

Химия

Задача 1. Химическое эмодзи

Наш старый добрый знакомый, агент, осуществляющий шпионаж в нанобиологическо-исследовательском федеральном инновационном городе-агломерации (НИФИГА), выяснил структуры крайне важных для задач Центра изомерных соединений X и Y.

Для шифрования структуры этих соединений он использовал специальные пиктограммы - эмодзи, установив соответствующее расширение для браузера. Соединение X в полученной шифровке выглядит так:



А соединение Y так:



1. Попробуйте установить возможные структуры X и Y. **(6 баллов)**
2. Существуют ли еще вещества, изомерные X и Y:
 - a) относящиеся с ними к одному классу соединений; **(1 балл)**
 - b) обладающие схожей биологической активностью? **(1 балл)**
3. Какую пространственную структуру будут иметь X и Y в водном растворе?**(0.5 балла)**
4. Объясните, почему в случае обработки соляной кислотой в жестких условиях соединений X и Y продукты реакции отличаются только по одной позиции. **(1.5 балла)**

Задача 2. Синтез неорганических наночастиц

Для получения этих нанообъектов использовали бесцветные кристаллы **X**, растворимые в воде. При нагревании на воздухе вещество **X** разлагается, превращаясь в желтый порошок **Y** и выделяя летучие продукты с резким специфическим запахом, среди них – летучую жидкость **A** (содержит 27.6% кислорода по массе), неограниченно растворимую в воде. Из 15.16 г **X** может быть получено 8.92 г **Y**. Далее 66.9 мг **Y** растворили в 1 мл органической кислоты **B** (содержит 76.6% углерода по массе и обесцвечивает бромную воду).

Реакционную смесь нагрели до 90 °С в атмосфере азота. После того, как все вещество **Y** перешло в раствор, увеличили температуру и ввели в реакционную смесь по каплям рассчитанное количество триметилсилилсульфида. Через несколько минут наблюдали образование наночастиц **Z**.

1. Определите формулы веществ **A**, **B**, **X**, **Y**, **Z**, запишите уравнения всех описанных реакций. **(6 баллов)**
2. Рассчитайте массу триметилсилилсульфида, который ввели в реакцию. Предложите, каким образом можно варьировать размер наночастиц. Как называют подобные нанобъекты и где их используют? **(3 балла)**
3. Какое тривиальное название имеет вещество **X**? **(1 балл)**

Задача 3. Наночастицы в материале

Для получения наночастиц **X** в неорганическом материале **Y** исследователь использовал простые вещества **A** и **B**. Вещество **A** медленно переходит в раствор под действием концентрированной соляной кислоты, а вещество **B** растворяется в соляной кислоте только при одновременном пропускании газа **C**. При смешении этих растворов через некоторое время выделяется окрашенный осадок **D**, содержащий 59.4% элемента **A** и 24.6% элемента **B** по массе.

1. В какой неорганический материал **Y** вводят осадок **D**? В каких условиях происходит образование наночастиц? Какую окраску придают они материалу и чем она обусловлена?

Приведите историческое название материала. **(3 балла)**

2. Определите, что представляют собой вещества **A**, **B**, **C**, если известно, что **A** реагирует с **C** с образованием летучей жидкости, которая при взаимодействии с перегретым водяным паром образует белый порошок, содержащий 78.8% элемента **A** по массе. **(3 балла)**
3. Приведите уравнения всех упомянутых реакций. Определите, сколько атомов **A** в садке **D** приходится на один атом **B**? **(4 балла)**

Задача 4. Наноалмазы

Наноалмазы – углеродный материал, состоящий из частиц алмаза с характерным размером 6 нм. Частицы считаются сферическими, и характерный размер – это диаметр.

1. А как делают наноалмазы на практике? Прокомментируйте возможность использования следующих методов:

- а) дробление ювелирного алмаза;
- б) восстановление CO_2 на катализаторе при комнатной температуре;
- в) взрыв углеродосодержащих веществ;
- г) обработка углеродной сажи высоким давлением (10^4 бар) при температуре жидкого азота.

Ответ начните со слов «да» или «нет», таким образом, обозначьте свое отношение к возможности использования метода, а затем объясните свою точку зрения – на это вам дается не более 10 слов.

(по 1 баллу за каждый комментарий)

Наноалмазы постепенно входят в нашу жизнь. Перед вами продукт массового производства: грифели для карандашей компании Митсубиси, содержащие наноалмазы.

Каждый грифель содержит 4 миллиарда наноалмазов.

2. Грифель из наноалмаза – это композиционный материал, или композит. На примере нашего грифеля объясните, чем композит



отличается от химического соединения? В ответе должно быть не более двух предложений. **(1 балл)**

3. Какой недостаток грифеля исправляется за счет добавки нанодiamondов? (Ответьте одним словом!) **(0.5 балла)**

4. Глядя на коробку, оцените среднее расстояние между центрами частиц нанодiamondа в грифеле. **(2.5 балла)**

5. Сколько нанодiamondов находится в слове «алмаз», если длина линии, изображающей это слово, составляет 15 см при ширине 0.25 мм? Если грифель использовать полностью, минимальная длина линии той же толщины, что и в слове «алмаз», составит 6 км. **(1 балл)**

Задача 5. Нанокатализ

25 лет тому назад в научной литературе появилось новое понятие – «нанокатализ».

Известно, что катализаторы – это вещества, увеличивающие скорость химических реакций и не расходуемые в ней. Если каталитическое действие производят частицы размером в 1-100 нм, то говорят о нанокатализе и нанокатализаторе. Часто катализаторами являются металлы: золото, платина, железо и т.п.

1. Объясните, почему при измельчении металла-катализатора каталитическое действие одного и того же количества металла усиливается. Ответ должен содержать не более 10 слов без учета предлогов. **(1 балл)**

2. Каталитическое действие оказывает не вся металлическая частица, а особые, небольшие ее части, активные центры, состоящие часто из одного-двух атомов. Пусть металлический катализатор имеет форму кубика. Мы разделили этот кубик на 100 одинаковых более мелких кубиков. Скорость каталитической реакции в расчете на грамм катализатора выросла при этом:

а) приблизительно в 5 раз;

б) приблизительно в 100 раз.

В каких точках кубиков находятся каталитические центры в каждом случае? **(3 балла)**

3. Реакция $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ катализируется кластерами золота. Кластеры имели форму полушарий, закрепленных на подложке, сделанной из оксида титана. Скорость реакции (в расчете на грамм золота) увеличивалась пропорционально уменьшению квадрата радиуса полушария. Где располагались каталитические центры? **(2 балла)**

4. В минуту на одном каталитическом центре металла диссоциирует на атомы 6000 молекул A_2 . Катализатор имеет форму кубиков. При разбиении каждого кубика на 100 более мелких кубиков скорость химической реакции возрастает в 100 раз. У нас есть 1 г металла, его плотность равна $d = 10.5 \text{ г/см}^3$. Каково должно быть ребро кубика для того, чтобы в минуту на металле-катализаторе прореагировало 10^{-2} моля A_2 ? **(4 балла)**

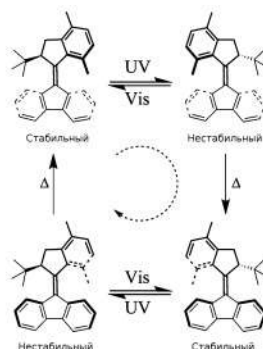
Задача 6. Молекулярные моторы

Исследования искусственных моторов, совершающих работу на молекулярном уровне, представляют большой интерес для нанотехнологий. Такие объекты играют важную роль в развитии движущихся молекулярных систем, таких как наномашин. Важнейшим преимуществом молекулярных моторов является способность превращать энергию в направленное движение. Для этого моторы могут использовать энергию химических превращений, света или переноса электрона.

Напряженные алкены являются одним из наиболее многообещающих классов синтетических молекулярных моторов благодаря их способности вращаться относительно центральной двойной связи $C=C$ при фотохимической изомеризации. Такое вращение

включает две быстрых фотохимических стадии и две медленных термических стадии инверсии спирали.

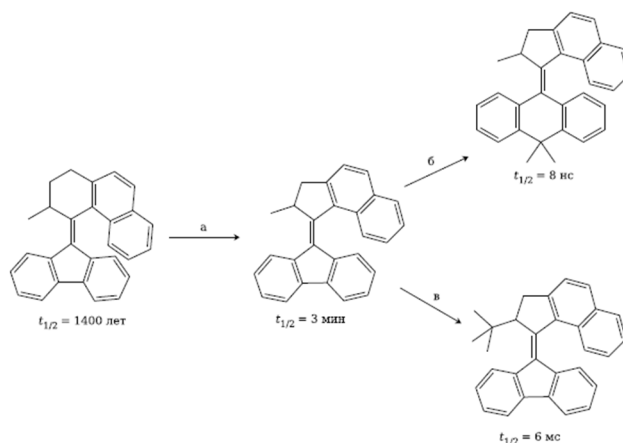
Для одного из моторов схема превращений приведена на рисунке ниже.



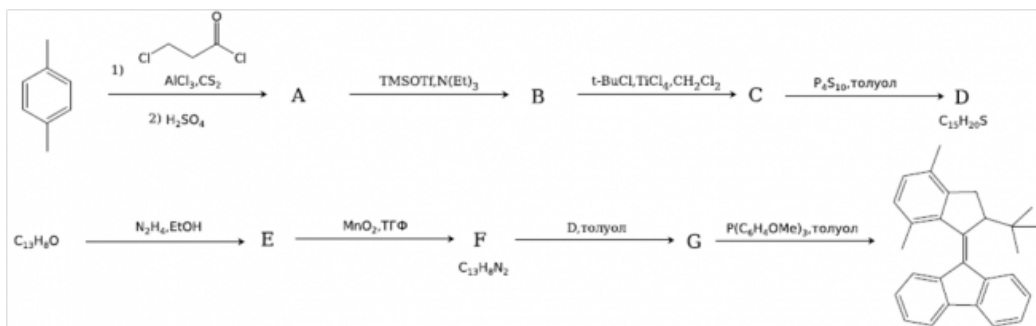
1. В зависимости от типа заместителей при двойной связи скорости вращения мотора может очень сильно отличаться. Как вы думаете, для чего могут быть полезны быстрые моторы, а для чего медленные? **(2 балла)**

На схеме ниже изображен ряд молекулярных моторов и периоды полупревращения ($t_{1/2}$) для термической инверсии спирали при комнатной температуре.

2. Предложите объяснение разницы $t_{1/2}$ для всех трех стрелок. **(3 балла)**



Недавно новый молекулярный мотор был синтезирован по следующей схеме:



3. Расшифруйте схему превращений, если известно, что соединение А не содержит хлора, а ^1H - ЯМР спектр $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ содержит только 4 пика, причем все они лежат в области 7-8 м.д. **(8 баллов)**.

4. Для нового мотора был проведен ряд измерений $t_{1/2}$ для инверсии спирали при различных температурах. Известно, что инверсия спирали – реакция первого порядка.
4. По данным, приведенным в таблице, рассчитайте энергию активации термической стадии и $t_{1/2}$ при 25 °C. **(2 балла)**

Температура, °C	$t_{1/2}$, мс
20	2.9
30	1.4
40	0.7

Задача 7. Железный шар

Искусные кузнецы гномов творили из металла чудеса: оружие и доспехи, тончайшие украшения и огромные металлические статуи. Каждый год они собирались на турнир и показывали свои лучшие изделия. Кобдик также решил поучаствовать в турнире, создав небывалое творение из железа.

Для своего шедевра он сначала изготовил полый стеклянный шар, внутренним диаметром 0.5 м. Далее Кобдик откачал воздух и наполнил шар парами карбонила железа при температуре 70 °С и давлении 0.02 атм. После этого Кобдик герметично закрыл шар и прокалил его при температуре 200 °С. Когда давление в шаре стабилизировалось, юный гном открыл шар, выкачал из него газ и быстро заполнил шар аргоном. Затем Кобдик поместил шар в раствор фторида натрия и удалил стеклянную матрицу. В итоге получилась идеальная металлическая сфера, из которой Кобдик выкачал аргон, наполнил её водородом до давления 1 атм и понёс на соревнование.

1. Напишите уравнения протекающих реакций. **(3 балла)**
2. Рассчитайте толщину стенок сферы. **(3 балла)**
3. Рассчитайте подъёмную силу (в г), которую развивает данная сфера при комнатной температуре. **(2 балла)**
4. Насколько устойчиво будет изделие Кобдика на воздухе? Почему? **(1 балл)**

Задача 8. Концентрированные белки

В неорганической химии зачастую работают с 1 М – 5 М растворами кислот и щелочей, в то время как в биохимии обычны концентрации белков менее 10 мкМ.

1. Сможет ли биохимик приготовить 1 М раствор белка¹ в воде или каком-нибудь другом растворителе? А приготовить 5 М раствор каких-либо сферических наночастиц? Ответы обоснуйте. **(4 балла)**

Растворы белков с максимально возможными концентрациями используются природой там, где требуется наибольшая функциональность в минимальном объеме.

2. Приведите примеры двух таких растворов в человеческом организме, если их локальные объемы различаются более чем в 10⁸ раз. Как называются белки, образующие эти два раствора, и зачем понадобилось их концентрировать? Почему организмом при этом используются именно растворы, а не твердые материалы? **(3.5 балла)**

Функции и размеры белков могут определять их концентрацию в организме. Например, расстояния между молекулами фибриногена в плазме крови подобраны близкими к их длине для того, чтобы при повреждениях сосудов быстро образовывать трехмерную сетку фибрина («забывающую» поврежденный сосуд, см. рисунок) и останавливать кровотечение.

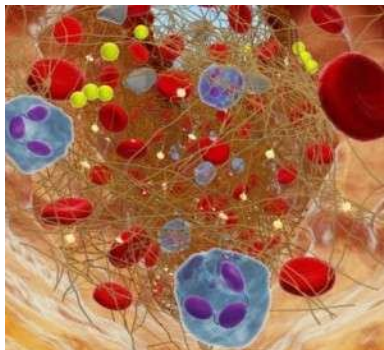


Рис. Трехмерная сетка фибрина

3. Оцените молярную (моль/л) и массовую (г/л) концентрации фибриногена в плазме, если его молекула имеет длину около 50 нм и содержит около 3 000 аминокислотных остатков (считать, что фибриноген целиком состоит из аминокислот). **(2.5 балла)**

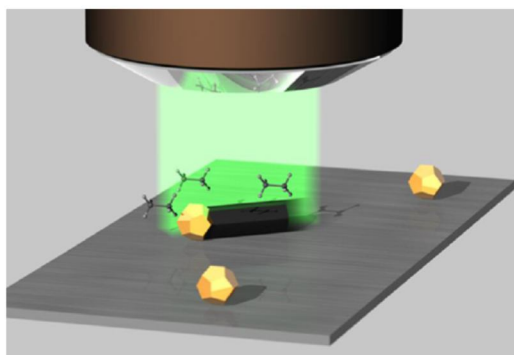
При расчетах можно использовать следующие справочные данные:

- средняя молекулярная масса аминокислотного остатка 110 Да;
- средняя плотность белков 1.38 г/мл.

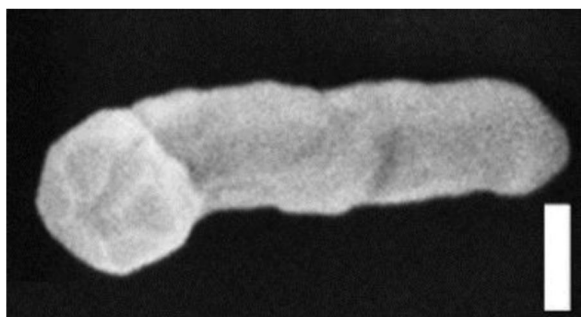
¹ Белком, согласно ИЮПАК, будем считать пептид, содержащий не менее 50 аминокислотных остатков.

Задача 9. Фотосинтез полупроводника

Рост наночастиц предложено контролировать с помощью лазера. Для синтеза полупроводниковых нанонитей, состоящих из простого вещества X, используют лазерное облучение наночастиц золота диаметром 140 нм, нанесенных на мембрану из нитрида кремния и находящихся в атмосфере аргона с 0.2% содержанием газа Y.



1. Установите формулы веществ X и Y, если известно, что Y – бинарное соединение, содержащее 96.00% элемента X по массе. (2 балла)
2. Напишите уравнение реакции, происходящей при синтезе. Предположите роль лазерного излучения. Как называется данный метод синтеза наночастиц? (2 балла)



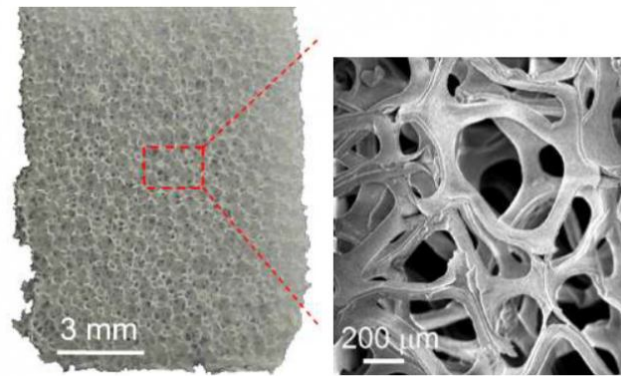
Электронное изображение нанонити X
(длина вертикального отрезка 100 нм)

3. Оцените длину нанонитей и число атомов X в ней. Плотность вещества X найдите самостоятельно. (3 балла)

Задача 10. Пористый изолятор

Пористый материал на основе бинарного вещества **X** был приготовлен следующим образом. Твердое вещество **Y** с высоким содержанием водорода (19.6% по массе) испарили при нагревании, и пары (они оказались легче кислорода) выдерживали в течение часа над нагретым до 1000 °С пористым никелем. Полученный материал покрыли тонким слоем полимера (ПММА), затем выдержали в 3 М соляной кислоте, тщательно промыли дистиллированной водой и отожгли в течение часа при 700 °С для удаления полимера.

Получили сверхлегкий пористый материал с плотностью 1.6 мг/см³, обладающий очень низкой электропроводностью.



Внешний вид материала **X** и его микроструктура

1. Установите формулы веществ **X** и **Y**, напишите два уравнения реакций, происходящих при синтезе материала. **(3 балла)**
2. При каких температурах этот материал будет легче воздуха (давление нормальное)?
(2 балла)
3. Считая радиусы атомов, входящих в состав **X**, примерно равными 0.1 нм, оцените долю пустого пространства в полученном материале. **(3 балла)**
4. Предложите еще два способа синтеза вещества **X**. Пригодны ли они для синтеза наноматериалов? **(2 балла)**