

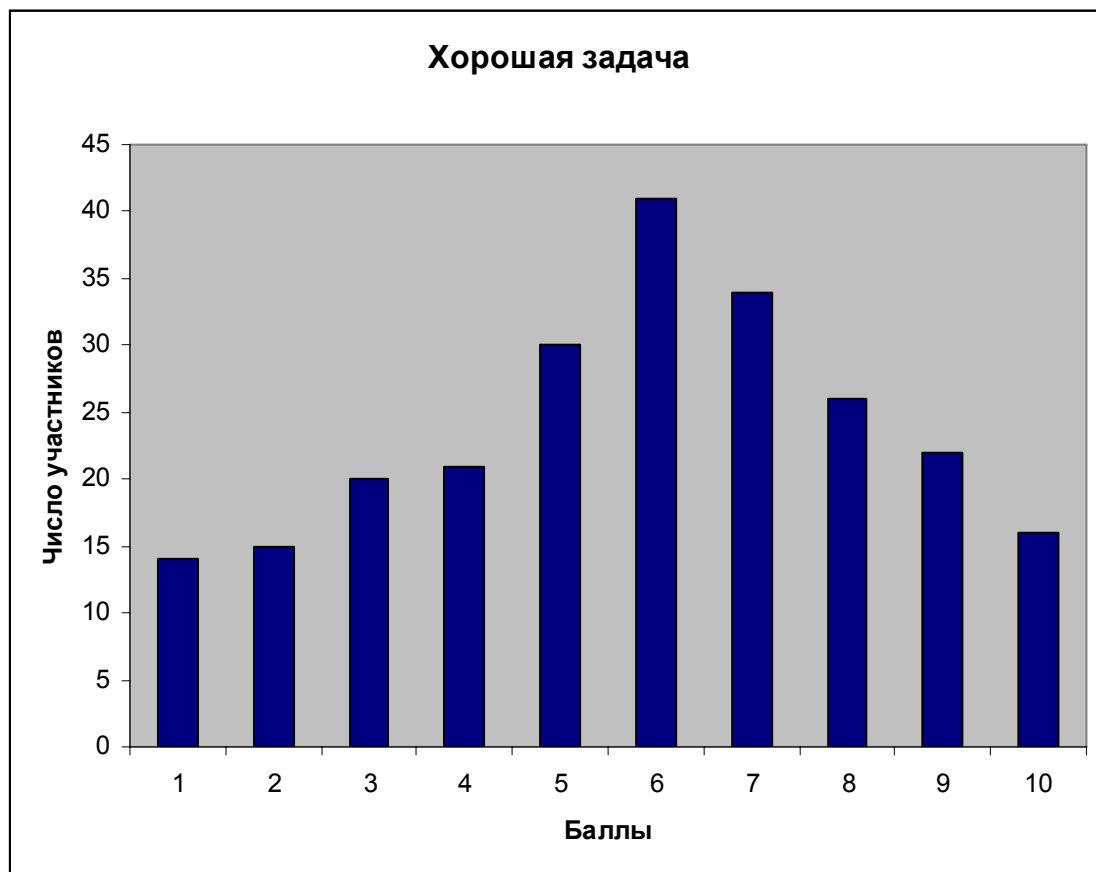
## Задачи на Международных химических олимпиадах

Международная химическая олимпиада школьников – это вершина мировой системы химических олимпиад, соревнование высшего уровня, в котором участвуют все лучшие юные химики мира. Однако, как ни странно, многие задачи, которые предлагаются на таких олимпиадах, уступают по сложности задачам национальных олимпиад и оказываются вполне доступными для обычных школьников.

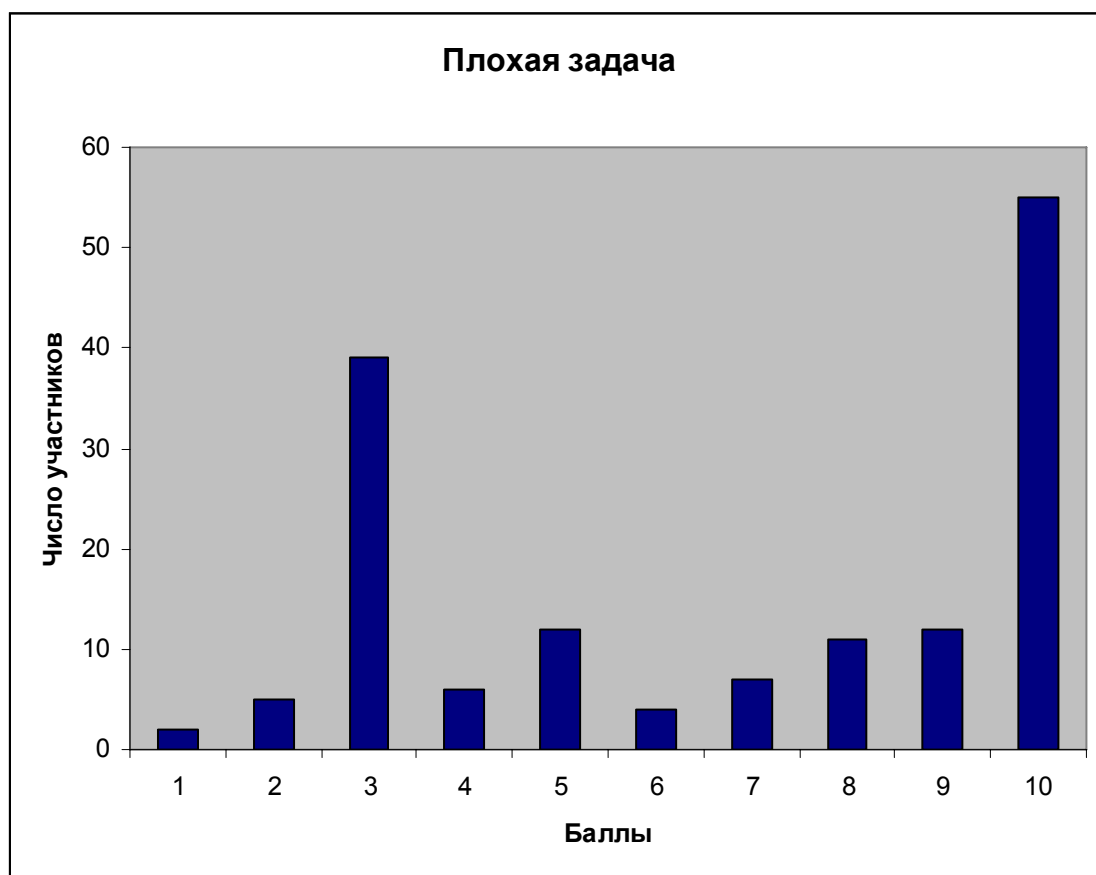
У задач Международной олимпиады, независимо от того, в какой стране она проводится, есть много общих черт. Во-первых, эти задачи – довольно длинные, так как включают вопросы самых разных уровней – от тривиальных до изощренных. Структура задач обычно напоминает «дерево», где основная идея играет роль ствола, а вопросы напоминают ветки, которые держатся на этом стволе.

Во-вторых, задачи должны быть, по возможности, междисциплинарными: например, часть вопросов может быть по неорганической химии, другая – по физической, третья требует элементарных знаний из органической химии. Всегда бывает интересно, когда на одну и ту же проблему удастся взглянуть с разных сторон: скажем, кроме структурных превращений рассмотреть энергетические или временные аспекты реакции. (Не случайно в большинстве современных статей число авторов не меньше четырех – каждый отвечает за свой аспект рассматриваемой научной проблемы).

О том, хорошо составлена задача или нет, можно узнать, изучив распределение баллов за нее. В хороших задачах распределение имеет так называемую «гауссову» форму – оно похоже на симметричный холм:



Обычно в таких задачах трудности начинаются только с середины, до которой могут добраться почти все участники. Мало тех, кто не решил ничего, и совсем немного тех, кто, напротив, решил всю задачу. В плохих задачах распределение по баллам обычно имеет «двугорбый» характер – в нем присутствуют два максимума: большинство людей или не решают почти ничего, или, угадав идею задачи, решают все.



Опытные авторы задач обычно заранее представляют, насколько «решаемым» будет тот или иной вопрос, поэтому такие «двугорбые» задачи встречаются довольно редко.

В качестве примера хорошей междисциплинарной задачи рассмотрим задачу теоретического тура с Международной химической олимпиады 2005 года (Тайвань). Курсивом дан комментарий к тексту задачи.

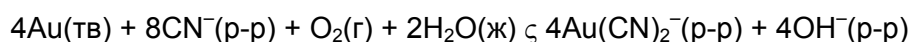
### **Задача. Золотая столица Азии**

*Первая часть задачи посвящена реакциям растворения золота и образованию комплексов, где золото играет роль центрального атома. Она имеет, в основном, «утешительный» характер, за исключением чуть более сложного вопроса А-5.*

#### **А**

Город Чиуфен на северо-востоке Тайваня называют Золотой столицей Азии: в древности там находилось крупнейшее месторождение золота. Извлечение золота из руды основано на его

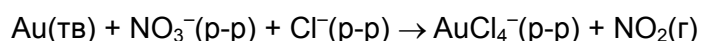
взаимодействии с растворами цианидов в присутствии воздуха:



А-1. Изобразите структурную формулу иона  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  с указанием пространственного расположения всех атомов.

А-2. Какая масса (в граммах) KCN необходима для полного извлечения 20 г золота из руды?

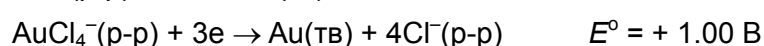
Царская водка представляет собой смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 по объему. Она была изобретена алхимиками для растворения золота. Этот процесс является окислительно-восстановительной реакцией, которую можно выразить следующей упрощенной схемой:



А-3. Запишите уравнения полуреакций окисления и восстановления для этого процесса. На основании этих полуреакций составьте полное уравнение процесса растворения золота в царской водке.

А-4. Какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем в этой реакции?

Золото растворяется в царской водке из-за образования комплексного иона  $\text{AuCl}_4^-$ .



Из этих двух окислительно-восстановительных пар можно составить гальванический элемент.

А-5. Рассчитайте константу равновесия  $K$  для образования иона  $\text{AuCl}_4^-$  при  $25^\circ\text{C}$ :

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}$$

А-6. HCl является источником ионов  $\text{Cl}^-$ . В чем заключается роль  $\text{Cl}^-$  в приведенной выше реакции?

- (а) окислитель
- (б) восстановитель
- (в) лиганд
- (г) катализатор

**В**

*Вторая часть задачи – более сложная и интересная, в ней рассматриваются получение и структура наночастиц золота. Последние – очень перспективный объект для исследований. Во-первых, их свойства сильно отличаются от свойств объемных образцов металла: так, если обычное золото является диамагнетиком, то есть совсем не проявляет магнитных свойств, то наночастицы золота ведут себя как ферромагнитные частицы. Во-вторых, оказалось, что наночастицы золота можно использовать для диагностики рака, так как они во много раз легче связываются с больными клетками, чем со здоровыми. Связанные наночастицы хорошо рассеивают и поглощают свет, поэтому место локализации опухолевых клеток легко увидеть с помощью обычного микроскопа.*

Получение и исследование наночастиц золота в настоящее время является актуальной задачей. Метод Брюста-Шифрина позволяет легко получить термически стабильные и устойчивые на воздухе наночастицы золота с небольшим разбросом по размерам и контролируемым диаметром в интервале от 1.5 до 5.2 нм. Методика их получения сводится к следующему. Водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  смешивают с раствором бромида тетра-н-октиламмония в толуоле. Полученную смесь обрабатывают додекантиолом, а затем прибавляют избыток  $\text{NaBH}_4$ . Об образовании наночастиц золота свидетельствует мгновенное отчетливое потемнение толуольной фазы смеси. Примерно через 24 часа толуол удаляют на роторном испарителе, а полученный твердый продукт промывают на фильтре этанолом и гексаном для удаления избытка тиола. Полученные наночастицы золота могут быть многократно выделены и повторно переведены в раствор с помощью органических растворителей без необратимой агрегации или разрушения.

В-1. Является ли описанный способ получения наночастиц золота диспергированием или агрегацией?

В-2. Для межфазного переноса также может использоваться бромид триметил-н-октил-аммония. Он переносит  $\text{AuCl}_4^-$  из водной фазы в органическую. Какое свойство бромида триметил-н-октиламмония обуславливает его использование для межфазного переноса?

- (а) один конец частицы заряжен положительно, а другой – отрицательно.
- (б) один конец частицы является гидрофильным, а второй – гидрофобным.
- (в) один конец частицы проявляет кислотные свойства, а второй – основные.

В-3. В чем заключается роль  $\text{NaBH}_4$  в описанном выше синтезе?

- (а) восстановитель
- (б) окислитель
- (в) необходим для нейтрализации
- (г) комплексообразователь

В-4. Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Радиус атома Au составляет 0.144 нм. Выберите один из вариантов ответа:

- (а)  $10^2$
- (б)  $10^3$
- (в)  $10^4$
- (г)  $10^5$

В-5. Оцените, какая доля (в %) атомов золота находится на поверхности наночастицы Au из пункта В-4. Выберите один из вариантов ответа:

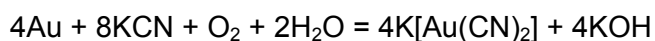
- (а) 20-30%
- (б) 40-50%
- (в) 60-70%
- (г) 80-90%

### РЕШЕНИЕ

А-1. Комплексный ион  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  имеет линейную структуру:



А-2. Запишем уравнение реакции:

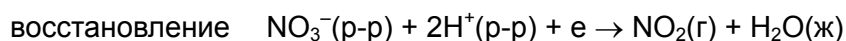
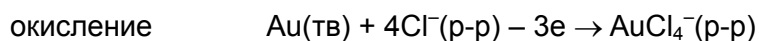


$$\nu(\text{Au}) = 20 / 197 = 0.10 \text{ моль};$$

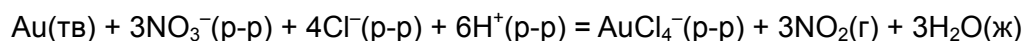
$$\nu(\text{KCN}) = 8/4 \cdot \nu(\text{Au}) = 0.20 \text{ моль};$$

$$m(\text{KCN}) = 0.20 \cdot 65 = 13 \text{ г}$$

А-3. Уравнения полуреакций:

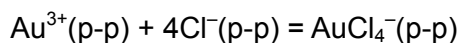


Суммарное ионное уравнение:



А-4. Окислитель –  $\text{HNO}_3$ , восстановитель – Au.

А-5. Для реакции



стандартная эдс равна разности соответствующих электродных потенциалов:

$$E^\circ = 1.50 - 1.00 = 0.50 \text{ В}$$

Связь между эдс и константой равновесия  $K$  находится через стандартную энергию Гиббса

реакции:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -RT \ln K,$$

где  $n$  – число электронов (в данной реакции – 3),  $F = 96500$  Кл/моль – постоянная Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Константа равновесия равна:

$$K = e^{(nFE/RT)} = e^{(3 \cdot 96500 \cdot 0.50 / (8.314 \cdot 298))} = 2.35 \cdot 10^{25}$$

А-6. Ион  $\text{Cl}^-$  – лиганд в комплексном ионе  $\text{AuCl}_4^-$ . Правильный ответ – (в).

Для ответа на следующие три вопроса рассмотрим метод синтеза наночастиц поподробнее. В толуольном растворе бромид тетра-*n*-октиламмония  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$  образует «нанореактор» – коллоидную частицу (обращенную мицеллу). В таких частицах растворяется золотохлористоводородная кислота, и внутри них происходит восстановление золота до атомарного состояния, одновременно происходит агрегация атомов золота до наночастиц. Молекулы додекантиола  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  образуют ковалентные связи с наночастицами, а углеводородные цепи, направленные от поверхности наночастиц, предохраняют эти частицы от дальнейшего укрупнения.

В-1. Диспергирование – это получение мелких частиц из крупных, агрегация – противоположный процесс. В данном случае наночастицы образуются из отдельных атомов золота, значит мы имеем дело с агрегацией.

В-2. Для переноса иона  $\text{AuCl}_4^-$  из водной фазы в органическую необходимо использовать частицы, один конец которых гидрофильный, а другой – гидрофобный. Правильный ответ – (б).

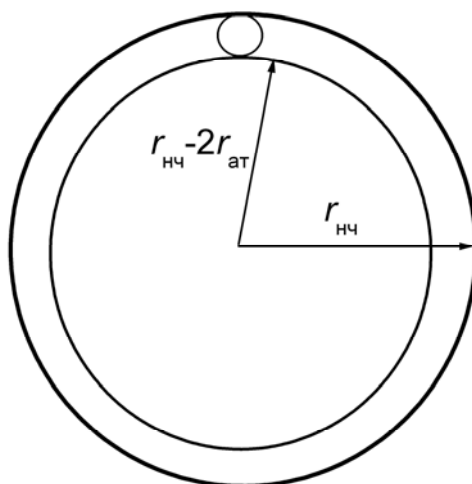
В-3.  $\text{NaBH}_4$  – типичный восстановитель. Эту роль он выполняет и в данном процессе, восстанавливая золото:  $\text{Au}^{+3} \rightarrow \text{Au}^0$ . Правильный ответ – (а).

В-4. Предлагается дать оценку числа атомов по порядку величины. В таком грубом приближении свободным объемом между атомами в наночастице можно пренебречь, тогда число атомов равно отношению объема наночастицы к объему атома. По условию, предполагается, что обе частицы имеют форму шара:

$$N = V_{\text{нч}} / V_{\text{ат}} = 4/3 \pi r_{\text{нч}}^3 / 4/3 \pi r_{\text{ат}}^3 = (r_{\text{нч}} / r_{\text{ат}})^3 = (1.5 / 0.144)^3 \sim 10^3$$

Правильный ответ – (б). Интересно, что даже если бы предположили, что атомы имеют форму куба, ответ по порядку величины не изменился бы.

В-5. Для оценки доли атомов в поверхностном слое найдем объем поверхностного слоя  $V_{\text{пов}}$  и разделим его на объем наночастицы  $V_{\text{нч}}$ .



$$V_{\text{пов}} / V_{\text{нч}} = (4/3\pi r_{\text{нч}}^3 - 4/3\pi(r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3) / 4/3\pi r_{\text{нч}}^3 = (r_{\text{нч}}^3 - (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3) / r_{\text{нч}}^3 =$$

$$= (1.5^3 - (1.5 - 2 \cdot 0.144)^3) / 1.5^3 = 0.47 = 47\%$$

Правильный ответ – (б).

Мы видим, что в данной задаче объединены многие аспекты химии золота и его соединений: комплексообразование, окислительно-восстановительные равновесия, гальванические элементы, наночастицы. Рассмотрены даже вопросы упаковки атомов и использованы также элементы стереометрии. У этой задачи оказался единственный минус – ее полностью решило больше половины участников. В ней не оказалось ни одного «дискриминирующего» вопроса, позволяющего выявить наиболее одаренных химиков. Отчасти это связано с тем, что многие вопросы представлены в виде тестов, а тесты – очень слабый способ оценки интеллектуальных способностей человека.

Для самостоятельной работы предлагаем задачу из тренировочного комплекта Международной олимпиады 2007 года (автор – профессор М.В.Коробов). Она также посвящена наночастицам.

### Задача. Наночастицы и нанофазы

В последние годы значительные усилия прилагаются для развития химии наноматериалов. Кто не слышал об углеродных нанотрубках? Они могут стать деталями будущих наноэлектронных приборов. Одностенные нанотрубки можно представить себе как слой графита, свернутый в цилиндр диаметром около 1.5 нм. Когда образец имеет размеры порядка нанометра и меньше, на многие его свойства начинают оказывать влияние *размер и форма*.

Давление насыщенного пара,  $p$ , над конденсированной фазой (жидкостью или твердым

веществом) определяется из условия равенства энергий Гиббса:

$$G_{\text{конд}} = G_{\text{пар}} = G_{\text{пар}}^0 + RT \ln p \quad (1)$$

$G_{\text{конд}}$  – энергия Гиббса моля жидкости или твердого вещества,  $G_{\text{пар}}$  – энергия Гиббса моля пара,  $G_{\text{пар}}^0$  – стандартная энергия моля пара при давлении  $p = 1$  бар.

Давление насыщенного пара над маленьким сферическим образцом конденсированной фазы выше, чем над *макрофазой*. Это происходит потому, что вещество **внутри** сферы находится под избыточным давлением, вызванным поверхностным натяжением:

$$\Delta P_{\text{внутр}} = 2\sigma / r$$

$r$  – радиус сферы,  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе конденсированная фаза – пар. Из-за повышенного давления энергия вещества внутри сферы,  $G_{\text{конд}}(\text{сф.})$ , выше, чем у вещества в макрофазе на величину  $\Delta P_{\text{внутр}} V$ :

$$G_{\text{конд}}^* = G_{\text{конд}} + \Delta P_{\text{внутр}} V = G_{\text{конд}} + 2\sigma V/r \quad (2),$$

$V$  – мольный объем жидкости или твердого вещества.

1) Давление насыщенного пара воды при  $T = 298$  К составляет  $3.15 \cdot 10^{-2}$  бар. Поверхностное натяжение на границе жидкость-газ для воды равно  $0.072$  Дж/м<sup>2</sup>. Рассчитайте давление над сферической каплей воды радиусом  $1$  мкм,  $1$  нм. Каков минимальный радиус «макрофазы» воды (давление должно отличаться от насыщенного не более, чем на 1%)? Сколько молекул воды содержится в капле такого образца?

2) Капля ртути оказалась внутри одностенной углеродной нанотрубки. Каково минимальное давление пара в трубке?  $T = 400$  К, давление насыщенного пара ртути  $p(\text{Hg}) = 1.38 \cdot 10^{-3}$  бар, плотность ртути  $\rho = 13.5$  г/см<sup>3</sup>, поверхностное натяжение ртути  $\sigma = 0.484$  Дж/м<sup>2</sup>.

3) Температура кипения бензола при атмосферном давлении  $T_{\text{кип}} = 353.3$  К. Зависимость давления насыщенного пара бензола от температуры вблизи точки кипения описывается формулой

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \text{const}$$

где  $\Delta H_{\text{исп}} = 30720$  Дж/моль – энтальпия испарения. Оцените температуру кипения ( $T^*$ ) диспергированного жидкого бензола, состоящего из капель радиусом  $r = 5$  нм. Атмосферное давление –  $1$  бар, поверхностное натяжение бензола  $0.029$  Дж/м<sup>2</sup>, плотность  $0.890$  г/см<sup>3</sup>.

4) Многие термодинамические свойства будут различаться для макро- и нанофаз одного и того же вещества А. Какие из перечисленных ниже термодинамических констант уменьшатся при переходе от макрофазы к нанофазе?

1) Растворимость А в любом растворителе;



- 2) температура кипения при постоянном внешнем давлении;
- 3) давление пара над твердым веществом А;
- 4) константа равновесия химической реакции, если А – реагент;
- 5) константа равновесия химической реакции, если А – продукт.

Решение будет опубликовано на сайте Олимпиады [www.icho39.chem.msu.ru](http://www.icho39.chem.msu.ru) 31 мая 2007 года.

В.Еремин,  
профессор Химического факультета МГУ