptococcus mutans*.

3. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе развития кариеса и протекающей при непосредственном участии *Streptococcus mutans*. **(1 балл)**

Нерастворимое в воде соединение **D** можно получить при нагревании до 300°C белых кристаллов вещества **E**, содержащего 6,03% O и 26,71% Cl (по массе) и еще один элемент, в соответствии с уравнением реакции:



4. Установите соединения **D – F**. **(3 балла)**

Использованные в исследовании наночастицы были сконструированы на основе ядра из **D**, укрытого органосилановым полимером, к которому был присоединен специальный олигопептид.

5. Какой компонент наночастицы с Вашей точки зрения отвечает за диагностику наличия зубного налета при невозможности определения его невооруженным глазом? **(1 балл)**

6. В тексте научной статьи, описывающей синтез и применение наночастиц на основе соединения **D**, часто используется фрагмент текста следующего содержания TFFRLFNRSFTQALGK. Что он означает? **(1 балл)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 8. Нанотехнологии в стоматологии

1. Заметим, что для соединения **A** сумма массовых долей приведенных элементов не равна 1, причем на остаток приходится 0.20%. Столь низкое массовое содержание наверняка связано с присутствием водорода, тогда:

$$\text{Ca} : \text{P} : \text{O} : \text{H} = \frac{39.89}{40.08} : \frac{18.51}{30.97} : \frac{41.40}{16.00} : \frac{0.20}{1.01} = 5 : 3 : 13 : 1.$$

Истинный состав **A** – $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{13}\text{H}$ или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – это гидроксиапатит. Расчет показывает, что соотношение числа атомов кальция и фосфора в формульной единице **C** то же, что и для **A**. Следовательно, с учетом указания, что это родственная смешанная соль, ее состав можно представить в виде $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3)_a\text{An}$, где **An** – анион с зарядом a^- .

$M(\text{An}) = \left(\frac{40.08 \cdot 5}{0.3889} - 40.08 \cdot 5 - 94.97 \cdot 3 \right) \cdot a = 30.0 \cdot a$ (г/моль), что соответствует карбонату, тогда **C** – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ (карбонатапатит).

Применяя аналогичные рассуждения к веществу **B** и производя соответствующие выкладки, получим, что в данном случае эквивалент нефосфатного аниона равен 19 г/моль. Учитывая биологическое значение **B**, речь идет о фторапатите $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

(по 1 баллу за соединение, всего 3 балла)

2. Плотность зубной пасты легко вычислить, имея в руках тюбик, ее содержащий, примерно, 1.25 г/мл. Тогда тюбик объемом 60 мл будет содержать 75 г пасты, которая в пределе может быть представлена только наночастицами соединения **A**. Тогда стоимость 1 г наночастиц может составлять по минимуму $(1000-100)/75 = 12$ рублей, что, конечно, является нереалистической оценкой ввиду незначительного содержания гидроксиапатита в зубной пасте, наценки производителя и т.д.
3. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Молочная кислота, снижая pH в ротовой полости, ответственна за деградацию зубной эмали.

4. Мольное соотношение кислорода и хлора в соединении **E** – 1:2. Тогда молекулярную формулу соединения **E** можно записать как $\text{Z}_4(\text{OCl}_2)_n$, где n – степень окисления элемента Z. Отсюда:

$$M(\text{Z}) = \frac{(100 - 6,03 - 26,71) \cdot 16}{6,03 \cdot n} = 178,47 \cdot n^{-1}$$

Перебор возможных вариантов приводит к единственному ответу: неизвестный элемент – гафний, образующий соединение состава HfOCl_2 , которое при разложении образует оксид гафния (IV) HfO_2 (соединение **D**) и хлорид гафния (IV) (соединение **F**). Последний не подходит на роль **D**, так как он взаимодействует с водой.

(по 1 баллу за соединение, всего 3 балла)

5. Выбор оксида гафния был определен его потенциалом в качестве рентгеноконтрастного агента – известно, что из-за высокого атомного номера у гафния довольно большой коэффициент ослабления по отношению к рентгеновскому излучению, наиболее часто применяемому в диагностике стоматологических заболеваний.
6. В таком виде в статье представлена структура олигопептида, входящего в состав наночастиц для таргетирования их в отношении *Streptococcus mutans*, записанная при помощи однобуквенных обозначений аминокислот.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 9. Расшифровка пептида

При полном гидролизе линейного пептида **X** массой 1228,7 Да, состоящего из канонических аминокислот, была получена смесь индивидуальных аминокислот (АК), молекулярные массы которых в порядке возрастания составляют:

| | | | | | | | |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M_{АК}, Да | 75,1 | 115,1 | 131,2 | 146,2 | 165,2 | 174,2 | 181,2 |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

1. Из каких АК состоит пептид и сколько раз каждая АК входит в его состав? Поясните ход решения. **(3 балла)**

При неполном гидролизе **X** из образующейся смеси были выделены 5 фрагментов, длина которых не превышает трех АК:

| | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Фрагмент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| M, Да | 238,3 | 279,4 | 406,5 | 434,6 | 465,6 |

2. Установите аминокислотный состав каждого из этих фрагментов, поясните ход решения. **(5 баллов)**
3. Установите точную последовательность АК в пептиде, если любые его два фрагмента перекрываются не более чем на одну АК, а при его реакции с динитрофторбензолом и последующем гидролизе можно выделить желтый продукт с молекулярной массой 347,3 Да. **(3 балла)**
4. Как называется этот пептид? **(1 балл)** Какую биологическую роль он выполняет? **(1 балл)**

Указание. Чтобы избежать погрешностей округления, все вычисления проводить с приведенными в таблице массами аминокислот и с точностью до десятых.

Всего – 13 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 9. Расшифровка пептида

1.

- 1) Для удобства дальнейших расчетов определим суммарную массу всех аминокислотных остатков (АКО) в пептиде:

$$M_0 = M - M_{H_2O} = 1228,7 - 18,0 = 1210,7 \text{ Да.}$$

- 2) По справочнику сопоставим аминокислоты значениям их масс, а также рассчитаем массы соответствующих им АКО:

| АК | Gly | Pro | Leu | Lys | Phe | Arg | Tyr |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M(АК), Да | 75,1 | 115,1 | 131,2 | 146,2 | 165,2 | 174,2 | 181,2 |
| M(АКО), Да | 57,1 | 97,1 | 113,2 | 128,2 | 147,2 | 156,2 | 163,2 |

- 3) Масса семи АКО:

$$M_{7\text{АКО}} = 57,1 + 97,1 + 113,2 + 128,2 + 147,2 + 156,2 + 163,2 = 862,2 \text{ Да.}$$

То есть, на повторы приходится $M_x = M_0 - M_{7\text{АКО}} = 1210,7 - 862,2 = 348,5 \text{ Да}$, что больше массы какого-либо одного АКО.

- 4) Поскольку для решения придется перебирать комбинации АКО, для удобства составим таблицу сумм масс АКО по две:

| | | Gly | Pro | Leu | Lys | Phe | Arg | Tyr |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gly | 57,1 | 114,2 | | | | | | |
| Pro | 97,1 | 154,2 | 194,2 | | | | | |
| Leu | 113,2 | 170,3 | 210,3 | 226,4 | | | | |
| Lys | 128,2 | 185,3 | 225,3 | 241,4 | 256,4 | | | |
| Phe | 147,2 | 204,3 | 244,3 | 260,4 | 275,4 | 294,4 | | |
| Arg | 156,2 | 213,3 | 253,3 | 269,4 | 284,4 | 303,4 | 312,4 | |
| Tyr | 163,2 | 220,3 | 260,3 | 276,4 | 291,4 | 310,4 | 319,4 | 326,4 |

и рассортируем их в порядке возрастания для удобства поиска:

114,2 154,2 170,3 185,3 194,2 204,3 210,3 213,3 220,3 225,3 226,4 241,4 244,3 253,3
256,4 260,3 260,4 269,4 275,4 276,4 284,4 291,4 294,4 303,4 310,4 312,4 319,4 326,4.

- 5) Поскольку число десятых в $M_x = 348,5 \text{ Да}$ нечетно, то очевидно, что одним из повторяющихся АКО является Gly либо Pro. Вычтем их массы из M_x :

$$\text{Gly } M_1 = 348,2 - 57,1 = 291,4 \text{ Да (совпадает с } M(\text{Lys-Tyr}),$$

$$\text{Pro } M_2 = 348,5 - 97,1 = 251,4 \text{ Да.}$$

- 6) Поскольку у M_2 число десятых четно, то на следующем этапе вычтем из нее массы ЛКО, для которых числа десятых также четны: Leu, Lys, Phe, Arg и Tyr, а также Gly₂, Pro₂ и GlyPro.

| | | | | | | | | |
|-------|------------------|------------------|--------|-------|-------|-------|------|------|
| | Gly ₂ | Pro ₂ | GlyPro | Leu | Lys | Phe | Arg | Tyr |
| 251,4 | 137,2 | 57,2 | 97,2 | 138,2 | 123,2 | 104,2 | 95,2 | 88,2 |

Так как ни одного нового соответствия не найдено, сумма АКО $M_x = 348,5$ Да отвечает единственному набору: Gly+Lys+Tyr.

Следовательно, аминокислотный состав исследуемого пептида Arg₁Gly₂Leu₁Lys₂Phe₁Pro₁Tyr₂.

2.

1) Рассчитаем массы АКО для фрагментов 1-5:

| | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Фрагмент | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\sum M$, Да | 238,3 | 279,4 | 406,5 | 434,6 | 465,6 |
| $\sum M(АКО)$, Да | 220,3 | 261,4 | 388,5 | 416,6 | 447,6 |

2) Проверяя на соответствие по списку из ответа 1, находим, что масса фрагмента 1 точно совпадает с $M(\text{Gly-Tyr})$.

3) Поскольку $M = 261,4$ Да в списке нет, фрагмент содержит более двух АКО, включая один из легких (Gly либо Pro):

Для Gly $M_3 = 261,4 - 57,1 = 204,3$ Да (совпадает с $M(\text{Gly-Phe})$),

Для Pro $M_4 = 261,4 - 97,1 = 164,3$ Да (в списке отсутствует).

4) Поскольку число десятых долей в $M = 388,5$ Да нечетно, то очевидно, что одним из повторяющихся АКО является Gly либо Pro:

Для Gly $M_5 = 388,5 - 57,1 = 331,4$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет, а большее число АКО будет противоречить числу аминокислот в полипептиде по условию),

Для Pro $M_6 = 388,5 - 97,1 = 291,4$ Да (совпадает с $M(\text{Lys-Tyr})$).

5) $M = 416,6$ Да:

Gly $M_7 = 416,6 - 57,1 = 359,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет),

Pro $M_8 = 416,6 - 97,1 = 319,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет).

Leu $M_9 = 416,6 - 113,2 = 303,4$ Да (совпадает с $M(\text{Arg-Phe})$),

Lys $M_{10} = 416,6 - 128,2 = 288,4$ Да (в списке отсутствует).

Phe $M_{11} = 416,6 - 147,2 = 269,4$ Да (совпадает с $M(\text{Agr-Leu})$),

Agr $M_{12} = 416,6 - 156,2 = 260,4$ Да (совпадает с $M(\text{Leu-Phe})$).

Tyr $M_{13} = 416,6 - 163,2 = 253,4$ Да (в списке отсутствует).

6) $M = 447,6$ Да:

Gly $M_{14} = 447,6 - 57,1 = 390,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет),

Pro $M_{15} = 447,6 - 97,1 = 350,5$ Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет).

Leu $M_{16} = 447,6 - 113,2 = 334,4$ Да (в списке отсутствует),

Lys $M_{17} = 447,6 - 128,2 = 319,4$ Да (совпадает с $M(\text{Arg-Tyr})$).

Phe $M_{18} = 447,6 - 147,2 = 300,4$ Да (в списке отсутствует),

Agr $M_{19} = 447,6 - 156,2 = 291,4$ Да (совпадает с $M(\text{Lys-Tyr})$).

Tyr $M_{20} = 447,6 - 163,2 = 284,4$ Да (совпадает с $M(\text{Agr-Lys})$).

7) Таким образом, состав фрагментов (АКО приведены в алфавитном порядке):

| | | | | |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Gly-Tyr | Gly-Gly-Phe | Lys-Pro-Tyr | Arg-Leu-Phe | Arg-Lys-Tyr |
| 220,3 | 261,4 | 388,5 | 416,6 | 447,6 |

3.

1) Leu есть в одном фрагменте из 3х аминокислотных остатков, хотя встречается единожды – значит, он расположен в центре фрагмента 4, что приводит к следующим двум вариантам структур: Arg-Leu-Phe или Phe-Leu-Arg.

2) Arg есть в двух фрагментах, хотя встречается единожды, следовательно, фрагменты 4 и 5 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe или Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr).

3) Phe есть в двух фрагментах, хотя встречается единожды – фрагменты 2 и 4 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly или Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr).

4) Gly есть в двух фрагментах, причем в одном – дважды (что соответствует его встречаемости в структуре) – фрагменты 1 и 2 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr или Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr)

5) Pro есть в одном фрагменте и встречается он в пептиде единожды – значит, он в центре либо на «свободном» конце фрагмента 3, что приводит к следующим вариантам структур: Lys-(Pro, Tyr) или Tyr-(Pro, Lys).

6) Последовательности АКО **1-2-4-5** Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr) (или **5-4-2-1** (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr) и **3** Lys-(Pro, Tyr) (или Tyr-(Pro, Lys)) могут быть соединены с пересечением по Lys либо по Tyr. Однако только вариант с пересечением по Tyr удовлетворяет условию наличия в структуре 2 Lys и 2 Tyr:

1-2-4-5-3 Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-(Pro, Lys) (или **3-5-4-2-1** (Pro, Lys)-Tyr-Lys-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr) и

3-1-2-4-5 (Pro, Lys)-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr (или **5-4-2-1-3** (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr-(Pro, Lys).

7) Найдем массу N-концевой аминокислоты: $347,3 - 167,1 + 1 = 181,2$ Да – это Tyr. Следовательно, последовательность аминокислот в пептиде: Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-Pro-Lys. Реакция арилирования полипептида 2,4-

динитрофторбензолом приводит к образованию окрашенного в желтый цвет 2,4-динитрофенильного производного N-концевой аминокислоты. Найдем массу этой аминокислоты:

$$347,3 - (12,01 \cdot 6 + 3 + 2 \cdot (14,01 + 32)) + 1 = 347,3 - 167,1 + 1 = 181,2 \text{ Да} - \text{ это Tyr.}$$

Следовательно, последовательность фрагментов в пептиде:

1-2-4-5-3 Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu(Ile)-Arg-Lys-Tyr-(Pro, Lys)

или

5-4-2-1-3 Tyr-Lys-Arg-Leu(Ile)-Phe-Gly-Gly-Tyr-(Pro, Lys).

4. По очереди введя в поисковике все возможные варианты последовательности аминокислот, можно найти, что биологически активным является только α -неоэндофин (ему отвечает последовательность Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-Pro-Lys). Он относится к группе опиоидных пептидов, которые обладают болеутоляющим действием, система опиоидных пептидов головного мозга играет важную роль в формировании мотиваций, эмоций, поведенческой привязанности, реакции на стресс и боль, а также в контроле приёма пищи.

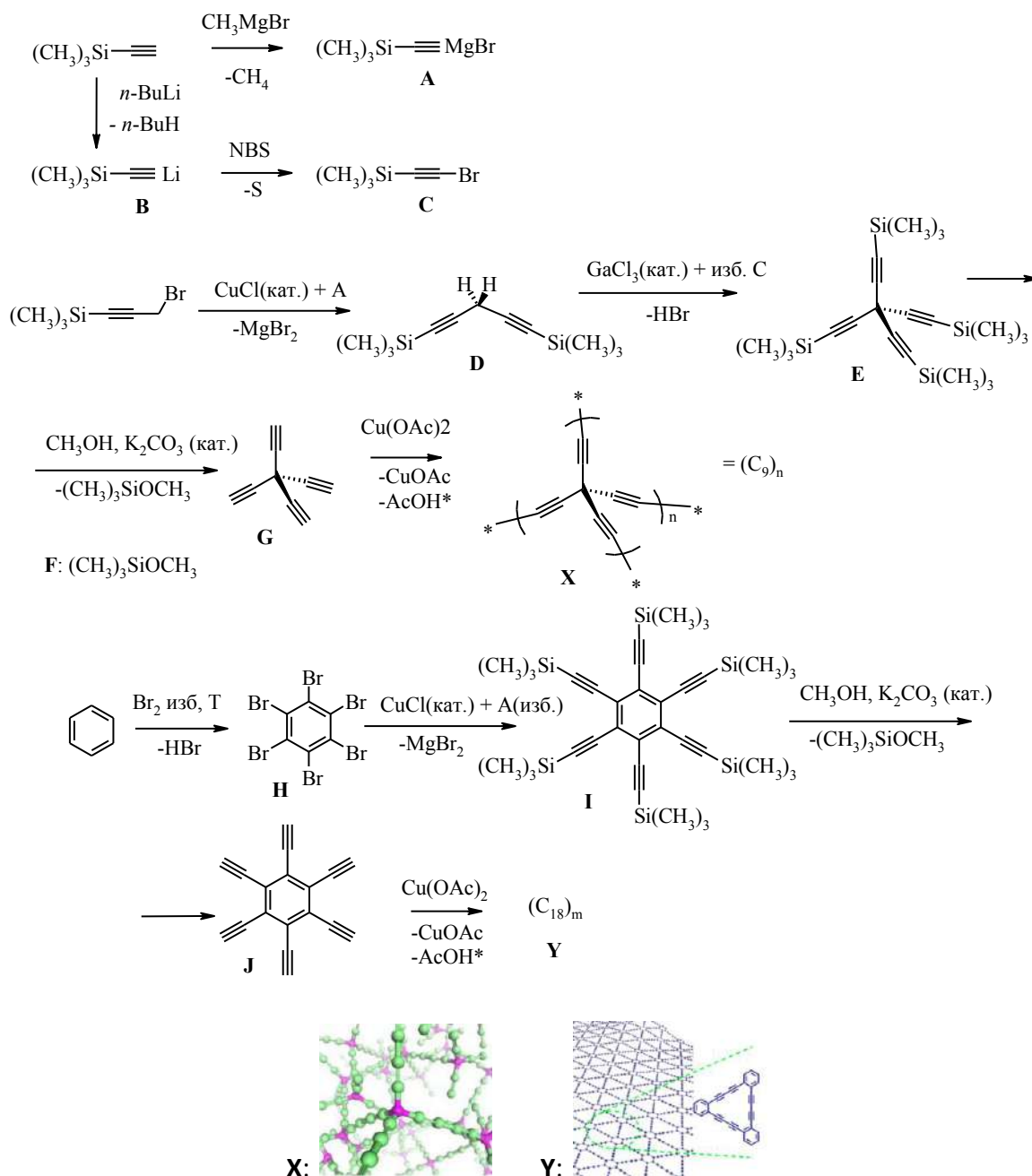


Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 10. Модификации

1. На основании элементного состава, устанавливаем формулу **E** как $C_{5,25}H_9Si$. Поскольку схема синтеза предполагает наличие $-Si(CH_3)_3$ групп и отсутствие других содержащих водород групп (поскольку **E** имеет единственный сигнал в ЯМР 1H спектре), то приходим к его условной структуре $C_{0,25}(CC)Si(CH_3)_3$ или, умножая на 4, получаем $C((CC)Si(CH_3)_3)_4$. К такому же результату можно прийти на основании анализа продуктов реакции синтеза **E**.

Аналогично, на основании элементного состава, устанавливаем формулу **G** как C_9H_4 , что с учетом эквивалентности всех его протонов приводит к структуре $C((CC)H)_4$.

Проанализировав схему превращений, несложно расшифровать остальные вещества:



X – тетраэдры, формула $(C_9)_n$, **Y** – шестиугольники, формула $(C_{18})_m$.

2. «Классические» аналоги **X** и **Y** – алмаз **V** и графен **W**. Наличие цепочек тройных связей делает материалы **X** и **Y** более реакционноспособными, чем **V** и **W**. Длинные цепи связей между узлами и меньшая плотность связей уменьшают прочность материалов **X** и **Y** по сравнению с **V** и **W**.
3. Рассчитаем отношение массы к объему для структур, повторением которых получают **X** и **V**, а также **Y** и **W**. Для графена на один шестиугольник приходится $1/3 \cdot 6 = 2$ атома углерода, площадь которого составляет $3\sqrt{3}a^2$ (где a – длина С-С связи в графене), тогда плотность (в а.е.м./нм³) равна $\rho = 12 \cdot 2 / (h \cdot 3\sqrt{3}a^2) = 8 / (h\sqrt{3}a^2)$ (где h – высота слоя, равная высоте углеродного атома).

Для материала **Y** на один шестиугольник приходится 18 атомов углерода (все они лежат внутри его периметра). Сторона шестиугольника также равна расстоянию от его вершины до центра, $0,5a_1 + a_2 + a_3 = 1,5a_1 + a_2 + a_3$ (где a_1, a_2, a_3 – соответственно примерные длины С-С связей в алканах, алкинах, аренах). Плотность **Y** составит:

$$\rho = 12 \cdot 18 / (h \cdot 3\sqrt{3} (1,5a_1 + a_2 + a_3)^2) = 72 / (h\sqrt{3} (1,5a_1 + a_2 + a_3)^2)$$

Соотношение плотностей графена и **Y** составит $(1,5a_1 + a_2 + a_3)^2 / (9a^2)$.

Подставляя справочные данные ($a_1 = 0,154$ нм; $a_2 = 0,120$ нм; $a_3 = 0,139$ нм; $a = 0,142$ нм) получаем соотношение плотностей $0,49^2 / (0,181) = 1,3$.

-NANO >XIV
НАНОТЕХНОЛОГИИ - ПРОРЫВ В БУДУЩЕЕ!

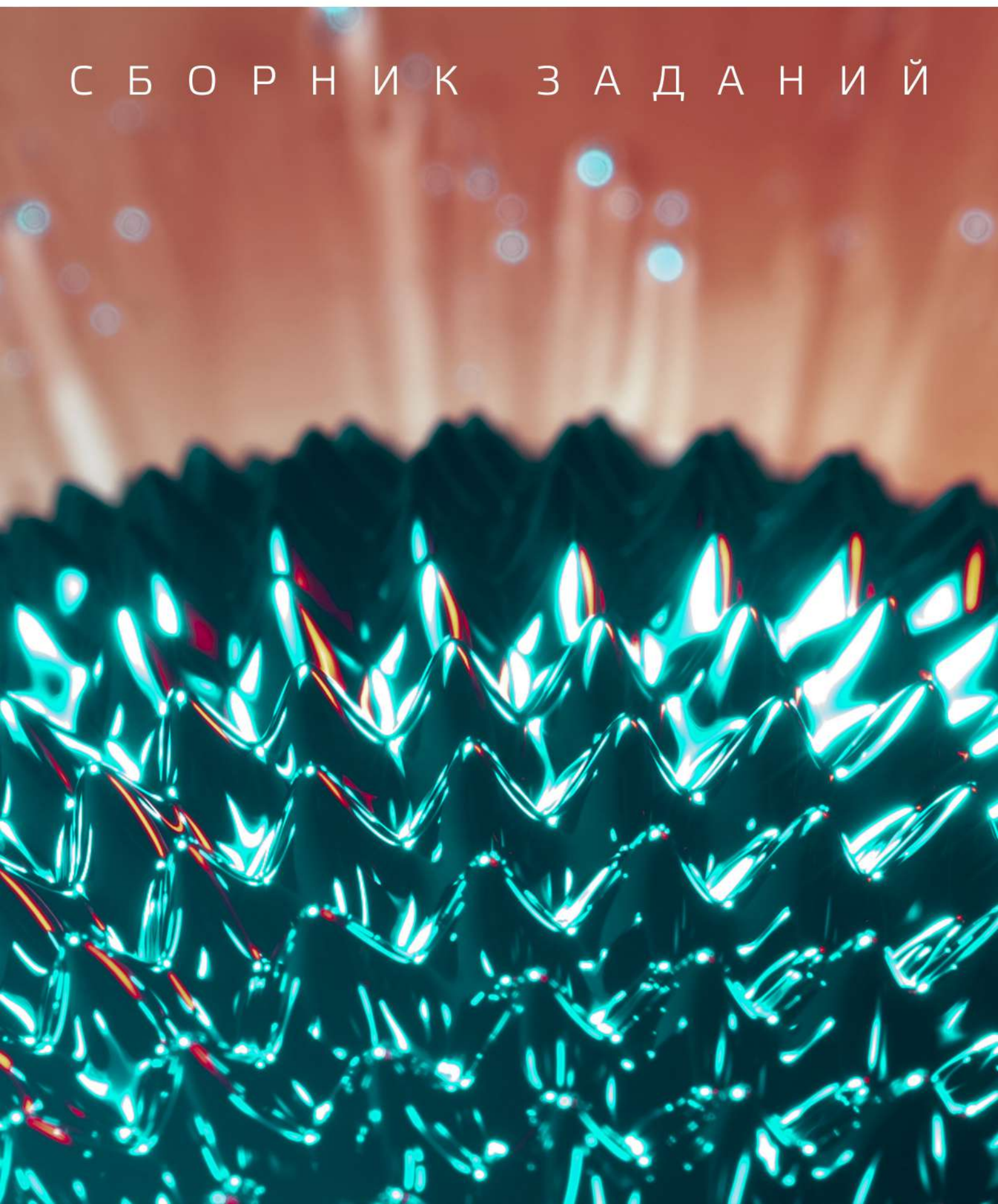


МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА



ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ
Группа РОСНАНО

СБОРНИК ЗАДАНИЙ





Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 1. Синтез нанопорошка

Два простых вещества X и Y взаимодействуют друг с другом с образованием Z. Однако такой способ не позволяет получить вещество Z в виде наноразмерного порошка.

Для получения нанопорошка Z использовали реагент X₂, который получили растворением X в кислоте X₁. При этом наблюдалось выделение бурого газа X₃, а раствор после кипячения обесцветился. Из раствора выделили бесцветные кристаллы X₂. Из 1.0 г X получено 1.57 г X₂ (выход реакции составил 99.7%).

Вещество Y для синтеза нанопорошка растворили в растворе гидроксида натрия, полученный раствор выпарили и нагревали в токе водорода до постоянной массы. Полученное при этом вещество Y₁ растворили в воде. Из 1.0 г Y образуется 2.4 г Y₁ (суммарный выход реакций синтеза Y составил 98.5%).

Синтез нанопорошка Z осуществляли следующим образом. К раствору X₂ добавили цитрат натрия, а затем прилили к нему при перемешивании избыток раствора Y₁. Образующийся продукт отделили центрифугированием. Он состоял из частиц размером 500 нм.

1. Назовите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций. **(6 баллов)**
2. Какую роль играет цитрат натрия в синтезе нанопорошка Z? **(1 балл)**
3. При использовании недостатка реагента Y₁ образуется порошок, представляющий собой смесь двух веществ. Выскажите предположения о том, какие это вещества. Запишите уравнение реакции. **(2 балла)**
4. Какое применение находит нанопорошок Z? **(1 балл)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 1. Синтез нанопорошка

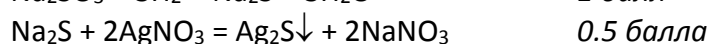
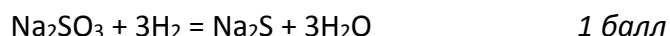
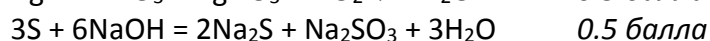
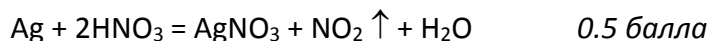
1. X – Ag, X1 – HNO₃, X2 – AgNO₃, X3 – NO₂

Y – S, Y1 – Na₂S

Z – Ag₂S

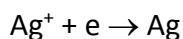
Каждое вещество – 0.5 балла

Уравнения реакций:



2. Цитрат образует комплекс с ионами серебра, за счет этого он понижает концентрацию ионов серебра в растворе. Это способствует постепенному образованию наночастиц сульфида серебра.

3. При недостатке сульфида часть ионов серебра остается в форме цитратного комплекса и претерпевает постепенное восстановление до металла.



Любое разумное уравнение восстановления ионов серебра до металла – 1 балл.

Образуется смесь сульфида серебра и серебра. 1 балл

4. Нанокристаллический Ag₂S используется как полупроводниковый фотолюминесцентный материал.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 2. Синтез в сверхкритической воде

Сверхкритические флюиды служат прекрасной средой для проведения синтеза наночастиц различных классов. Один из перспективных катодных материалов D в виде наночастиц предложено получать взаимодействием реагентов A и B в сверхкритической воде при 390°C и давлении 230 атм. Реагент A представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Его получают действием на вещество X азотной кислоты. Из 7.4 г X образуется 24.6 г A и выделяется газ объемом 2.24 л (н.у.), вызывающий помутнение известковой воды. При выдерживании A в эксикаторе над фосфорным ангидридом его масса уменьшается на 43.9%. Реагент B представляет собой кристаллический порошок зеленого цвета, который при подкислении пахнет уксусом. Синтез проводят путем смешения равных объемов 0.1 М растворов A и B. После завершения синтеза полученный продукт D отделяют фильтрованием. В состав D входят три элемента, среди них – два металла с массовыми долями 6.61% и 61.58%.

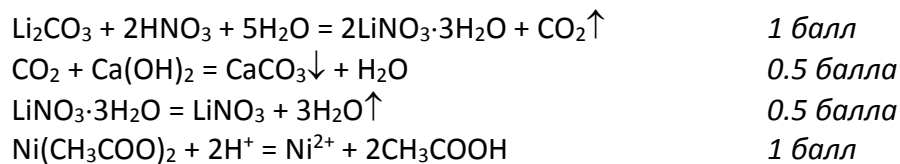
1. Определите неизвестные вещества X, A, B, D, запишите уравнения реакций. При выводе формулы вещества D используйте точные значения атомных масс элементов, округленные до сотых. **(8 баллов)**
2. Опишите действие устройства, в котором используются материалы класса вещества D. **(2 балла)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 2. Синтез в сверхкритической воде

1. X – Li_2CO_3 *1 балл*
A – $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *1 балл*
B – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ *1 балл*
D – $\text{Li}_{0,95}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$ *2 балла*



2. LiCoO_2 используется в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 3. Превращение минерала в наночастицы

Серый, блестящий минерал при измельчении превращается в черный порошок, устойчивый к действию воды и кислот-неокислителей. Для переработки навеску минерала X массой 5.6 г поместили в стальной реактор объемом 3.0 л, заполненный кислородом при атмосферном давлении и температуре 20 °С и нагрели. После охлаждения реактора до прежней температуры давление в нем составило 58.7 кПа. На стенках сосуда было обнаружено 5.04 г вещества Y.

Газ Z, образовавшийся в реакторе в ходе нагревания минерала X, дает осадок с известковой водой и обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

Для синтеза наночастиц вещества X поступили следующим образом. Вещество Y нагревали в трубчатом реакторе в токе водорода до тех пор, пока его масса не перестала уменьшаться. Затем водород вытеснили угарным газом и продолжали нагревание до тех пор, пока масса порошка не увеличилась в 2.75 раза. Полученный продукт D ввели в реакцию с суспензией серы в толуоле.

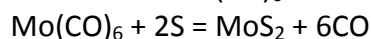
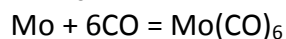
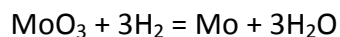
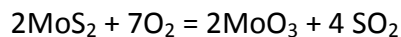
1. Определите неизвестные вещества (подтвердите расчетами), запишите уравнения реакций. **(8 баллов)**
2. Назовите минерал X (тривиальное название). **(0.5 балла)**
3. Какое применение находят наночастицы вещества X? **(0.5 балла)**
4. Какие другие способы получения наночастиц X из минерала X вам известны (не менее двух)? **(1 балл)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 3. Превращение минерала в наночастицы

1. X – MoS₂
Y – MoO₃
Z – SO₂
D – Mo(CO)₆



Каждое вещество и каждое уравнение – по 1 баллу.

2. Минерал MoS₂ – молибденит.
3. Дисульфид молибдена (наночастицы) используют как катализатор (гидродесульфуризация, фотокатализ), а также в виде сухой смазки.
4. Другие способы получения наночастиц MoS₂ – механическое расщепление при помощи скотча, через интеркаляцию лития и обработку водой.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 4. Нитрид кремния

Нитрид кремния можно получить методом химического осаждения из газовой фазы, где реагентами служат силан и аммиак, взятые в стехиометрическом соотношении. В результате такого процесса, протекающего в герметичном сосуде объёмом 1.0 л ($V = \text{const}$) при температуре 800 °С, образуется плёнка из Si_3N_4 .

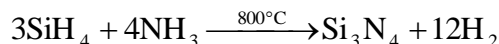
1. Напишите уравнение химической реакции. **(2 балла)**
2. Уменьшится или увеличится давление в сосуде в результате данной реакции? Объясните. **(1 балл)**
3. Определите толщину образовавшейся однородной плёнки, если давление в системе изменилось на 50 Па, а весь продукт сформировался только на специальной подложке площадью 10 см². Плотность нитрида кремния равна 3.44 г/см³. **(7 баллов)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 4. Нитрид кремния

1. Уравнение реакции:



2. Поскольку на 7 моль газообразных реагентов образуется 12 моль газообразных продуктов, давление в сосуде возрастает.

3. Обозначим количество вступившего в реакцию силана x моль. Тогда по уравнению из п.1 количество аммиака равно $\frac{4x}{3}$ моль, количество водорода $4x$ моль, а количество нитрида кремния $\frac{x}{3}$ моль. Поскольку при заданной температуре газообразными веществами являются только силан, аммиак и водород, то полное изменение количества газов составляет

$$\Delta v = 4x - \left(x + \frac{4x}{3} \right) = \frac{5x}{3} \text{ моль.}$$

По уравнению Клапейрона- Менделеева

$$\Delta v = \frac{\Delta p \cdot V}{RT}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{5x}{3} &= \frac{\Delta p \cdot V}{RT} \\ x &= \frac{3 \cdot \Delta p \cdot V}{5RT} \\ x &= \frac{3 \cdot 50 \text{ Па} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{5 \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (800 + 273) \text{ К}} = 3,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \end{aligned}$$

Количество образовавшегося нитрида кремния:

$$v(\text{Si}_3\text{N}_4) = \frac{3,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{3} = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

Масса нитрида кремния:

$$m(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot 140 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

С одной стороны, объём нитрида кремния равен

$$V = Sh$$

С другой стороны, объём нитрида кремния равен

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Следовательно,

$$h = \frac{m}{\rho S}$$

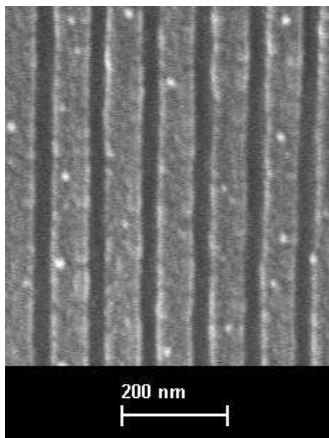
$$h(\text{Si}_3\text{N}_4) = \frac{1,57 \cdot 10^{-4} \text{ г}}{3,44 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 10 \text{ см}^2} \approx 46 \text{ нм}$$



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 5. Нанонити

Одним из методов получения наноматериалов является темплатный синтез, то есть формирование наночастиц в специально подготовленном шаблоне. Примером может служить электрохимическое осаждение нанонитей никеля в порах анодного оксида алюминия – материала с цилиндрическими нанопорами одного диаметра.



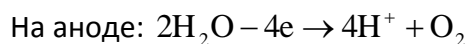
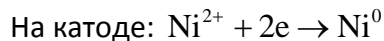
1. Определите массу образовавшегося металлического никеля, если на его восстановление из раствора NiSO_4 потребовалось 25 Кл. Напишите уравнения реакций на катоде и аноде, а также суммарное уравнение реакции. **(4 балла)**
2. Оцените, какому количеству нанонитей это соответствует, если электроосаждение проводили в пористую плёнку площадью 1 см^2 , а диаметр пор равен 40 нм. Плотность пористого оксида 3.2 г/см^3 , плотность сплошного оксида 3.6 г/см^3 . Все нанонити целиком заполняют объём занимаемой поры. **(3 балла)**
3. Рассчитайте длину синтезированных нанонитей. **(2 балла)**
4. Предложите метод извлечения полученных нанонитей из оксидной матрицы. **(1 балл)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 5. Нанонити

1. Уравнения реакций:



Массу образовавшегося никеля можно найти по закону Фарадея:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{58,69 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 25 \text{ Кл}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}} = 7,6 \text{ мг}$$

2. Так как отличие плотностей сплошного и пористого оксидов обусловлено наличием пор, то можно составить следующее уравнение:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{m_{\text{оксида}}}{m_{\text{пористой плёнки}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}} \cdot V_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{пористой плёнки}} \cdot V_{\text{пористой плёнки}}} = \\ &= \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{пористой плёнки}}} \cdot \frac{V_{\text{пористой плёнки}} - V_{\text{пор}}}{V_{\text{пористой плёнки}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{пористой плёнки}}} \cdot \left(1 - \frac{\pi r^2 L n}{S_{\text{пористой плёнки}} L} \right) \\ \Rightarrow n &= \frac{S_{\text{пористой плёнки}}}{\pi r^2} \left(1 - \frac{\rho_{\text{пористой плёнки}}}{\rho_{\text{оксида}}} \right), \end{aligned}$$

где r – радиус пор, L – длина пор (в случае цилиндрических пор она равна толщине оксидной плёнки), n – количество пор, $S_{\text{пористой плёнки}}$ – площадь плёнки.

Таким образом,

$$n = \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2}{3,14 \cdot \left(\frac{40}{2} \cdot 10^{-9} \text{ м} \right)^2} \left(1 - \frac{3200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}{3600 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} \right) \approx 8,8 \cdot 10^9 \text{ нанонитей}$$

3. Массу никеля можно вычислить, зная объём всех пор:

$$m = \rho_{\text{Ni}} V_{\text{пор}},$$

где $V_{\text{пор}}$ – суммарный объём всех нанонитей, равный объёму всех пор (так как нити целиком заполняют объём занимаемой поры), ρ_{Ni} – плотность никеля (8900 кг/м^3).

Объём всех пор можно рассчитать как

$$V_{\text{пор}} = \pi r^2 L n.$$

Следовательно,

$$m = \rho_{Ni} \pi r^2 L n$$

$$L = \frac{m}{\rho_{Ni} \pi r^2 n}$$

$$L = \frac{7,6 \cdot 10^{-6} \text{ кг}}{8900 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{40}{2} \cdot 10^{-9} \text{ м} \right)^2 \cdot 8,8 \cdot 10^9} \approx 77 \text{ мкм}$$

4. Поскольку механически извлечь синтезированные нанонити из оксидной матрицы не представляется возможным, необходимо применить химический метод, а именно растворить оксид алюминия в щёлочи, например, в гидроксиде натрия. Растворять оксидную плёнку в кислоте нельзя, так как при этом растворятся и нанонити.





Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 6. Графеновые мембраны

Известно, что оксид графена, синтезированный методом Хаммерса (окислением графита перманганатом калия в присутствии серной кислоты и нитрата натрия), является перспективным мембранным материалом, поскольку он имеет малую толщину и содержит дефекты в виде пор диаметром в единицы нанометров.

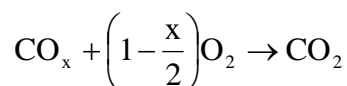
1. Какие ионы (Na^+ или Cl^-) преимущественно будут проникать через такую мембрану, разделяющую водный раствор NaCl и дистиллированную воду? Объясните. **(2 балла)**
2. Можно ли полностью разделить хлорид-анионы и катионы металла с помощью подобной мембраны в случае 0,1 М водных растворов:
 - а) хлорида калия,
 - б) хлорида лития?Ответы обоснуйте. **(2 балла)**
3. Определите формулу оксида графена, полученного методом Хаммерса, если для полного сгорания 145,5 мг синтезированного оксида необходимо 132,7 мл кислорода (условия нормальные). **(6 баллов)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 6. Графеновые мембраны

1. Поскольку диаметр пор (единицы нанометров) превышает размеры обоих ионов, на их разделение будет влиять в основном фиксированный заряд на краях дефектов. Полученный методом Хаммерса оксид графена в водной среде содержит карбоксильные группы, которые находятся в депротонированном состоянии при нейтральных значениях pH. Следовательно, в водном растворе NaCl и дистиллированной воде края дефектов будут заряжены отрицательно, поэтому проникать через них будут преимущественно катионы Na⁺.
2. Полностью разделить катионы и анионы нельзя ни в случае KCl, ни в случае LiCl. Поскольку любой раствор должен быть электрически нейтральным, преимущественное проникновение катионов соли через мембрану приведёт к противотоку ионов H⁺, концентрация которых значительно ниже. Поэтому разделение ионов оказывается ограниченным.
3. Обозначим формулу оксида графена CO_x и запишем уравнение реакции его полного сгорания:



Согласно уравнению реакции, количество сгоревшего оксида графена равно

$$v(\text{CO}_x) = \frac{v(\text{O}_2) \cdot 1}{1 - \frac{x}{2}} = \frac{0,1327 \text{ л}}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = \frac{0,1327}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot 22,4} \text{ моль}$$

В то же время, по условию задачи

$$v(\text{CO}_x) = \frac{m(\text{CO}_x)}{12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 + 16 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot x} = \frac{0,1455}{12 + 16x} \text{ моль}$$

Таким образом,

$$\frac{0,1327}{\left(1 - \frac{x}{2}\right) \cdot 22,4} = \frac{0,1455}{12 + 16x}$$

$$x = 0,444$$

Следовательно, формула оксида CO_{0,444} или C_{2,25}O.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 7. Желтое вещество

Школьник нашел ампулу без этикетки с желтыми кристаллами игольчатой формы. Масса навески составила 3.2 г. В перчаточном боксе в атмосфере азота была взята навеска 1.0 г. Навеска перенесена в пробирку растворена в азотной кислоте (объем 10 мл, концентрация 40 масс.%). Раствор приобрел бурю окраску. При добавлении в пробирку 2 мл четыреххлористого углерода органическая фаза окрашивается в желтый цвет, а водный раствор становится практически бесцветным.

Опытным путем школьником установлено, что при добавлении к оставшейся порции избытка водного раствора сульфида аммония или тиомочевины наблюдается выпадение кристаллов черного цвета массой около 0.4 г, а при добавлении к такому же водному раствору 2 мл 1 М раствора иодида калия формируются желтые кристаллы массой 0.79 г.

Было установлено, что разложение желтого вещества происходит при температуре 690-700 К. При взаимодействии с подкисленным раствором $K[Vi_4]$ выпадает красный осадок. После этих наблюдений школьник вычислил состав желтого вещества.

Известно, что из желтого вещества могут быть получены квантовые точки. Коллоидный раствор квантовых точек в толуоле окрашен в желтый цвет. Квантовые точки люминесцируют под действием УФ-лазера, при этом цвет свечения вещества зависит от размера наночастиц. Так для наночастиц размером 6.5 ± 0.8 нм положение максимума фотолюминесценции составляет 510-520 нм.



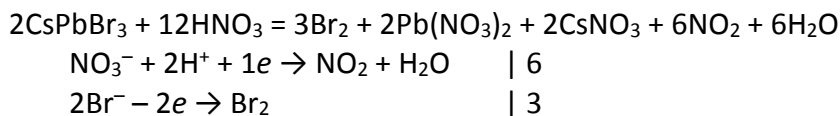
1. Определите состав желтого вещества на основании проведенного химического анализа. Объясните все наблюдаемые явления и напишите уравнения реакций. **(8 баллов)**
2. Оцените величину энергетического перехода для квантовых точек желтого вещества, вызвав ответ в эВ. **(2 балла)**

Всего – 10 баллов



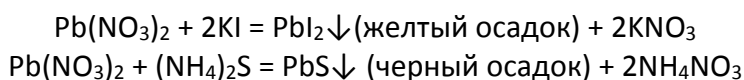
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 7. Желтое вещество

1. Желтый порошок – CsPbBr₃.



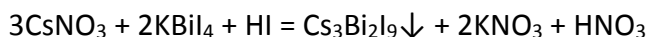
Бурый продукт окисления, окрашивающий органические растворители в желтый или красноватый цвет, – молекулярный бром. Для сравнения, элементарный иод в среде CCl₄ имеет яркий малиновый цвет.

Черный осадок с сульфидом и тиомочевинной может образовывать свинец. Продукт – соединение с низкой растворимостью PbS (0,413 г). Свинец также образует желтые кристаллы иодида свинца при взаимодействии с иодидом калия (0,795 г). Уравнения протекающих реакций можно записать следующим образом:



Таким образом, соединение содержит свинец.

Вещество содержит также третий элемент. Это катион, реагирующий с иодовисмутатом калия K[BiI₄] при подкислении HI по реакции:



Из литературы известно большое число сложных иодидов, которые могут применяться в составе солнечных элементов и светодиодов. Многие из них органо-неорганические, то есть содержат органический катион. Вероятность присутствия органических катионов в составе неизвестного соединения исключает его достаточно высокая температура плавления – выше 500°C.

2. Энергия фотолюминесцентного перехода квантовых точек CsPbBr₃ составляет около 2,4 эВ, что соответствует зеленому свечению частиц. Рассчитать величину энергии в «электрон-вольтах» легко, воспользовавшись онлайн-калькулятором, например, на сайте химического факультета МГУ (<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/cnvcalc.htm>).

To use the following calculator, first select the units for each entry. Then enter a number value in one of the display boxes, and press the **Calculate** button. The corresponding conversions will appear in exponential form in the remaining boxes. The exponential notation: e+08 for 10⁸ and e-11 for 10⁻¹¹, may be used for the initial input, but is not necessary. Note that commas will be eliminated, so when representing a decimal point they must be replaced by ".".



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 8. Золотое безумие

Гальванические методы формирования покрытий знакомы многим по предметам бытовой продукции, однако имеют высокую значимость также в производстве техники и промышленного оборудования, изделий для военных применений. Активное исследование процессов гальванического осаждения металлов началось в XVIII веке с работ Алессандро Вольта и уже в XX веке гальваника сыграла важную роль в технологии обработки металлов.

Как обывателям, нам в большей степени знакомы покрытия из серебра и золота, нанесенные электрохимически на стальные изделия. Такие покрытия предотвращают контакт с организмом токсичных металлов, компонентов сплавов, таких как, например, хром, вызывающих раздражение кожи и слизистых. Золото также интересно как один из химически инертных металлов, что важно, в том числе, для формирования токопроводящих покрытий и нанопокровтий с эффектом поверхностного плазмонного резонанса для оптических сенсоров.



1. Рассчитайте время, необходимое для электрохимического осаждения 10 мг золота на металлическую пластину площадью 1 см², полностью погруженную в 50 мл электролита золота с концентрацией золота Au(III) 5 ммоль/л. Плотность тока постоянна и составляет 25 мА/см². Площадь контакта провода с электродом считайте пренебрежимо малой. В расчете не учитывайте протекание возможных побочных процессов. Молярную массу золота примите равной 197 г/моль. Плотность золота 19.32 г/см³. **(3 балла)**
2. Рассчитайте толщину полученного покрытия. Ответ выразите в нанометрах. **(4 балла)**
3. В интернете для любителей электронных часов предлагается сервис по гальваническому покрытию корпуса часов и стального браслета золотом (например, <https://www.honeydipped.com/products/apple-watch-band-plating>). Предложите свою методику покрытия золотом корпуса часов Apple Watch с размером корпуса 40 мм с указанием условий проведения процесса, используемых веществ, материалов, оборудования. Расчетная толщина покрытия должна составлять 1000 нм. Предполагаем, что поверхность корпуса часов является металлическим алюминием. **(3 балла)**

Внимание! Данная задача должна быть решена теоретически. Гибель дорогостоящих гаджетов в процессе решения авторами задачи не предусмотрена.

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 8. Золотое безумие

1.

$$m = KI\Delta t$$

$$K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{Z} \Rightarrow m = \frac{AI}{FZ} \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{mFZ}{AI} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 96485,33 \cdot 1}{196,97 \cdot (1 \cdot 25 \cdot 10^{-3})} \approx 587,82 \text{ с} \approx 9,8 \text{ мин}$$

2. Теоретическую толщину слоя золота можно найти, используя формулу:

$$m = \rho V = \rho S d,$$

отсюда:

$$d = \frac{m}{\rho S} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{19,32 \text{ г/см}^3 \cdot 1 \text{ см}^2} \approx 0,5176 \cdot 10^{-3} \text{ см} = 5,176 \text{ мкм} = 5176 \text{ нм}$$

Рассчитав теоретическую толщину слоя золота, логично задаться вопросом: а хватит ли золота, присутствующего в электролите, для формирования такого покрытия? В этом можно убедиться, сделав простой расчет:

$$\nu_1 = \frac{m}{M} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{197 \cdot 10^{-3}} \approx 0,051 \text{ моль}$$

$$\nu_2 = CV = 5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0,1 \text{ моль}$$

Значит, золото в электролите будет израсходовано не полностью.

3. Часы Apple Watch водонепроницаемы, однако это не означает, что они не могут повредиться при гальванической обработке. Часы необходимо выключить. Части корпуса, которые могут быть повреждены, необходимо покрыть изолятором (лак, наносимый кисточкой или распыляемый аэрозольно, наклейка из плотной ламинированной или вощеной бумаги).

Площадь корпуса часов может быть оценена из геометрических размеров, доступных на сайте производителя. Из площади должен быть вычтен размер экрана, пульсометра, иных частей, изолированных автором методики от электролита. Площадь поверхности составит около 0,2 см².

Расчет массы золота, осажденного на поверхность часов, и времени осаждения производится по тем же формулам, что и в пп. 1, 2.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 9. Древнерусские пигменты

Среди множества пигментов, применявшихся древнерусскими мастерами, были минеральные красители разных цветов. Найденный в деревне в Ярославской области черепок глиняного горшочка был изрядно потерт, однако рисунок на его поверхности сохранился. Черепок был окрашен самыми популярными на Руси цветами: красным, зеленым и белым.

Чтобы не возить находку на экспертизу в город, дети, нашедшие его, решили самостоятельно провести химическую экспертизу красок с применением доступных бытовых реагентов, доступных в аптеках, продуктовых и бытовых магазинах.

Эксперимент показал, что при нагревании белая и красная краска превращаются в желтый порошок, а зеленая плавится и после образует черный твердый осадок.

1. Предположите состав минеральных пигментов, которыми может быть сделан рисунок на поверхности черепка. **(3 балла)**
2. Опишите химические превращения, происходящие с красками при нагревании, записав соответствующие химические реакции. **(5 баллов)**
3. Назовите три современных аналитических метода, применяемых для анализа структурного и элементного состава пленок, которыми состав пигментом на черепке мог бы быть изучен неdestructивно (без необходимости отделения краски от поверхности черепка). **(2 балла)**

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 9. Древнерусские пигменты

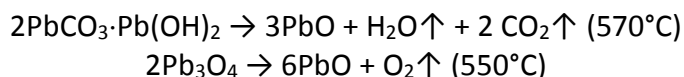
1. Белый: свинцовые белила – основной карбонат свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Красный: свинцовый сурик – ортоплюмбат свинца Pb_3O_4 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$). Другой красный краситель, используемый в древности – киноварь, сульфид ртути HgS .

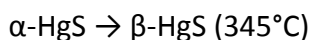
Зеленый: ярь-медянка – основной ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Другой зеленый краситель – малахит, основной карбонат меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

2. Если краски не обугливаются и не сгорают при нагревании, то пигменты – неорганические.

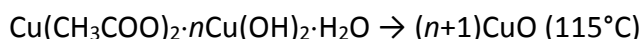
При нагревании свинцовых красителей до температур выше 570°C образуют красный PbO (глет), выше 625°C – образуется желтый PbO (массикот).



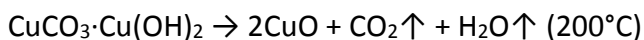
При нагревании киновари происходит потемнение пигмента, связанное с фазовым переходом при температуре 345°C , однако желтый продукт не образуется.



Зеленый – ярь-медянка (основной ацетат меди) может быть различной основности и иметь цвет от темно-зеленого и голубого до ярко-зеленого. Плавится выше 115°C .



Малахит разлагается при температуре 200°C с образованием черного продукта по реакции:

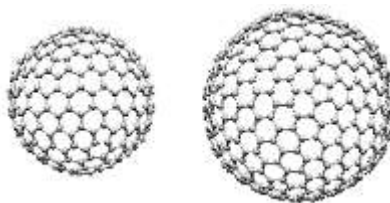


3. Для неструктивного анализа фазового и элементного состава красок на практике используют следующие методы:

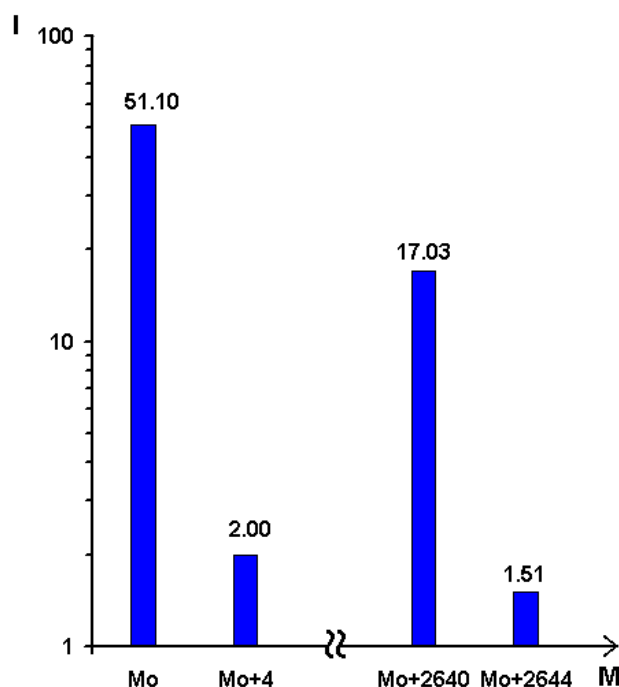
- рентгенофлуоресцентный и рентгеноспектральный микроанализ позволяют определить элементный состав пигментов,
- рентгенофазовый анализ позволяет точно описать фазовый состав пигментов.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Задача 10. Синтез двух фуллеренов



В некотором реакторе при температуре 900 °С в атмосфере инертного газа был проведен синтез смеси двух фуллеренов C_{n_1} и C_{n_2} . Помимо них, полученная смесь продуктов содержит еще два продукта: A_1 и A_2 . Навеска такой смеси сгорает без остатка с образованием двух газов X и Y , при этом $D_Y(X) = 11$. Упрощенный масс-спектр полученной смеси приведен на рисунке.



1. Расшифруйте X и Y . (1 балл)
2. Опишите структуру A_1 и A_2 . Как называется такой тип соединений? Приведите еще несколько примеров соединений такого же типа. (2 балла)
3. На основании данных масс-спектра:
 - 3.1. Оцените значения n_1 и n_2 . (4 балла)
 - 3.2. Найдите парциальное давление инертного газа в реакторе (в атм). (3 балла)

По пп. 3.1 – 3.2 перечислите сделанные вами допущения.

Длину связи С–С в обоих фуллеренах примите постоянной и равной 0.142 нм.

Всего – 10 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 10. Синтез двух фуллеренов

1. При сгорании фуллеренов образуется CO_2 , следовательно, он является одним из двух газов смеси. Тогда молярная масса второго газа будет в 11 раз либо больше, либо меньше молярной массы CO_2 (44 г/моль), и составит 4 либо 484 г/моль. Первому варианту соответствует инертный газ гелий, который является инертным газом, использовавшимся при синтезе фуллеренов.
2. Тогда в масс спектре мы видим пики, отвечающие молекулам двух фуллеренов C_{n1} и C_{n2} , а также их соединениям включения с гелием, $\text{He}@\text{C}_{n1}$ и $\text{He}@\text{C}_{n2}$ в которых атом гелия находится во внутренней полости фуллеренов.

Пример таких соединений включения: газовые гидраты (например, гидрат метана $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$), клатраты мочевины (например, гидропирит $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$), интеркаляты графита (например, KC_8) и фуллерита (например, фуллерид Cs_3C_{60}).

3. Запишем уравнение Менделеева-Клайперона для условий образования молекул произвольного фуллерена C_n :

$$pV = \nu RT,$$

здесь:

$p = p_{\text{He}}$ – давление в условиях синтеза, равное парциальному давлению гелия,
 $V = (N_F + N_{\text{He}}) \cdot V_F$ – суммарный объем полостей всех синтезированных молекул фуллерена C_n ,
 $V_F = 4/3\pi r^3$ – объем одной молекулы фуллерена C_n (приближенно считаем, что молекула фуллерена имеет близкую к сферическую форму, поэтому будем полагать, что внутренний объем полости равен объему этой сферы),
 N_F – число молекул фуллерена C_n без атомов гелия внутри,
 N_{He} – число молекул $\text{He}@\text{C}_n$ (фуллерена с атомами гелия внутри),
 $\nu = N_{\text{He}}/N_A$ – количество моль гелия, заключенное в объеме фуллеренов C_n .

То есть,

$$p_{\text{He}}(N_F + N_{\text{He}}) \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{N_{\text{He}}}{N_A} RT. \quad (1)$$

Выведем уравнение, связывающее радиус этого фуллерена C_n с его молярной массой. Для этого рассмотрим площадь поверхности фуллереновой молекулы.

С одной стороны, площадь поверхности сферического фуллерена составляет,

$$S_F = 4\pi r^2.$$

С другой стороны, поверхность фуллерена C_n можно рассматривать как совокупность двенадцати правильных пятиугольников и $(0,5n - 10)$ правильных шестиугольников. Приближенно считая площадь пятиугольников равной площади шестиугольников, составляющей

$$1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2 \text{ нм}^2,$$

и, приравнивая друг к другу два способа вычисления площади поверхности, получаем:

$$4\pi r^2 = 1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5n + 2),$$

где $n = M/12$.

Тогда:

$$r = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5M/12+2)}{4\pi}}. \quad (2)$$

Теперь запишем уравнение (1) отдельно для каждого из двух фуллеренов C_{n1} и C_{n2} и, чтобы избавиться от давления, поделим полученные выражения друг на друга:

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{N_{He1}(N_{F2}+N_{He2})}{N_{He2}(N_{F1}+N_{He1})}.$$

Полагая, что интенсивности пиков I в масс-спектре прямо пропорциональны числу соответствующих частиц N :

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{N_{He1}(N_{F2}+N_{He2})}{N_{He2}(N_{F1}+N_{He1})} = \frac{I_{He1}(I_{F2}+I_{He2})}{I_{He2}(I_{F1}+I_{He1})},$$

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{2(17,03 + 1,51)}{1,51(51,1 + 2)} = 0,4625$$

В то же время, как следствие из (2), получаем:

$$\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{\sqrt{(0,5 M_0/12 + 2)^3}}{\sqrt{(0,5(M_0/12 + 2640/12) + 2)^3}}$$

$$\frac{0,5 M_0/12 + 2}{0,5(M_0/12 + 2640/12) + 2} = \sqrt[3]{0,4625^2} = 0,5981$$

$$0,5 M_0/12 + 2 = 0,29905 (M_0 + 2640)/12 + 1,1962$$

$$M_0 = \frac{0,29905 \cdot 2640/12 + 1,1962 \cdot 12 - 2}{(0,5 - 0,29905)/12} = 3880.$$

Следовательно,

$$n_1 = 3880/12 \approx \underline{324},$$

$$n_2 = (3880 + 2640)/12 = 6520/12 \approx \underline{544}.$$

Теперь, зная n_1 и n_2 , рассчитаем радиусы фуллеренов C_{n1} и C_{n2} :

$$r_1 = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5 \cdot 324 + 2)}{4\pi}} = 0,83 \text{ нм},$$

$$r_2 = \sqrt{\frac{1,5\sqrt{3} \cdot 0,142^2(0,5 \cdot 544 + 2)}{4\pi}} = 1,07 \text{ нм}.$$

Тогда парциальное давление инертного газа в реакторе составляет

$$P_{\text{He}} = \frac{3N_{\text{He}}RT}{4N_a\pi r^3(N_F + N_{\text{He}})}$$

$$P_{\text{He}} = \frac{3I_{\text{He}}RT}{4N_a\pi r^3(I_F + I_{\text{He}})}$$

$$P_{\text{He}} = \frac{3 \cdot 2 \cdot 8,314 \cdot 1173}{4 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 3,14 \cdot (0,83 \cdot 10^{-9})^3 (51,1 + 2) \cdot 101325} \approx 2,5 \text{ атм}$$

Ответ:

- примерные химические формулы фуллеренов – C_{324} и C_{544} ,
- синтез проводился при парциальном давлении гелия, равном **2,5 атм.**