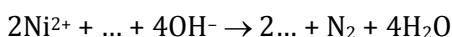
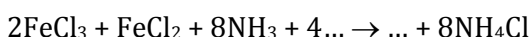


Химия

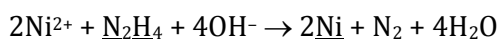
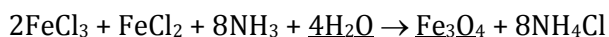
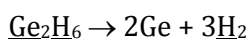
Простые задачи

Задача 1

Ниже приведены уравнения реакций получения различных наночастиц. Все коэффициенты расставлены, для наночастиц приведены простейшие (брутто) формулы. Завершите эти уравнения, заполнив пропуски. В правой части каждого уравнения подчеркните формулу полученной наночастицы. **(8 баллов)**



Решение:



Задача 2

Сколько штук наноалмазов диаметром 5 нм можно получить при взрыве 200 г нитроглицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ при условии, что весь углерод превратится в алмазы? Плотность алмаза 3.51 г/см^3 . **(8 баллов)**

Ответ. $1.38 \cdot 10^{20}$.

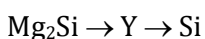
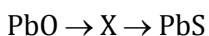
Задача 3

Октафторид фуллерена содержит 20.20 % фтора по массе. Сколько атомов углерода в молекуле фуллерена? **(8 баллов)**

Ответ. 50.

Задача 4

Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получать наночастицы. Определите неизвестные вещества. **(8 баллов)**.



Ответ. X – любая растворимая соль свинца, Y – SiH₄.

Задача 5

Реакция CO + NO в присутствии нанокластеров палладия протекает при 300 К, а в присутствии кристаллического палладия – с такой же скоростью при температуре 480 К. Используя уравнение Аррениуса

$$\ln k = \text{const} - \frac{E_a}{RT}$$

оцените, во сколько раз нанокластеры уменьшают энергию активации реакции по сравнению с кристаллами. **(8 баллов)**

Ответ. В 1.6 раза.

Более сложные задачи

Задача 6. Розовое стекло

При сжигании серого вещества X, обладающего полупроводниковыми свойствами, в кислороде образуется белый кристаллический порошок Y, содержащий 28.83% кислорода по массе. Вещество Y растворили в воде, полученный раствор нейтрализовали раствором каустической соды. При добавлении к полученному раствору (вещества Z), подкисленному серной кислотой, раствора пероксида водорода образуется вещество K, способное при нагревании растворять золото.

Вещество Y используют при варке натриево-кальциевых силикатных стекол, окрашенных в розовый цвет. Известно, что их окраска обусловлена наночастицами, имеющими такой же качественный состав, что и X.

1. Определите все неизвестные вещества (подтвердите расчетом). **(6 баллов)**
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. **(8 баллов)**
3. Объясните, чем обусловлена розовая окраска натрий-кальциевого стекла. **(2 балла)**
4. Почему изделия из такого стекла часто меняют окраску при выдувании? **(2 балла)**
5. Почему при введении X в свинцовые силикатные стекла розовой окраски не наблюдается? **(1 балл)**
6. Какое применение находит вещество X в копировальных аппаратах? **(1 балл)**

Решение:

1. Продуктом сгорания в кислороде является оксид, единственный продукт сгорания позволяет предположить, что вещество X – простое.
Найдем формулу оксида XOn.
 $0,2883 = 16n/x$, где $n = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4$. При $n = 2$, $x = 79$. Это селен, что соответствует продукту сгорания SeO₂.
2. $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$,
3. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

5. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
6. Окраска стекла обусловлена наночастицами селена
7. При повторной термообработке возможно укрупнение размера наночастиц, что приводит к изменению окраски.
8. В свинцовых стеклах селен связывается в устойчивый селенид свинца, который делает стекло коричневым.
9. Селен используется в копировальных аппаратах и принтерах. В основе электростатической фотографии лежит способность некоторых полупроводников уменьшать свое удельное сопротивление под действием света. Такие полупроводники называются фотопроводниками и используются для изготовления фоторецепторов. Таким фоторецептором и является селеновый барабан, находящийся в картридже (он представляет собой самый толстый вал в картридже). На фоторецептор подается заряд, а потом - изображение, которое в копировальных аппаратах освещается мощным источником света и проецируется через систему зеркал.

X – Se, Y – SeO_2 , Z – Na_2SeO_3 , K – H_2SeO_4

Задача 7. Розовое стекло

Сферические наночастицы из атомов золота размером от одного до нескольких сотен нанометров вызывают интерес исследователей с середины 19-ого века. Сегодня они используются в катализе, находят применение в медицине и различных нанотехнологиях.

Обычно наночастицы получают путем восстановления из солей золота в растворах, водных и неводных. В подобных опытах можно получать сферические частицы одинакового размера и менять этот размер по своему желанию. Вот одна из методик синтеза. К водному раствору HAuCl_4 при комнатной температуре добавляют в избытке мягкий восстановитель, аскорбиновую кислоту и затем приливают водный раствор, в котором стабилизированы частицы самого золота, Au^0 , с диаметром $d_{\text{Au}^0} \approx 0.5$ нм. В результате получается коллоидный раствор, содержащий сферические частицы золота *одного* диаметра. Подбирая условия, можно менять этот диаметр, $d_{\text{сч}}$ в диапазоне от 2 до 100 нм.

В отсутствие Au^0 образование коллоидного раствора не происходит. Начальную молярную концентрацию атомов чистого золота в растворе после сливания обозначим как $[\text{Au}^0]$, а исходного соединения золота – $[\text{HAuCl}_4]$. В конце опыта HAuCl_4 полностью восстановлено.

1. Почему в отсутствие Au^0 коллоидный раствор не образовывался? Какова роль Au^0 ? Если уменьшить $[\text{Au}^0]$, не меняя d_{Au^0} и $[\text{HAuCl}_4]$, увеличится или уменьшится размер сферических частиц? **(3 балла)**

2. Если аскорбиновую кислоту заменить на более сильный восстановитель, увеличится или уменьшится размер сферических частиц? Остальные параметры считаем постоянными. **(2 балла)**

3. Выведите формулу для расчета диаметра сферических частиц золота, $d_{\text{сч}}$. В формулу должны войти d_{Au^0} , $[\text{Au}^0]$ и $[\text{HAuCl}_4]$. Считайте, что в результате синтеза HAuCl_4 и Au^0 расходуются полностью. **(8 баллов)**

4. Оцените диаметр сферического кластера золота, содержащего 2016 атомов. Ваша оценка завышает или занижает диаметр? Радиус атома золота составляет $1.74 \cdot 10^{-10}$ м.

Удельный вес золота равен 19 г/см³. Почему золотой нанокластер «плавает» в воде, а металлические частицы размером в несколько мм – тонут? Не нарушается ли здесь закон Архимеда? Объясните. (7 баллов)

Решение:

1. Восстановление золота Au⁺³ происходит только на поверхности частиц золота Au⁰. В результате происходит рост сферической частицы, а концентрация сферических частиц, [Au_n], не меняется в ходе опыта. Слабый восстановитель аскорбиновая кислота не способен восстановить Au⁺³ в растворе и образовать сферические частицы. Частицы Au_n, состоящие из Au⁰, – автокатализатор реакции восстановления. Если уменьшить [Au⁰], не меняя d_{Au⁰}, размер конечных сферических частиц увеличивается: уменьшается [Au_n], а общее число атомов золота в них остается постоянным.

2. Происходит уменьшение размера кластеров. В этом случае возможно восстановление Au⁺³ в растворе и образование дополнительных сферических частиц Au⁰. В конце опыта концентрация сферических частиц [Au_n] больше, и, следовательно, их размер – меньше.

3. Общее число всех атомов золота в растворе после реакции не меняется, поэтому

$$[\text{Au}] = [\text{Au}^0] + [\text{HAuCl}_4],$$

где [Au] – концентрация атомов золота, входящих в состав полученных сферических частиц, других атомов золота в растворе нет. Число сферических частиц в начале и в конце опыта одинаково, поэтому

$$\frac{n_{\text{сч}}}{n_{\text{Au}^0}} = \frac{[\text{Au}]}{[\text{Au}^0]} = \frac{[\text{Au}^0] + [\text{HAuCl}_4]}{[\text{Au}^0]}$$

где $n_{\text{сч}}, n_{\text{Au}^0}$ – количество атомов золота в исходной и конечной сферической частице. Считая, что диаметр наночастицы пропорционален кубическому корню из числа атомов в ней, находим:

$$\frac{d_{\text{сч}}}{d_{\text{Au}^0}} = \left(\frac{[\text{Au}^0] + [\text{HAuCl}_4]}{[\text{Au}^0]} \right)^{1/3}$$

Конечная формула:

$$d_{\text{сч}} = d_{\text{Au}^0} \left(\frac{[\text{Au}^0] + [\text{HAuCl}_4]}{[\text{Au}^0]} \right)^{1/3}$$

4. Объем и диаметр сферического кластера равны

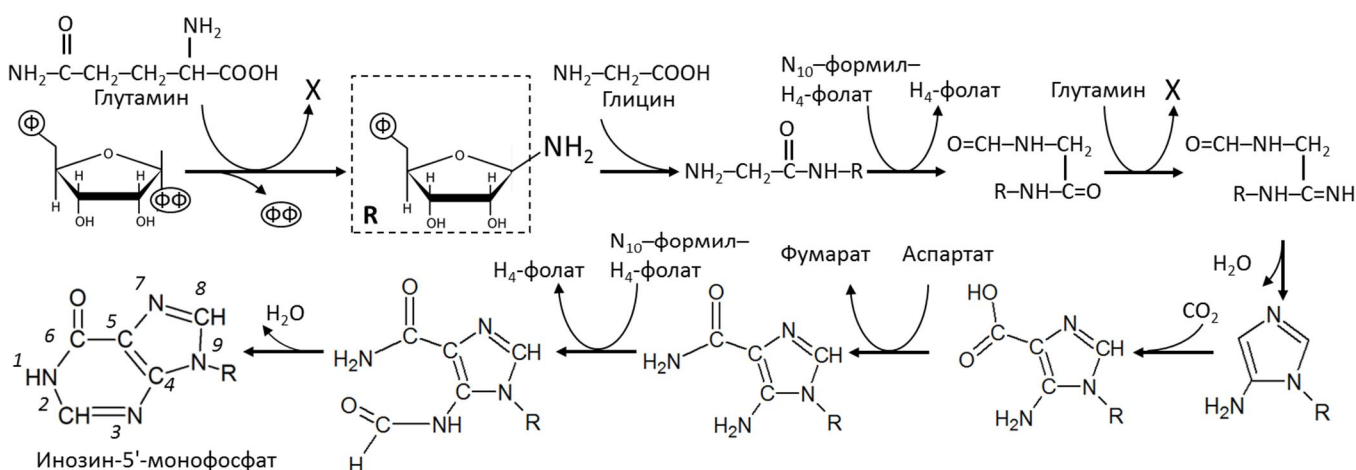
$$V_{\text{сч}} = n_{\text{сч}}V(\text{Au}^0) = 2016 \times \frac{4\pi}{3} (1.74 \times 10^{-10})^3 = 4.4 \times 10^{-26} \text{ м}^3$$

$$d_{\text{сч}} = \left(\frac{6 \times 4.4 \times 10^{-26} \text{ м}^3}{\pi} \right)^{1/3} = 4.4 \text{ нм}$$

Оценка – занижена, поскольку весь объем кластера отдан атомам золота и пустоты между атомами не учитываются. Это оценка размера снизу.

Нанокластер не тонет, потому что поверхностные атомы золота могут взаимодействовать с атомами жидкости. Доля поверхностных атомов в нанокластере велика и достаточна для стабилизации кластера в некоторых жидкостях. В более крупных частицах относительное количество поверхностных атомов значительно меньше. Подавляющее число атомов в крупной частице не соприкасается с жидкостью. Закон Архимеда рассматривает только выталкивающую силу и не предполагает наличия взаимодействий тела и жидкости.

Задача 8. Нанобиохимия ДНК



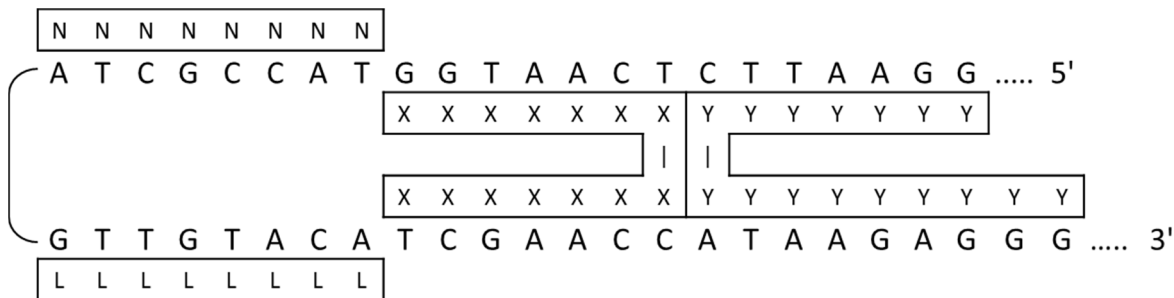
На рисунке изображена схема биосинтеза пуриновых нуклеотидов *de novo* в живой клетке. Атомы углерода конечного продукта (инозина), из которого в дальнейшем синтезируются пуриновые нуклеотиды, пронумерованы. R представляет собой рибозу-5'-фосфат, показанную в рамке; Ф – остаток фосфорной кислоты; ФФ – пирофосфат.

1. Какая аминокислота обозначена как X? Нарисуйте ее структурную формулу. **(2 балла)**
2. Какие из перечисленных веществ могут обладать амфотерными свойствами? **(2 балла)**
 - (а) пиррол; (б) никотиновая кислота; (в) пурин; (г) глутамин; (д) бензол
3. Часто для анализа промежуточных продуктов биосинтеза используют радиоактивное мечение. При замене некоторых атомов на радиоактивные изотопы (например, ^{14}N на ^{15}N или ^{12}C на ^{14}C) биологические свойства молекул, как правило, не изменяются.
 - а) Какие атомы инозина будут изотопными, если для его синтеза использовали глутамин, аспарат и глицин, у которых все атомы углерода были заменены на изотопы ^{14}C ? **(4 балла)**
 - б) Допустим, вы определили, что инозин содержит изотоп азота ^{15}N в 3-ем и 9-ом положении. Какое соединение могло стать донором этих азотов? **(4 балла)**
4. Какие азотистые основания образуются из инозина? В состав каких нуклеиновых кислот они входят? **(2 балла)**

Технология ДНК-оригами позволяет создавать двухмерные и трехмерные конструкции из ДНК. Достигается это за счет того, что длинной одноцепочечной молекуле

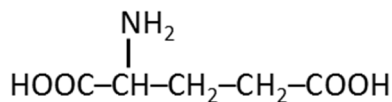
ДНК придают заданную форму с помощью «скрепок» – коротких комплементарных ДНК-олигонуклеотидов.

5. На рисунке вы видите изогнутую последовательность нуклеотидов, представляющую собой участок двумерной ДНК-конструкции, скрепленную четырьмя олигонуклеотидами, которые изображены в виде букв N, L, X и Y в рамках. Расшифруйте последовательность этих олигонуклеотидов таким образом, чтобы конструкция была устойчивой. Представьте их в виде 3'5'-последовательностей. **(6 баллов)**



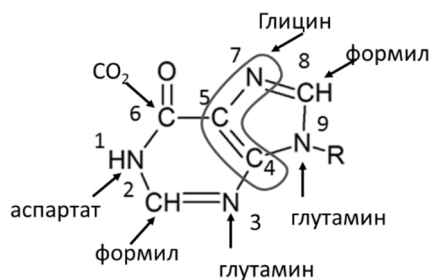
Решение:

1. X – это глутаминовая кислота (глутамат), отличающаяся от глутамина отсутствием одной NH₂ группы:



2. б, в, г

3.



а) Инозин будет содержать ¹⁴C-атомы углерода в положениях 4 и 5.

б) Глутамин

4. Аденин и гуанин. Входят в состав ДНК.

5.

а) Олигонуклеотид N: 3' ATGGCGAT 5'

б) Олигонуклеотид L: 3' CAACATGT 5'

в) Олигонуклеотид X: 3' AGCTTGG-AGTTACC 5'

г) Олигонуклеотид Y: 3' ССТТААГ-ТАТТСТССС 5'

