



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 1. Наноалмазы

Наноалмазы – перспективный *наноматериал*, который предполагается использовать для решения различных практических задач. Материал состоит из отдельных кристалликов алмаза, размером ~5 нм. Мы обсудим свойства и некоторые применения наноалмазов.

Свойства

1. Почему наноалмазы называют наноматериалом, а не кристаллическим веществом? **(1 балл)**
2. При детонации углеродосодержащих взрывчатых веществ, например, гексогена, образуется углеродная сажа, состоящая из частиц наноалмаза. Почему в этом случае образуется именно алмаз, а не графит? Чем определяется размер наночастицы алмаза? **(3 балла)**

Теперь обратимся к возможным **применениям наноалмазов**.

3. Наноалмазы пробуют использовать для транспорта лекарственных препаратов внутри организма человека. Один из таких препаратов – глицин, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Предложите двухстадийный синтез, позволяющий ковалентно присоединить глицин к поверхности наноалмаза аминogруппой. **(4 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 мас.%. Коэффициент теплопроводности чистой воды равен $k = 0.6 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, 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 $3.5 \text{ г}/\text{см}^3$. Считайте, что добавка наноалмаза не изменяет плотность воды. **(4 балла)**

Всего – 12 баллов



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) Задача 3. Кубок Ликурга



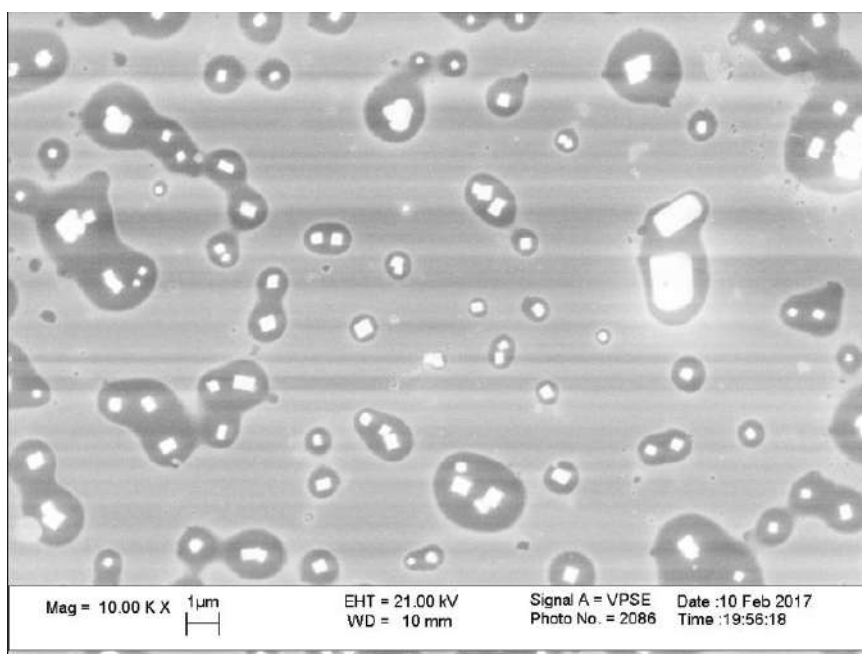
Кубок Ликурга – это знаменитый памятник античного стеклоделия. Он выполнен из полупрозрачного стекла, которое кажется красным в проходящем свете и зеленым в отраженном. Состав стекла кубка Ликурга в массовых процентах:

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)

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)

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)**

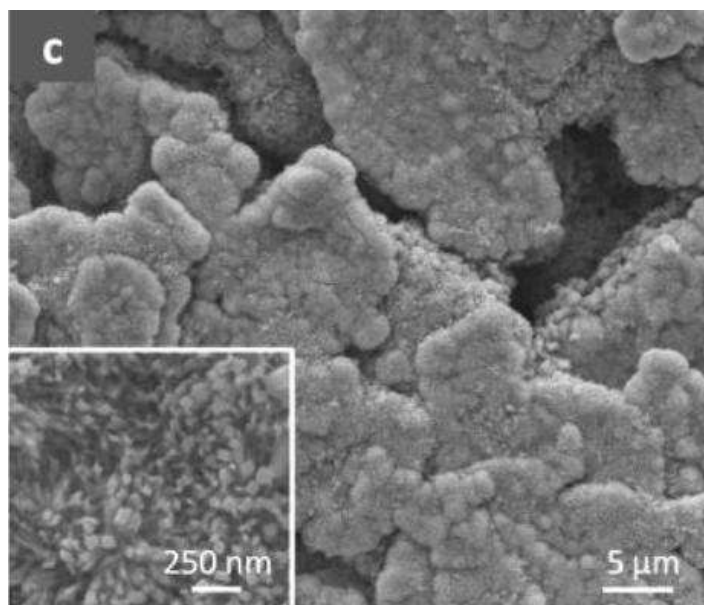
Указание. В расчетах используйте максимально точные атомные массы элементов.

Всего – 7 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) 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)

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)

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).

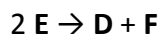
Соль	$\omega(\text{Ca})$	$\omega(\text{P})$	$\omega(\text{O})$
A	39.89	18.51	41.40
B	39.74	?	?
C	38.89	18.04	?

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)

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)

Задача 10. Модификации

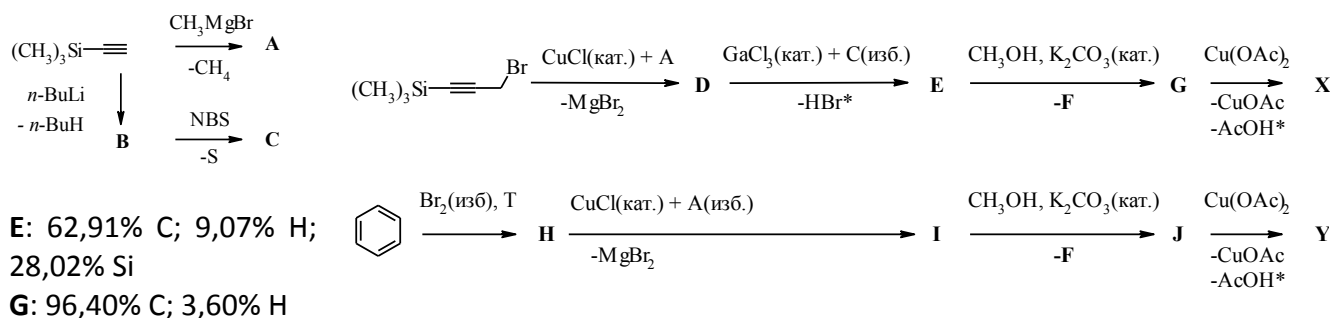


Рис. 1. Схема синтеза материалов **X** и **Y**, имеющих одинаковый химический состав.

Вещества **A**, **B**, **C**, **E**, **G**, **I**, **J** имеют в ЯМР ^1H спектре один сигнал.

Молекула **J** тяжелее молекулы **G** в $\sim 2,0$ раза.

Обозначения: *n*-Bu – *n*-бутил, NBS – *N*-бромсукцинимид, *S* – сукцинимид, Ac – ацетил, изб. – избыток, кат. – катализатор, * – в реакцию дополнительно вводится основание для нейтрализации образующейся кислоты.

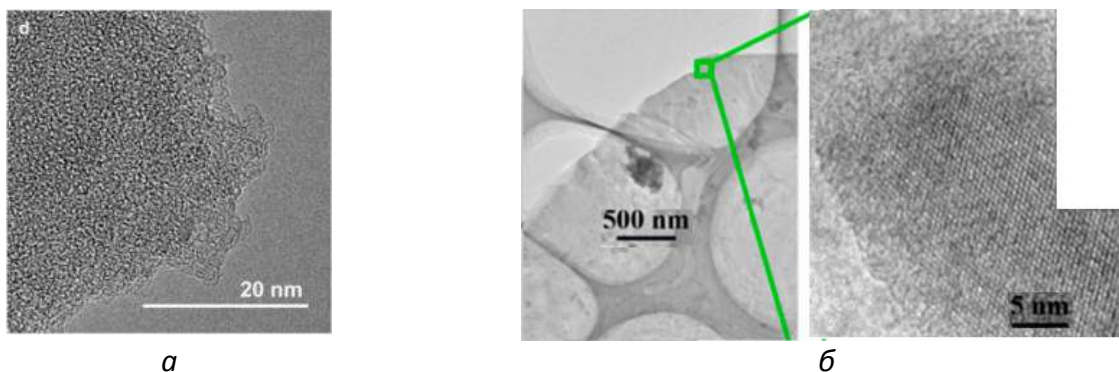


Рис. 2. ПЭМ изображение структуры материалов: а) **X** и б) **Y**.

На рис. 1. представлен упрощенный общий подход к синтезу новых перспективных наноматериалов **X** и **Y**.

1. Нарисуйте или опишите структурные элементы **X** и **Y** и запишите их химические формулы в общем виде. **(3 балла)** Расшифруйте вещества **D** – **J**. **(3 балла)**
2. Структурные элементы материала **X** аналогичны структурным элементам широко известного материала **V**, а материала **Y** – **W**. Как называются **V** и **W**? **(1 балл)** Сравните механические, химические свойства и стабильность материалов в парах **X-V** и **Y-W**. **(2 балла)**
3. Используя справочные данные о длинах необходимых связей, рассчитайте, во сколько раз плотность **Y** будет отличаться от плотности **W**. **(2 балла)**

Всего – 11 баллов