

Превращения нанотрубок (9 баллов)

Материал на основе нанотрубок неизвестного бинарного вещества **А** при нагревании в вакууме претерпевает незначительное уменьшение массы. При дальнейшем нагревании на воздухе их масса увеличивается на 3,64% (вещество **Б**). При растворении **Б** в серной кислоте раствор окрашивается в оранжевый цвет (вещество **В**). Если в полученный раствор добавить иодид калия и довести до кипения, то раствор приобретет зеленый цвет (вещество **Г**). После добавления к раствору **Г** цинка раствор становится фиолетовым (вещество **Е**). Сливанием растворов **В** и **Е** можно получить раствор **Г** или раствор **Ж** синего цвета.

а) Определите неизвестные вещества **А – Ж**, напишите уравнения реакций. **(8 баллов)**

б) С чем может быть связано незначительное уменьшение массы вещества **А** при нагревании в вакууме? **(1 балл)**

Многослойные наночастицы (7 баллов)

Интересным примером нанообъектов являются наночастицы, содержащие несколько слоев разных веществ. Свойства таких наночастиц сильно зависят как от состава частицы, так и от толщины и порядка следования слоев. Поэтому для обозначения состава таких наночастиц необходимо указывать последовательность веществ, ее образующих. Например, состав частицы, изображенной справа, можно записать так: (Pd)Fe).



1. Какие преимущества может дать использование многослойных частиц по сравнению с однослойными? Приведите два примера. **(2 балла)**
2. Предложите способ синтеза наночастиц состава (Cu)Ag)Au). Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения. **(3 балла)**
3. Зависит ли радиус многослойной шарообразной наночастицы, содержащей заданные массы металлов, от порядка нанесения слоев? Аргументируйте свой ответ. **(2 балла)**

Винни-Пух шпионит (9 баллов)

Побывав на экскурсии в одной из американских фирм, занимающихся нанотехнологиями, Винни-Пух обнаружил в своем кармане случайно попавшие туда две таблетки черного цвета.

В кармане Пуха вместе с таблетками оказалась бумажка, большая часть текста которой была испорчена. На ней удалось прочитать следующее

Samples of mes *ок*
Composition of inter *in 1 and 2 is 1 : 1 (moles)*

Мудрая Сова решила исследовать таблетки доступными ей способами. Каждую таблетку она взвесила, а затем сожгла. Твердые остатки от сжигания (порошки **A**) представляли собой серые тугоплавкие порошки. При выдерживании горячих порошков **A** в атмосфере водорода они теряют в массе (в таблице полученные при этом порошки обозначены буквой **B**). Обработка порошков **B** азотной кислотой приводит к дальнейшему уменьшению их массы с образованием темного остатка **B**. Порошок **B** можно перевести в раствор, поместив его в соляную кислоту при одновременном пропускании хлора. Действие аммиака на полученный раствор приводит к образованию желтого кристаллического осадка **Г** (массой 1110 мг для первого образца и 1221 мг для второго), который при нагревании разлагается с образованием серого порошка той же массы, что и исходный порошок **B**.

В лабораторном журнале Сова нами обнаружена таблица с результатами:

Номер образца	Исходная масса, мг	Масса остатка A после сжигания, мг	Масса порошка B , полученного после выдерживания остатка в атмосфере H_2 , мг	Масса остатка B , полученного обработкой порошка B азотной кислотой, мг
1	4005	1045	1005	487,5
2	5071	1177	1111	536,3

- а) Что представляют собой образцы 1 и 2? Какой они имеют качественный и количественный состав? (4 балла)
- б) Напишите уравнения всех упомянутых реакций. (3 балла)
- в) Расшифруйте утраченную часть надписи на этикетке. (1 балл)
- г) Какое применение находят эти материалы? (1 балл)

Шаровая молния (10 баллов)



Шаровая молния, крайне редко встречающееся явление природы, представляющее собой светящееся грушевидное тело диаметром до 20 см и существующее не более нескольких минут. Так как экспериментальная проверка существующих теорий формирования шаровой молнии затруднена, неудивительно, что количество теоретических моделей, которые с разной степенью успеха описывают данное явление, довольно велико.

Одна из наиболее реалистичных концепций генезиса фаербола стала плодом случайного прохождения 23 июля 2012 года во время сильной грозы на Тибетском плато шаровой молнии перед двумя бесщелевыми спектрометрами. Было предложено следующее объяснение полученных экспериментальных данных: за формирование шаровой молнии преимущественно ответственно горение на воздухе наночастиц веществ **X**, **Y** и **Z**, содержащих 100, 63,7 и 70,0% элемента **A** по массе, соответственно. Общим для всех трех веществ продуктом горения является соединение **B**, содержащее 46,7% элемента **A** по массе.

1. Установите все возможные варианты веществ **Y**, **Z** и **B**, если они являются бинарными соединениями. **(4.5 балла)**
2. Предложите механизм формирования в природе облака, состоящего из наночастиц **X**, **Y** и **Z**, как основы будущей шаровой молнии. При этом учтите, что температура канала обычной молнии весьма высока, выше 10000°C (почти в два раза выше, чем на поверхности Солнца). **(2.5 балла)**
3. В рамках рассматриваемой теории напишите уравнения реакций, протекающих в действующей шаровой молнии. **(1.5 балла)**
4. Как Вы считаете, исходя из ответа на предыдущие вопросы, несет ли шаровая молния потенциальную опасность для здоровья человека:
 - а) в ходе непосредственного механического контакта;
 - б) при ингаляции наночастиц веществ **X**, **Y** и **Z**, которые в силу своих размеров могут проникать в легкие вплоть до альвеол?**(1.5 балла)**

КриптоБонд (10 баллов)

Джеймса Бонда замучили отчёты о проведённых операциях. Даже если он просто смотрел в окно номера, от него требовали отчёт об увиденном в трёх экземплярах. На рыбалке требовалось вести систематический учёт проплывающих аквалангистов, крадущихся через лес грибников и прочих отдыхающих.

Однажды его терпение лопнуло и он решил прислать такой отчёт, который начальство прочитать не сможет, но в то же время исчерпывающе полный и подробный. Для этого он купил меднёную заготовку для электроплат, графит, медный купорос, ряд других реактивов и принялся за работу.

Сначала он сделал чернила, для чего растолок графит, залил его смесью серной и азотной кислот и выдержал 2 часа при несильном нагревании. Затем ополоснул порошок водой, высушил и обжёг паяльной лампой. Полученный материал снова обработал азотной кислотой, а затем добавил избыток аммиака. Образовавшийся раствор профильтровал и использовал как чернила.

К заготовке печатных плат форматом А4 Бонд припаял провод и протёр поверхность платы раствором перекиси водорода в аммиаке. На чистой поверхности он струйным принтером напечатал текст из своих чернил, дал ему высохнуть, обработал парами гидразина при нагревании, а потом погрузил плату в раствор медного купороса и пропускал ток силой 281.8 А в течение минуты. Затем промыл плату водой и напечатал следующую страницу отчёта. Снова провёл электролиз и напечатал третью, четвертую и далее страницы. Напоследок, после окончания печати Бонд пропускал ток ещё три часа. На полученной пластине фломастером написал ОТЧЁТ и расписался.

Начальство, небезызвестный М, вначале пришло в ярость, а затем, недолго думая, спихнуло отчёт Кью для расшифровки. Опытным глазом обнаружив следы припаянного провода, Кью догадался, что проводился электролиз. Но что скрыто в металле? Сначала Кью сделал рентгеновский снимок пластины, на котором ничего не смог разглядеть. Затем определил плотность пластины, но и здесь практически не было отличий от справочных данных. Тогда Кью припаял провод, пустил ток силой 0.1 А и начал наблюдать за поверхностью. Прождав два часа и ничего не обнаружив, он выключил ток и соорудил нехитрую систему из лазера и фотоэлемента, которая должна была отключить ток при появлении каких-либо изменений в пластине. Запустив электролиз, Кью спокойно пошёл отдыхать.

Вернувшись на следующий день, Кью увидел первую страницу отчёта, на которой лично для него Бонд написал инструкции по открытию послания, а в конце сделал приписку "...и не забывай о скотче, дружище". Сообразив, зачем был нужен скотч, Кью ухмыльнулся и мысленно поаплодировал Бонду. Следуя инструкциям, он довольно быстро извлёк послание из всех 5 мм толщины пластин и перенёс его на бумагу.

Получив увесистый и чрезвычайно липкий фолиант, М понял, что требование столь строгой отчётности порождает у сотрудников нездоровую фантазию о стиле исполнения отчёта, что в конечном итоге отвлекает от исполнения основных обязанностей.

1) Из чего состояли чернила Бонда? Почему он избрал для них именно этот состав? Напишите уравнения реакций, протекавших при изготовлении чернил и печати ими, и поясните их. (4 балла)

2) Почему рентгеновский снимок был малоинформативен? (1 балл)

3) Нарисуйте оптическую схему, изготовленную Кью из лазера и фотоэлемента. На каком принципе она работает? Как иначе можно было зафиксировать появление текста послания? (2 балла)

4) Сколько страниц было в послании Бонда? (2 балла)

5) Зачем был нужен скотч? (1 балл)

Вода в оксиде графена (8 баллов)

Оксид графена (*ОГ*) для химика, пожалуй, интереснее, чем сам графен!

В последние годы появились предложения использовать *ОГ* для изготовления мембран с регулируемой пропускной способностью и для хранения газа.

Исследования двухслойного *ОГ*, (рис. 1а,б) показали, что этот углеродный наноматериал способен сорбировать воду из влажного воздуха и увеличивать свое межплоскостное расстояние (рис. 1в и 1г). Если массовая доля сорбированной воды составляет 36% от общей массы, межплоскостное расстояние увеличивается на 1,2 Å по сравнению с сухим материалом. По данным электронной микроскопии молекулы воды располагаются на поверхности в виде «заплаток» (рис. 1в). При контакте с жидкой водой происходит полное насыщение. Двухслойный *ОГ* дополнительно сорбирует 10 масс. % воды, а межплоскостное расстояние увеличивается еще на 4 Å. Дополнительное количество сорбированной воды располагается в пространстве между плоскостями (розовый слой на рис. 1г).

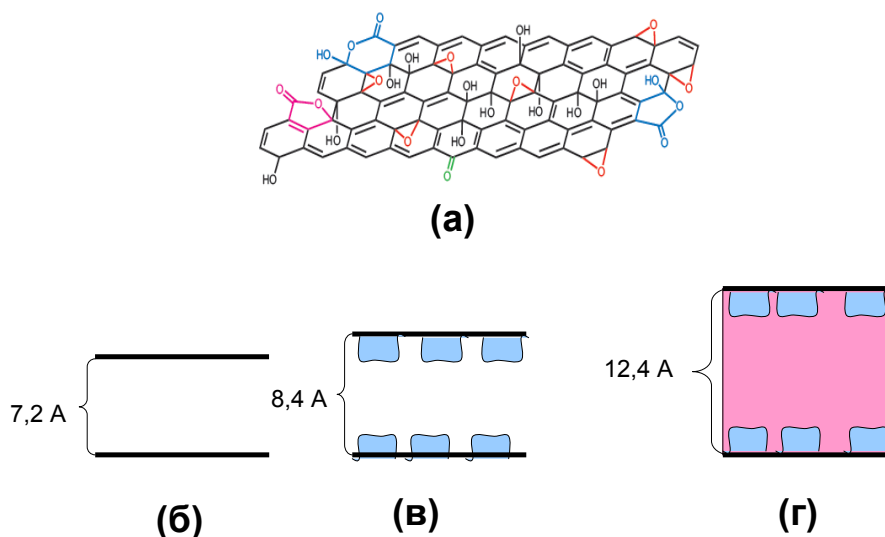


Рис. 1. а) Оксид графена (*ОГ*): графеновая плоскость, покрытая с двух сторон кислородосодержащими группами; б) сухой двухслойный *ОГ*: это две плоскости, изображенные на рис. 1а; в) двухслойный *ОГ*, сорбировавший 36 масс. % воды; г) двухслойный *ОГ*, полностью насыщенный водой

Группа ученых из Южной Кореи обнаружила, что двухслойный *ОГ*, насыщенный водой (рис. 1г), начинает поглощать углекислый газ. В отсутствие воды подобное поглощение не наблюдается.

- 1) Какую *максимальную* долю внутренней поверхности двухслойного *ОГ* занимают «заплатки» (рис. 1в)? Одна молекула воды занимает площадь $1.06 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. Площадь шестиугольника из атомов углерода на поверхностях *ОГ* (рис. 1а) составляет $5.19 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, масса шестиугольника равна $12 \cdot 10^{-23} \text{ г}$. Кислородосодержащие группы не следует принимать в расчет. (3 балла)
- 2) Какова *минимальная* плотность воды (г/см^3) в *розовом слое*, между двумя плоскостями *ОГ*? (2 балла)

- 3) Рассчитайте молярную концентрацию CO_2 , растворенного в воде, насытившей *ОГ* (рис. 1г), если по данным исследователей из Южной Кореи, при давлении CO_2 , равном 20 бар, растворяется 0.7 мл газообразного CO_2 на 1 г сухого двухслойного *ОГ*. Температура равна 293 К. Сравните полученную величину с обычной растворимостью CO_2 в H_2O при $p = 20$ бар и $T = 293\text{K}$. Она определяется по уравнению $c = 0.034 \text{ {моль/кг/бар}} * p$. Ученые из Южной Кореи считают, что вода, насытившая *ОГ*, растворяет CO_2 приблизительно в 10 раз лучше, чем обычная вода. Можно ли считать такой вывод однозначным? **(3 балла)**

Вот блин! (9 баллов)

Плётки с контролируемыми физическими свойствами можно использовать в качестве сенсоров на влажность, температуру, наличие тех или иных веществ. Один из способов получения таких плёнок – использование сополимеров, имеющих блочную структуру.

Сополимер стирола и 2-винилпиридина, в котором каждый блок имеет молекулярную массу 190 кДа, путём самосборки образует на стеклянной или силиконовой подложке плётку, по структуре напоминающую стопку блинов (такие структуры называют ламеллярными). В этой плётке чередуются гидрофильные и гидрофобные слои полимера примерно равной толщины.

1. Напишите формулу сополимера, указав для каждого блока степень полимеризации. (1 балл)

Плётку обрабатывают избытком этилбромида и получают сополимер X (рис. 1).

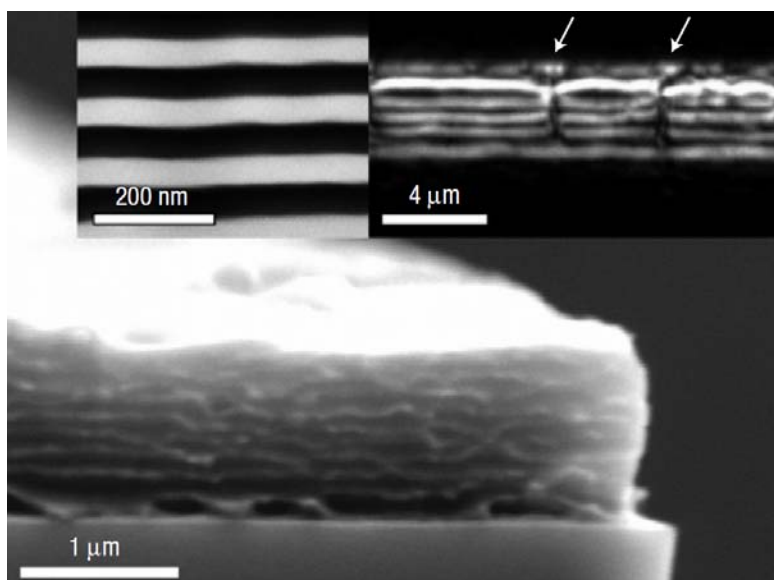


Рис. 1. Микрофотография сухой плётки сополимера X на силиконовой подложке. В верхних вставках изображены структуры сухой (слева) и набухшей (справа) плёнок

2. Напишите уравнение реакции образования X. Что произойдёт с исходным сополимером, если вместо этилбромида использовать 1,4-дибромбутан? (2 балла)

В воде или во влажной атмосфере плётка набухает. В одном из опытов в атмосфере со 100%-ной влажностью толщина плётки увеличилась с 2.9 до 18.6 мкм.

3. а. Как вода попадает внутрь плётки, если в её составе каждый второй слой – гидрофобный? (1 балл).

б. Как и во сколько раз изменилась толщина каждого слоя при набухании? (2 балла)

в. Оцените, во сколько раз может измениться масса плётки при поглощении воды. Необходимые данные о плотности веществ найдите самостоятельно. (2 балла)

4. В концентрированном растворе NH_4Cl набухающая плётка сжимается до исходной толщины. Объясните, почему. (1 балл)

Play to Cure (10 баллов)



В последнее время особую популярность приобрели добровольные вычисления (volunteer computing) – распределённые расчеты с использованием ресурсов, добровольно предоставленных частными пользователями сети Интернет. Подобные

проекты были запущены и в биохимической сфере: например, [Folding@home](#) (расчет третичной структуры белков) или [DNA@Home](#) (поиск последовательностей в молекулах ДНК, соответствующих различным генам). В этом ряду особое место занимает свободно распространяемая мобильная игра Play to Cure: Genes in Space, разработанная в интересах Cancer Research UK и использующая огромный коллектив игроков для анализа генетических данных, полученных в реальных клинических исследованиях рака молочной железы. В рамках игры, пользователь собирая вымышленную субстанцию Элемент Альфа и двигаясь по межгалактическому пути, полному астероидов, фактически производит анализ паттерна генетического материала. Или более правильно: игрокам в Play to Cure: Genes in Space необходимо уточнить индивидуальные вариации числа копий некоторых генов в хромосомном наборе.

1. У Вас есть уникальный шанс в рамках олимпиады реально помочь исследователям из Cancer Research UK. Для это Вам необходимо достичь в игре минимум 25-го уровня, а в качестве ответа предоставить скриншот соответствующего раздела. **(2 балла)**

Одним из изучаемых онкогенов является ген трансмембранного белка-рецептора EGFR (ответствен за развитие порядка 20 видов злокачественных новообразований). Гликопротеин EGFR в виде мономера имеет молекулярную массу порядка 135 кДа, 30% которой приходится на углеводный компонент.

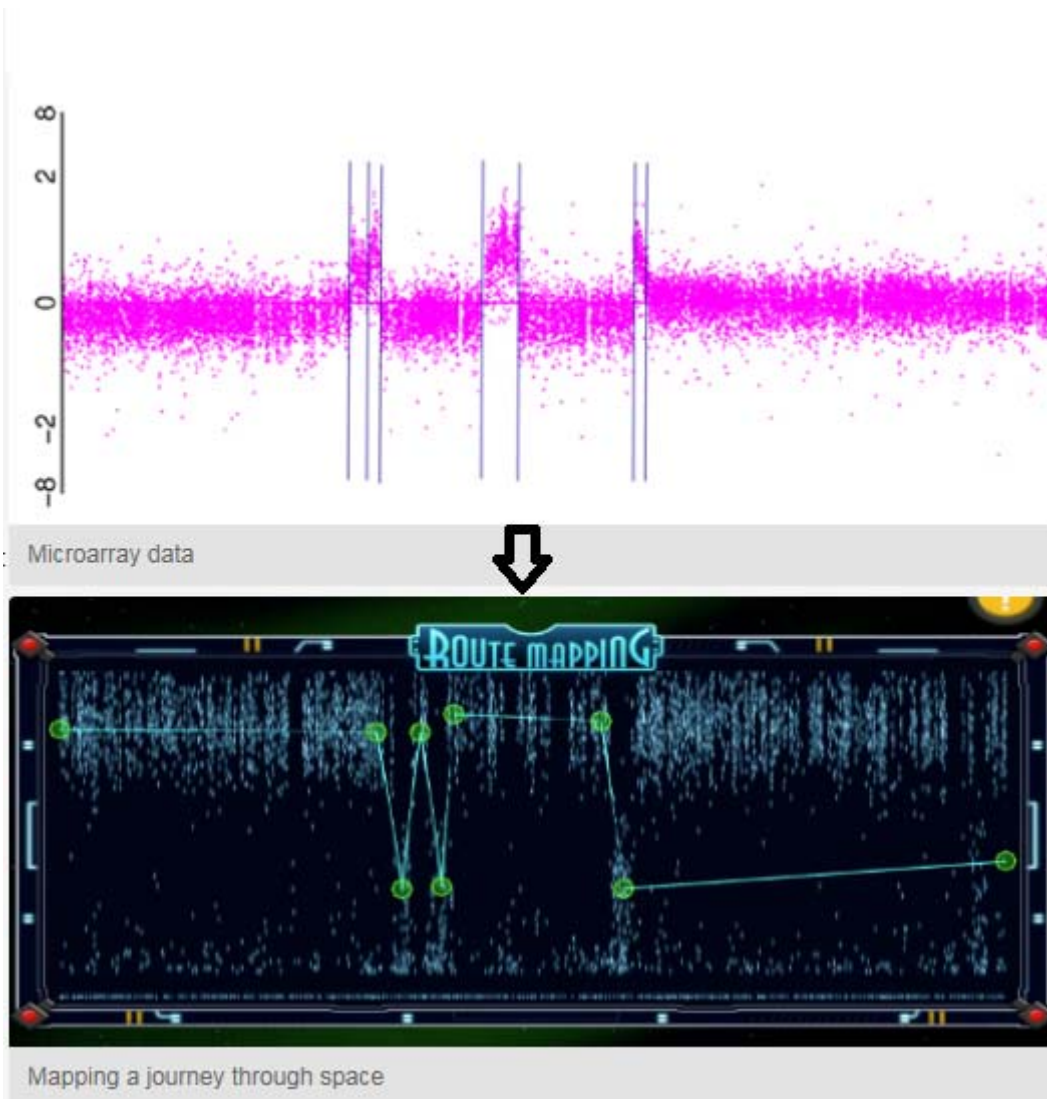
2. Оцените суммарную массу (в кДа) 4 копий гена EGFR в хромосоме человека, указав все сделанные допущения. **(4 балла)**

3. Оцените линейный размер (в нм) гликопротеина EGFR, исходя из длин отдельных аминокислотных остатков. **(1.5 балла)**

Предположим, что ген EGFR встроен в геном археобактерии, помещенную в питательную среду, единственным источником углерода в которой выступает меченный изотопом углерода ^{14}C метиламин.

4. Оцените массу (в кДа) гена EGFR в ДНК, полученной в ходе однократной репликации исходного генетического материала археобактерии. **(1.5 балла)**

В верхней половине рисунка, представленного ниже, окрашенная розовым линия – это хромосома определенной длины, а пики на графике представляют собой добавочные копии определенно сегмента ДНК (данные получены по перспективной нанотехнологии ДНК-микрочип). Нижняя половина рисунка отображает трансформацию программой научных данных в игровой процесс. При этом для установления точного начала и конца добавочного фрагмента ДНК и требуется человеческий глаз.



5. Изобразите в рамках рассмотренной концепции 7-ю хромосому, несущую 4 копии EGFR. (1 балл)

Подражая природе (13 баллов)

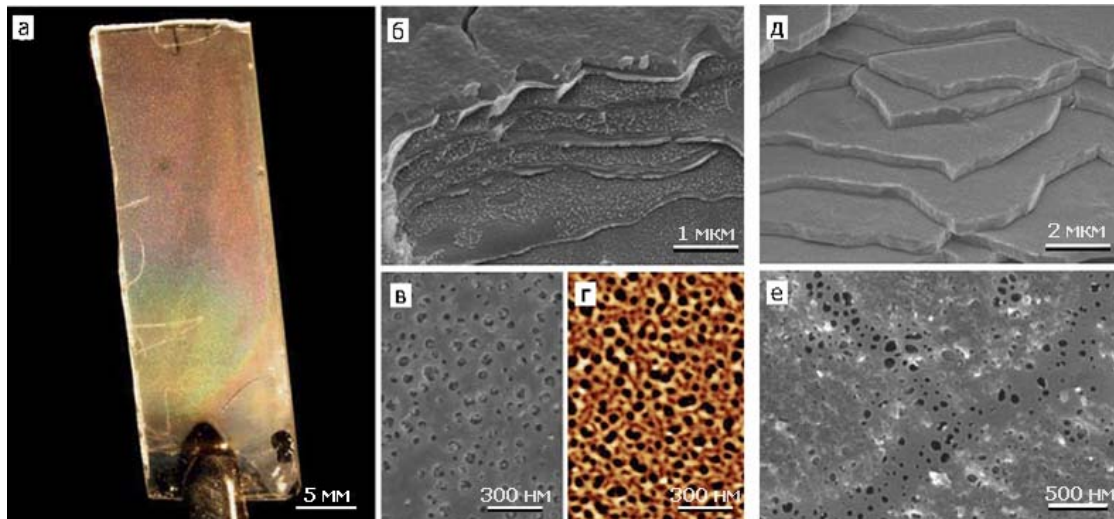
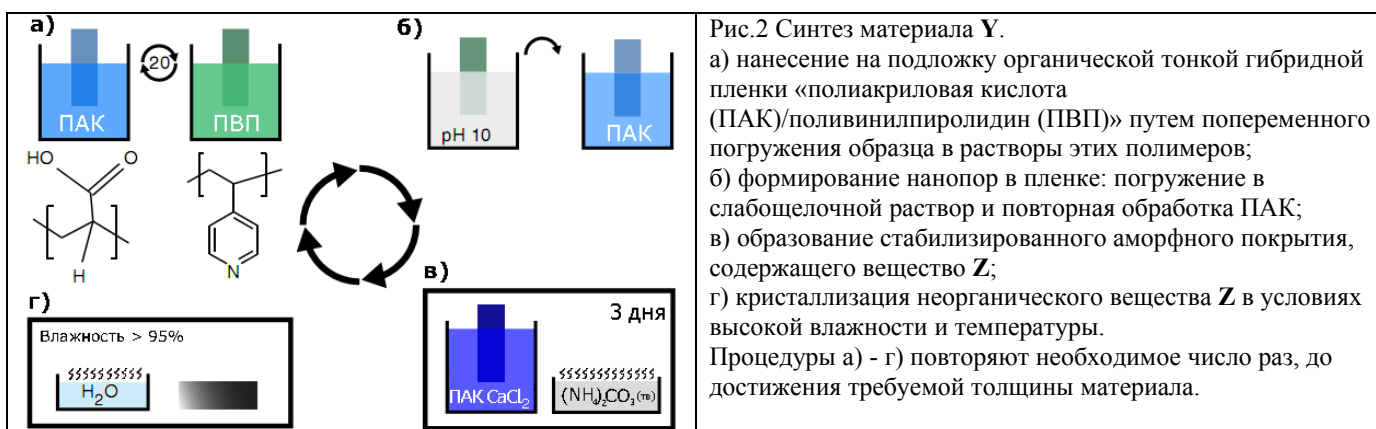


Рис. 1. а) Фотография аналога природного материала X – синтетического материала Y; синтетический материал Y: б) СЭМ-изображение скола, в) и г) СЭМ и АСМ изображения поверхности; природный материал X: д) СЭМ-изображение скола, е) СЭМ-изображение поверхности.

Человек часто создает что-то новое, подсматривая идеи у природы. Так, цветок лотоса подарил нам незагрязняющиеся покрытия, а репей стал застежкой-липучкой.

1. Как называется такой подход к поиску новых материалов? Приведите еще четыре примера его применения в нанотехнологиях. (2 балла)

Иногда для воссоздания не только микроструктуры, но и требуемых свойств природного материала приходится пошагово воспроизводить весь путь его создания. Одна из таких методик синтеза искусственного материала Y в упрощенном виде приведена на рис. 2. Внешний вид полученного продукта Y и сравнение его микроструктуры с природным прототипом X приведены на рис. 1.



2. Какой неорганический компонент **Z** составляет основу материала **Y**? Напишите уравнение реакции его образования. Расшифруйте материал **X**. К какому классу материалов относятся **X** и **Y**? (2 балла)

3. При образовании в природе материала **X** в его структуру включаются две основные органические компоненты – хитин и богатые аргинином гидрофильные белки. Какие механические и химические функции в структуре **X** они выполняют? Какой из реагентов в методике синтеза **Y** заменяет хитин, а какой – гидрофильные белки? Какие структурные особенности **X** воспроизводятся в методике получения **Y**? (3,5 балла)

4. Поясните, как оптические свойства и прочность материалов **X** и **Y** связаны с их структурой? Устойчивы ли они к трещинам и точечным ударам? (2 балла) Почему при отсутствии стадии «б» микроструктура материала **Y** выглядит как на рис. 3. (1 балл)

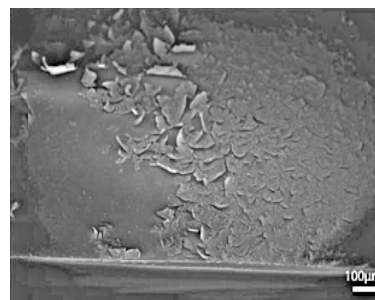


Рис. 3.

5. Можно ли получить материал **Y**, если на стадии «в» (рис.2) к реакционному раствору прилить раствор карбоната аммония? Поясните. (1,5 балла)

6. Где может найти применение новый синтетический материал **Y**? (1 балл)

Путь к наноматериалам (15 баллов)

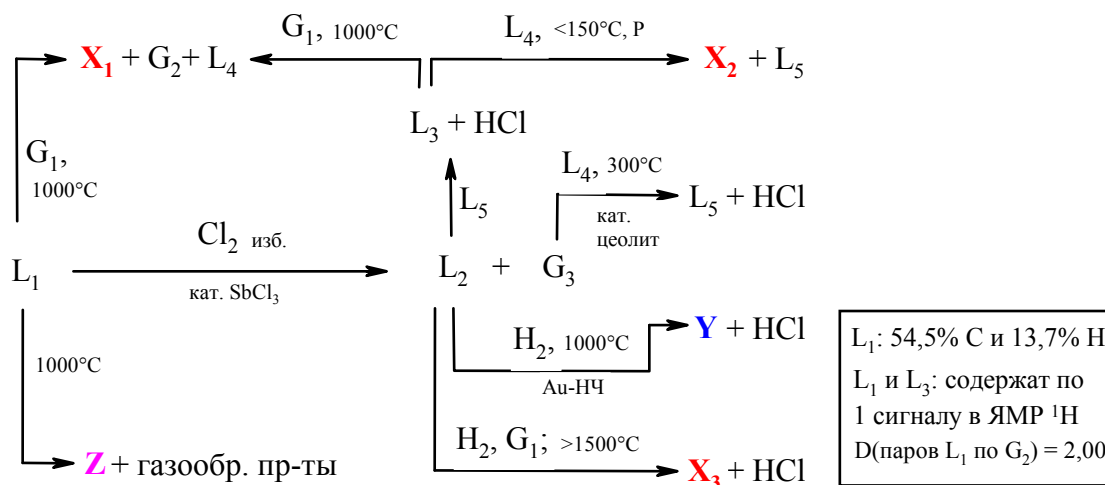
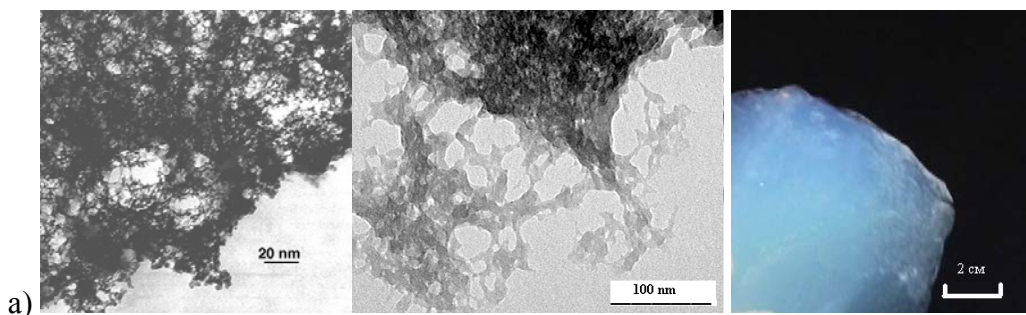


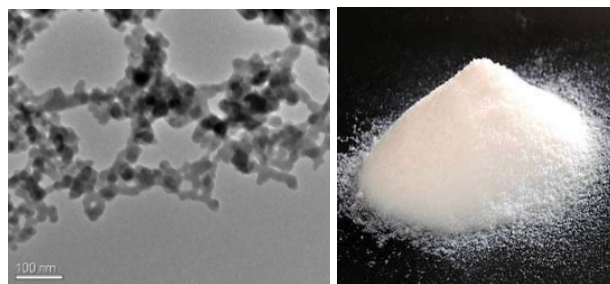
Рис.1. Схема превращений. Вещества, обозначенные G , – газы, L – жидкости, X_1, X_2, X_3, Y, Z – твердые нанопродукты

Жидкости L_1 и L_3 широко применяются в органической химии и вместе с L_2 используются как исходные вещества для получения большого числа ценных наноматериалов (X_1, X_2, X_3, Y, Z). В основе состава материалов X_1, X_2, X_3 лежит одно и то же химическое соединение, а Y и Z состоят не более чем из двух химических элементов. Материалы X_1 и Z получаются в виде тонких пленок, а Y – в виде «нанопроводов», при пропускании парогазовой смеси соответствующих реагентов над инертными подложками.

1. Расшифруйте вещества (рис. 1). Поясните логику своего решения и запишите уравнения реакций получения всех нанопродуктов. (5 баллов)

2. Почему жидкость L_3 относится к токсичным веществам? Какие части организма поражаются в первую очередь, к каким последствиям это может привести? Каким менее токсичным аналогом ее обычно заменяют? Почему он менее токсичен? (2,5 балла)





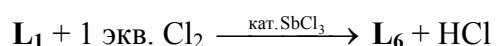
б)

Рис. 2. Наноструктура и внешний вид материалов а) X_2 , б) X_3 .

3. Объясните, почему реакции получения X_2 и X_3 приводят к настолько сильно различающимся по структуре материалам? Какими свойствами обладают эти наноматериалы? Где их используют? (2,5 балла)

4. Почему при получении материала X_2 удаление из реакционной смеси жидкостей L_4 и L_5 проводят при нагревании и повышенном давлении? Что будет с получающимся материалом X_2 , если реакционную смесь просто аккуратно высушить при атмосферном давлении? Поясните. (2 балла)

Жидкость L_6 получили по следующей схеме:



5. Как изменится смачивание поверхности X_2 водой после обработки этого наноматериала парами жидкости L_6 ? Ответ поясните, записав уравнения реакций. (2 балла)

6. Объясните, почему вещество Y в указанных на схеме 1 условиях формируется в виде «нанопроводов» (рис. 3)? (1 балл)

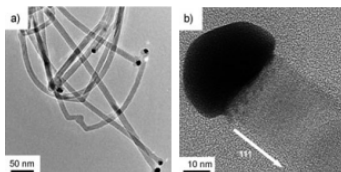


Рис. 3.