



Химия для школьников

Химия

Категория участников: школьники 7-11 классов

Блок теоретических заданий по **химии для школьников 7-11 классов** включает задачи разной сложности. Для повышения вероятности прохождения на очный тур Вам желательно решить задачи не только по химии, но и по физике, математике, биологии, чтобы набрать больше баллов. Все прошедшие на очный тур обязательно решают задачи по всем четырем предметам.

Задания

1. Отделение воды от нефти

На рисунке в файле изображен оксид графена (ОГр). Это двумерный углеродный наноматериал. Часть атомов углерода окислена. В простейшем случае окисление приводит к образованию эпоксидных групп (см. рис.). Формула оксида графена C_xO , где x – переменное число...

2. Деградация красителя

Проблема загрязнения природных водоемов продуктами производственной деятельности человека, например, органическими красителями, представляет серьезный вызов, требующий нетривиальных подходов. В частности, в настоящее время широко изучается фотокаталитический метод...

3. Желтые кристаллы

Школьник нашел ампулу без этикетки с желтыми кристаллами игольчатой формы. Взвесив содержимое в перчаточном боксе в атмосфере аргона, он определил массу навески – 0,102 г. Навеска была разделена на три равные части для определения состава и проведения синтеза...

4. Неорганические люминофоры

Вещество **X** состоит из трех элементов – двух металлов и одного галогена (массовые доли элементов – 22.9%, 35.7%, 41.4%). Оно принадлежит хорошо известному классу неорганических веществ, однако его интересные оптические свойства были открыты совсем недавно...

5. Синтез полупроводника

Вещество **X** очень перспективно для электроники, т.к. проявляет свойства полупроводника, имеет слоистую структуру и может быть получено в виде монослоя подобно графену. Оно состоит из двух элементов – металла и неметалла. Массовая доля металла в **X** составляет 60%, а мольная – 1/3...

6. Оксидные соты

Одним из наиболее перспективных мембранных материалов последнего времени является нанопористый анодный оксид алюминия (рис. в файле). К его основным достоинствам, помимо всего прочего, можно отнести простоту получения и уникальную пористую структуру...

7. Новые материалы для литий-ионных аккумуляторов

В качестве материалов для анода в литий-ионных аккумуляторах требуются вещества, обладающие высокой устойчивостью. Одно из них – вещество **X** – соответствует этому требованию, но обладает низкой электрической и ионной проводимостью...

8. Магнитные наночастицы

Образец руды, содержащий металлы **A** и **B**, сожгли в токе воздуха. Образовавшийся твердый остаток растворили в соляной кислоте, а затем нейтрализовали раствором аммиака. При этом выпал бурый осадок **A₁**, который отфильтровали. Через фильтрат пропустили ток углекислого газа...

9. Там еще есть пустое место!

Темные кристаллы **X** и **Y** состоят из упорядоченно расположенных нанообъектов одинакового элементного состава. При этом в **A**, **B**, **C** – продуктах их реакций с простым веществом **Z** – структура и состав исходных нанообъектов остаются неизменными...

10. Моделирование и синтез каркасных наноструктур

Юный химик Полуэкт захотел изготовить замкнутые каркасные наноструктуры **Z** методом

самосборки. Для этого он решил комбинировать **k**-валентные **k**-угольники из фрагментов **X** с трехвалентным фрагментом **Y**, при этом они по отдельности не образуют связей сами с собой...



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 1. Отделение воды от нефти

На рисунке 1 изображен оксид графена (ОГр). Это двумерный углеродный наноматериал. Часть атомов углерода окислена. В простейшем случае окисление приводит к образованию эпоксидных групп (см. рис. 1). Формула оксида графена C_xO , где x – переменное число, зависящее от способа окисления.

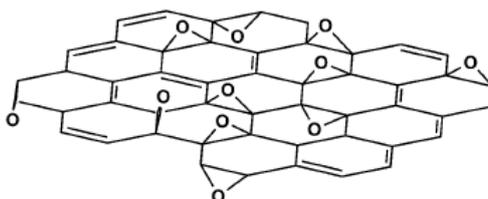


Рис. 1. Простейшая структура оксида графена.

Предполагается, что весь кислород входит в состав эпоксидных групп

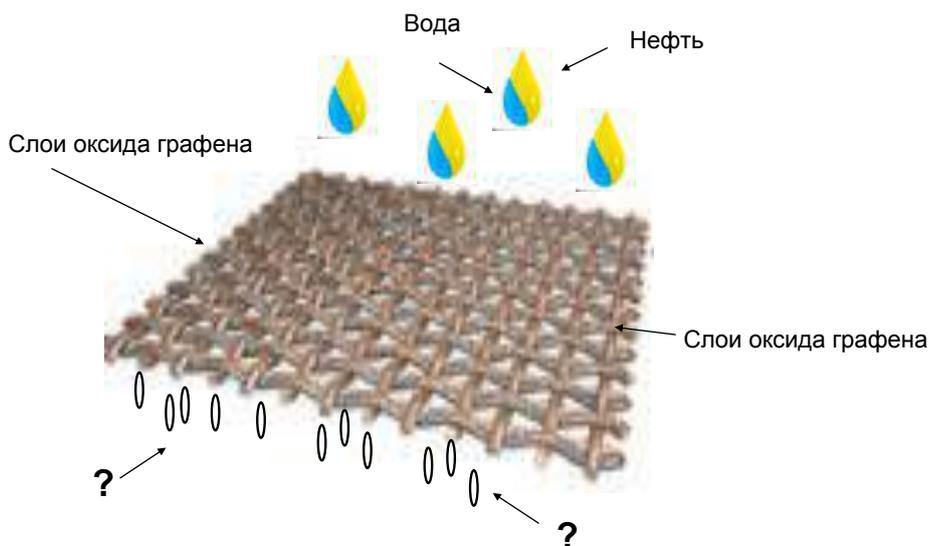


Рис. 2. Устройство для разделения воды и нефти. Металлическая сетка покрыта слоями оксида графена. Какая из жидкостей пройдет сквозь сетку?

Вопросы

1. Если в формуле ОГр $x = 6$, то какая доля (%) атомов С сохраняет sp^2 гибридизацию? **(2 балла)**
2. При восстановлении ОГр происходит увеличение x , а при полном восстановлении образуется графен. Хорошим восстановителем является гидразин.
 - а) Напишите уравнение реакции полного восстановления ОГр гидразином. Учтите, что азот изменяет степень окисления только на 1. **(1 балл)**

- б) Сколько граммов гидразина потребуется для превращения 50 мг ОГр состава C_3O в частично восстановленный ОГр с формулой $C_{13}O$? Для успешного проведения эксперимента требуется 15%-й избыток гидразина. **(2 балла)**

На рисунке 2 изображено устройство для отделения воды от нефти. Это стальная сетка, покрытая восстановленным ОГр.

Вот, как описывают авторы свой способ изготовления устройства:

«ОГр, приготовленный окислением исходного материала,....., растворяют в..... Стальную сетку в получившийся раствор на 24 часа, а затем на воздухе при температуре 40 °С. После этого сетку обрабатывают снизу кислородной плазмой для восстановления..... в сетке. Затем сетку обрабатывают гидразином. После этого поверхность сетки становится супер.....»

3.

- а) Вставьте в текст, выделенный курсивом, пропущенные слова. **(1,5 балла)**
- б) Если смесь воды и нефти подается сверху, что проходит сквозь сетку вниз, вода или нефть? Объясните. **(2,5 балла)**
- в) При изготовлении устройства авторы сначала окисляют *исходный материал*, а затем восстанавливают его гидразином. Почему нельзя сделать проще и сразу нанести *исходный материал* на сетку? **(1 балл)**

Всего – 10 баллов



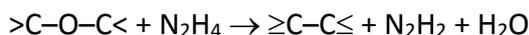
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 1. Отделение воды от нефти

1. sp^2 гибридизацию сохраняют атомы углерода, не связанные с кислородом. Как видно на рисунке 1, каждый атом кислорода связан с двумя атомами углерода. По условию задачи, на каждый атом кислорода приходится шесть атомов углерода, следовательно, четыре из шести атомов углерода (~67%) сохраняют sp^2 гибридизацию. Правильный ответ давал **2 балла**.

2.

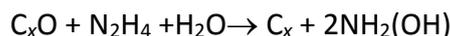
а) Реакция с гидразином:



или



Уравнение



тоже считалось правильным ответом. Оба ответа давали **1 балл**.

б) $13C_3O + 10N_2H_4 \rightarrow 3C_{13}O + 10N_2H_2 + 10H_2O$

$M_{C_3O} = 52$ г/моль; $M_{N_2H_4} = 32$ г/моль. Для окисления 50 мг ОГр требуется $(50 \cdot 32 \cdot 10) / (52 \cdot 13) = 23.7$ мг N_2H_4 .

С учетом избытка, $m(N_2H_4) = 23.7 \cdot 1.15 = \mathbf{27.2}$ мг.

Здесь оценивалась только цифра! Если цифра верная – это давало **2 балла**. Любая ошибка, даже мелкая арифметическая, снижала оценку сразу до нуля.

3.

а) «ОГр, приготовленный окислением исходного материала, **графита**, растворяют в **воде**. Стальную сетку **погружают** в получившийся раствор на 24 часа, а затем **сушат** на воздухе при температуре 40 °С. После этого сетку обрабатывают снизу кислородной плазмой для восстановления **отверстий** в сетке. Затем сетку обрабатывают гидразином. После этого поверхность сетки становится супергидрофобной.» (**0.25 балла** за каждое слово)

Отметим типичные ошибки. Исходным материалом служил, конечно, **графит**, а не **графен**. Графит – доступный, дешевый материал, а графен, как материал, пока еще не существует. Есть лабораторные образцы, но, кто же будет их тратить на изготовление сеток? Растворителем является **вода**, а не серная кислота, как писали многие. Это важная деталь. С водой просто работать... Мало, кто догадался, что кислородная плазма восстанавливала **отверстия**. Писали, что это химическое восстановление. Зачем же тогда гидразин?

При оценке этого пункта приходилось делать округления, т.к. дробные баллы в Олимпиаде не ставились. Два угаданных слова (обычно это были самые очевидные слова: *погружают* и *сушат*) – это **0 баллов**. Три и четыре угаданных слова – **1 балл**. Пять и шесть правильных ответов были редкостью. Здесь в каждом случае вопрос решался индивидуально.

- б) После восстановления поверхность ОГр становится гидрофобной. Только нефть, но не вода способна попасть на сетку с верхней стороны. Поэтому, нефть проходит и на другую сторону, стекает вниз, а вода остается в пространстве над сеткой. Все дело в гидрофобности!

Если в ответе было четко сказано, что вниз проходит только нефть, участник получал **2 балла**. Если вдобавок давалось объяснение, то, это учитывалось при округлении. Несколько участников за вопросы 2 (а,б) получили в сумме **4 балла**.

- в) Сам *исходный материал*, графит, не растворяется ни в воде, ни в других растворителях. Нет простого способа нанести его на поверхность сетки! Наличие эпоксидных групп делает ОГр гидрофильным. При $x=2-3$ C_xO растворяется в воде, и его легко нанести на поверхность сетки ровным слоем. При изготовлении устройства гидрофильность материала является плюсом. Однако, при работе устройства гидрофильность поверхности – минус, капли воды могут садиться на поверхность и проникать сквозь сетку вниз. Восстановление снижает гидрофильность, и устройство начинает работать правильно. Чем больше x , тем лучше!

Этот вопрос оказался самым трудным. Правильных ответов почти не было. Правильный ответ давал **1 балл**.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

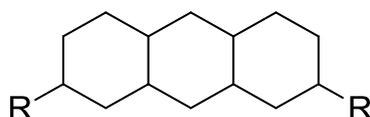
Задача 2. Дегградация красителя

Проблема загрязнения природных водоемов продуктами производственной деятельности человека, например, органическими красителями, представляет серьезный вызов, требующий нетривиальных подходов. В частности, в настоящее время широко изучается фотокаталитический метод дегградации подобных веществ с применением в качестве катализаторов наночастиц некоторых соединений.

Так, дегградация органического красителя **A** при облучении светом в водном растворе резко усиливается в присутствии наночастиц соединения **X**. Наночастицы **X** для целей эксперимента получают при нагревании раствора (в качестве растворителя выступает смесь воды и нескольких предельных спиртов) соединения **Y** – нитрата металла, содержащего 13,82% металла и 10,40% азота.

1. Установите формулы соединений **X** и **Y**, приведя логику своих рассуждений и необходимые расчеты. **(1,5 балла)**

Известно, что один из таутомеров катиона, образующего **A**, ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) является высокосимметричным соединением, содержащим 2 типа атомов азота и 4 типа атомов водорода. Структура данного катиона может быть представлена в следующем виде без указания неопределенных связей (**R** – заместитель):



Учтите, что в формировании полициклической системы принимают участие 12 атомов углерода.

2. Установите структуру данного таутомера. **(2 балла)**
3. Какой таутомер **A** отвечает за наличие у данного вещества характерного цвета? **(1 балл)**

Дегградация **A** в водном растворе в присутствии наночастиц соединения **X** и пероксида водорода протекает с образованием частиц, имеющих, по данным одной из разновидностей масс-спектрометрии, ESI-MS следующие соотношения m/z : 270 (**A1**), 256 (**A2**) и 111 (**A3**, $C_6H_{11}N_2$, содержит систему из трех сопряженных двойных связей).

4. Установите структуры **A1-A3**, если они состоят из тех же элементов, что и **A**. **(3 балла)**
5. Предложите две реакции разложения пероксида водорода в присутствии наночастиц **X** с образованием реакционноспособных радикалов. **(2 балла)**
6. Каким основным свойством, кроме высокой каталитической активности, с Вашей точки зрения, должен обладать катализатор разложения органических веществ в сточных водах? **(0,5 балла)**

Известно, что красящие свойства соединения **A** лежат в основе одного из методов лечения некоторых психиатрических заболеваний, в частности биполярных расстройств.

7. Предложите механизм лечебного эффекта соединения **A**. Обусловлен ли он наноразмерными частицами? **(1 балл)**

Всего – 11 баллов

Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 2. Деградация красителя

1. Определим молекулярную массу металла, участвующего в образовании наночастиц, с учетом того, что формула **Y** может быть представлена $Me(NO_3)_n$, где n – степень окисления металла:

$$M = \frac{13.82 \cdot 14.01 \text{ г/моль} \cdot n}{10.40} = 18.62 \cdot n$$

При $n = 3$ получаем, что искомый металл железо ($M = 55.86 \text{ г/моль}$).

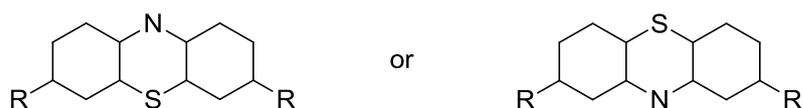
Остаток молярной массы не соответствует девяти атомам кислорода, поэтому резонно предположить, что **Y** – гидрат нитрата железа (III). Тогда нетрудно рассчитать число атомов кристаллизационной воды в соединении:

$$n(H_2O) = \frac{(100 \cdot 55.85/13.22) - 55.85 - 42.03 - 144}{18.02} = 9$$

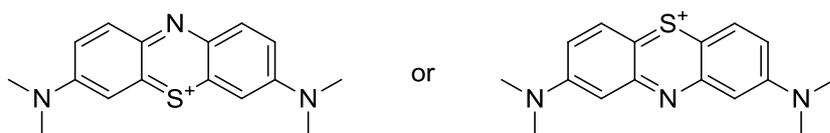
Отсюда формула **Y** – $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, при нагревании которого в описанных в задаче условиях образуются наночастицы вещества **X** – оксида железа (III) $\alpha\text{-}Fe_2O_3$.

(формулы X и Y по 0.75 балла; всего 1.5 балла)

2. Количество атомов углерода в составе заместителя R составляет $(16-12)/2 = 2$. При этом в состав полициклической системы должны входить атом серы и атом азота, так как в случае вхождения в состав циклов двух атомов азота, на два одинаковых заместителя R будет приходиться всего один атом азота. Отсюда R содержит один атом азота. Высокая симметричность катиона соединения **A**, число типов атомов N и H приводят только к таким полициклическим фрагментам:



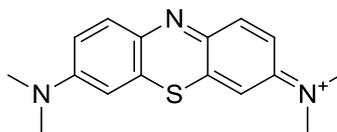
С учетом соотношения атомов водорода и углерода в структуре катиона **A**, он содержит систему ненасыщенных связей. В предельном случае полициклический фрагмент должен содержать 6 атомов водорода (тогда остальные 12 находятся в составе радикалов, по 6 на каждый). С учетом типов атомов водорода заместитель R должен иметь структурную формулу $(CH_3)_2N$, тогда формула искомого таутомерного катиона:



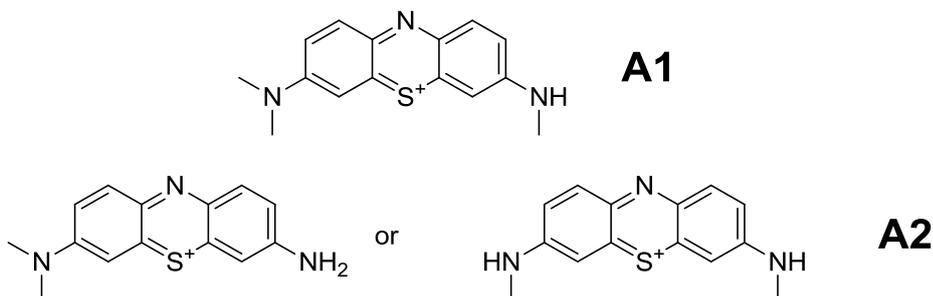
(одна структура – 1.5 балла, 2 структуры – 2 балла)

3. Для органических красителей принципиальной с точки зрения наличия окраски является хромофорная система – система сопряженных непердельных связей,

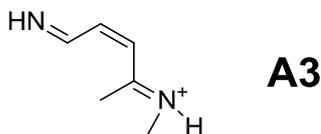
поэтому из двух вариантов остается только один, относящийся к группе хинониминных синтетических красителей (метиленовый синий):



4. Исходя из последовательной утери при переходах **A**→**A1**→**A2** 14 единиц атомной массы (при этом обратим внимание на отсутствие в соединениях **A1** и **A2** атомов кислорода) можно однозначно утверждать, что на этих стадиях происходит реакция деметилирования с образованием следующих продуктов:



Принимая во внимание состав **A3**, с учетом предполагаемой структуры **A2** можно выделить соответствующий фрагмент:



(по 1 баллу за соединение, всего – 3 балла)

5. $\text{Fe}^{3+}_{\text{surface}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{surface}} + \cdot\text{OON} + \text{H}^+$ (1);
 $\text{Fe}^{2+}_{\text{surface}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{surface}} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ (2).

(реакции по 1 баллу; всего 2 балла)

6. Важнейшим свойством катализаторов разложения органических веществ в сточных водах или непосредственно в водоемах выступает отсутствие у них токсичности, наличие которой бы нивелировало позитивное воздействие на состояние окружающей среды за счет каталитического действия. Отметим, что наночастицы оксида железа (III) с этой точки зрения являются идеальным агентом.
7. Использование метиленового синего в качестве лекарственного средства никоим образом не может напрямую повлиять на развитие психиатрических заболеваний, имеющих сложную гетерогенную природу. Но при этом с его помощью можно индуцировать эффект плацебо у лиц, страдающих биполярными расстройствами, заранее сообщив, что если их моча на фоне приема препаратов окрасится в синий цвет, это будет означать их выздоровление.

Физиологически это обусловлено тем, что в результате внушения мозг пациента начинает выработку соответствующих этому действию веществ, в частности эндорфинов, которые, по сути, частично заменяют действие лекарственных препаратов. В свою очередь, эндорфины представляют собой олигопептиды, размеры которых как раз находятся в нанодиапазоне.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

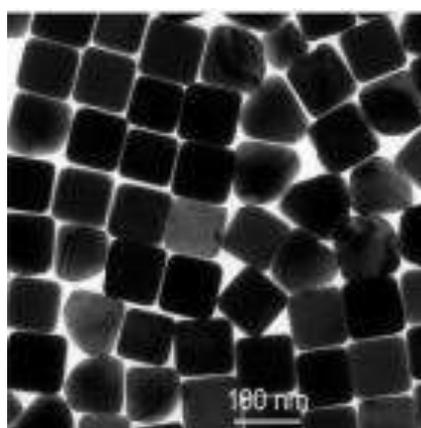
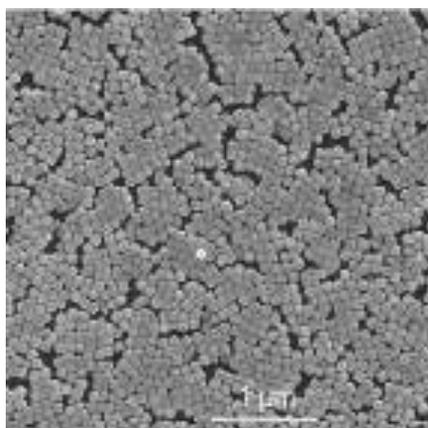
Задача 3. Желтые кристаллы

Школьник нашел ампулу без этикетки с желтыми кристаллами игольчатой формы. Взвесив содержимое в перчаточном боксе в атмосфере аргона, он определил массу навески – 0,102 г. Навеска была разделена на три равные части для определения состава и проведения синтеза.

Окислительно-восстановительные свойства соединения были исследованы юным экспериментатором в трех химических процессах. В первом случае навеска была растворена в 200 мл обезгаженной воды и подщелочена, далее при интенсивном перемешивании в водный раствор было впрыснуто 5 мл 0,1 М раствора боргидрида натрия, обладающего сильными восстановительными свойствами. При этом раствор в течение первой минуты имел желто-коричневую окраску, после чего сформировался коричневый осадок.

Вторая навеска также была растворена в 200 мл воды и подщелочена, далее при интенсивном перемешивании было добавлено 10 мл 0,05 М раствора цитрата натрия. Раствор не изменил окраску. Терпение естествоиспытателя имело пределы, и через 20 минут в раствор было впрыснуто еще 5 мл 0,1 раствора боргидрида натрия, приготовленного в избытке. К удовольствию школьника, был получен цветной раствор, имевший бордовую окраску, а выпадения осадка не наблюдалось. Спектр поглощения раствора содержал единственный широкий максимум ~530 нм.

Юный нанотехнолог догадался, каков состав соединения, и решил его использовать для обработки нанокристаллов серебра (см. рисунок). Для этого последняя навеска вещества была растворена в 50 мл воды, и при перемешивании добавлен 1 мл коллоидного раствора нанокристаллитов серебра, содержавший 0,0648 г кристаллов. Цвет продукта при этом изменился. Собрав осадок центрифугированием, школьник обнаружил, что масса осадка уменьшилась на 0,0127 г. При этом удалось установить, что в твердом продукте соотношение серебра и продукта гальванического восстановления 3 : 1.



1. Определите, какое вещество содержалось в ампуле. **(2 балла)**
2. Опишите химический процесс, протекавший с нанокристаллами серебра при взаимодействии с раствором вещества. **(2 балла)**

3. Предскажите, как изменится форма кристаллитов серебра после взаимодействия с раствором вещества. **(2 балла)**
4. Опишите процессы, протекавшие в экспериментах 1 и 2. Запишите уравнения реакций. Почему окраска растворов была разной? **(4 балла)**

Всего – 10 баллов

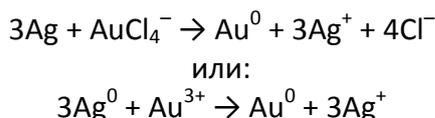


Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 3. Желтые кристаллы

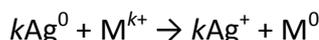
1 – 2. Гигроскопичные желтые кристаллы – HAuCl_4 .

Молярная масса безводных кристаллов составляет 340 г/моль. Таким образом, в ампуле содержится $3 \cdot 10^{-4}$ моль вещества, каждая из трех навесок – по $1 \cdot 10^{-4}$ моль вещества.

При взаимодействии с металлическим серебром протекает процесс:



Для неизвестного восстановителя уравнение можно записать так:



Уменьшение массы нанокристаллов серебра составляет 0,0127 г, что соответствует $\Delta m = (kM_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}) \cdot n(\text{окислителя})$.

Зная массу исходного нанокристаллического серебра 0,0648 г (0,0006 моль Ag) и соотношение $\text{Ag}/\text{M} = 3 : 1$ в продукте взаимодействия, записываем уравнение:

$$(0,0648 - 0,0127) / n(\text{окислителя}) = (3M_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}).$$

Выразив из двух уравнений $n(\text{окислителя})$, получаем равенство:

$$(0,0648 - 0,0127) / (3M_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}) = 0,0127 / (kM_{\text{Ag}} - M_{\text{M}}).$$

Упрощаем: $M_{\text{M}} = (5,6268k - 4,1148) / 0,0648$.

Путем подбора k (k – целое число) находим молярную массу восстановившегося металла:

$k = 2$	$M = 108 \cdot 2 - 127 = 89$ г/моль	Иттрий Y^{2+} – не существует
$k = 3$	$M = 108 \cdot 3 - 127 = 197$ г/моль	Золото Au^{3+} – существует

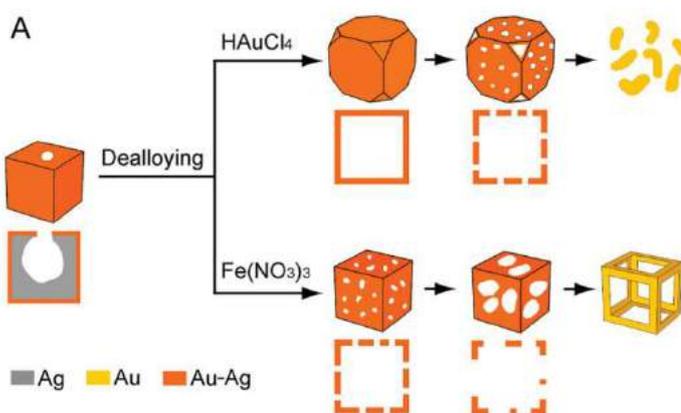
Находим количество вещества восстановившегося окислителя:

$$n(\text{окислителя}) = 0,0001 \text{ моль.}$$

Зная массу навески (третья часть массы всех желтых кристаллов), рассчитываем молярную массу неизвестного вещества: $M = 0,034 \text{ г} / 0,0001 \text{ моль} = 340 \text{ г/моль}$. Из соединений золота подходит безводный тетрахлороаурат водорода $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

3. Для продукта взаимодействия $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с нанокубами серебра можно ожидать подтравливания кристаллов в вершинах куба. Полиэдр серебра будет изменяться в соответствии со схемой, предложенной авторами разработки (см. рисунок).

Galvanic Replacement



Xia, X.; Wang, Y.; Ruditskiy, A.; Xia, Y. 25th anniversary article: galvanic replacement: a simple and versatile route to hollow nanostructures with tunable and well-controlled properties. Advanced Materials, 2013, 25, 6313–6333 (For the 25th anniversary issue of Advanced Materials)

4. Взаимодействие боргидрида натрия с $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ протекает быстро с образованием зародышей наночастиц серебра размером ~ 5 нм, которые довольно быстро коалесцируют с образованием коричневого продукта. Взаимодействие можно описать уравнением:



Взаимодействие $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с цитратом натрия с трудом протекает при подщелачивании раствора и требует повышения температуры. В эксперименте школьника восстановление золота произошло при добавлении боргидрида натрия. В отличие от предыдущего процесса, в растворе присутствовал цитрат натрия, стабилизовавший наночастицы золота, обусловившие малиновую окраску коллоидного раствора.



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 4. Неорганические люминофоры

Вещество **X** состоит из трех элементов – двух металлов и одного галогена (массовые доли элементов – 22.9%, 35.7%, 41.4%). Оно принадлежит хорошо известному классу неорганических веществ, однако его интересные оптические свойства были открыты совсем недавно – они проявляются только тогда, когда **X** находится в виде нанокристаллов размером 4-15 нм. Нанокристаллы проявляют яркую люминесценцию в видимом диапазоне, причем длина волны излучения зависит от размера частиц.



Синтез наночастиц **X** осуществляют следующим способом. Навеску карбоната одновалентного металла (вещество **A**) массой 0.815 г растворяют в октадецене, добавляют 2.5 мл олеиновой кислоты и выдерживают смесь при 150 °С в атмосфере азота до окончания реакции. При охлаждении до комнатной температуры выпадает осадок вещества **B** массой 2.07 г.

Затем в трехгорлую колбу помещают 69 мг галогенида свинца (вещество **C**), добавляют 5 мл растворителя (октадецена), по 0.5 мл олеиламина и олеиновой кислоты (стабилизаторы). Смесь нагревают до 140-200 °С (в зависимости от температуры получают частицы разного размера) и вносят в нее 0.4 мл 0.125 М горячего раствора **B** в октадецене. Через 5 секунд раствор быстро охлаждают, образовавшиеся наночастицы **X** отделяют от раствора центрифугированием и затем диспергируют в гексане, получая коллоидный раствор.

1. Определите формулы веществ **A**, **B**, **C**, **X** и напишите уравнения реакций образования **B** и **X**. (6 баллов)
2. Сколько наночастиц получили? Примите, что реакция их образования идет со 100%-м выходом, средний радиус частицы – 5 нм, плотность **X** равна 4.75 г/см³. (2 балла)
3. Для создания люминесцентного материала (изображен на фото) наночастицы **X** равномерно распределили в объеме полимера. Для этого к 1 мл метилметакрилата добавили 10 мг фотоинициатора и 120 мкл раствора наночастиц **X** в гексане (концентрация 20 мг/мл), полученную смесь полимеризовали под действием света. Оцените, сколько наночастиц содержится в одном кубическом сантиметре полимера? Параметры частиц – те же, что и в п. 2. (1 балл)

Всего – 9 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 4. Неорганические люминофоры

1. Между карбонатом металла и олеиновой кислотой происходит обменная реакция с образованием олеата металла:



Из уравнения следует, что $\nu(\text{олеата}) = 2\nu(M_2CO_3)$:

$$\frac{2.07}{M(M) + 281} = 2 \cdot \frac{0.815}{2M(M) + 60}$$

откуда $M(M) = 133$ г/моль, $M - Cs$, $A - Cs_2CO_3$, $B - C_{17}H_{33}COOCs$. (2 балла)

В состав вещества **X** входят атомы цезия, свинца и галогена. Точную формулу можно получить, соотнося путем несложного перебора массовые доли и молярные массы элементов. Например, если отнести 22.9% к цезию, а 35.7% – к свинцу, то получим соотношение $\nu(Cs) : \nu(Pb) = (22.9/133) : (35.7/207) = 1 : 1$. Тогда на галоген приходится: $(207/35.7) \cdot 41.4 = 240$ единиц массы, что соответствует 3 атомам брома. Вещество **X** – $CsPbBr_3$, а галогенид свинца (вещество **C**) – $PbBr_2$. (2 балла)

Уравнение реакции получения **X**:



Осадок выпадает в виде наночастиц, так как молекулы стабилизаторов, адсорбируясь на их поверхности, предотвращают частицы от слипания и увеличения размера.

2. Для ответа на вопросы 2 и 3 найдем массу одной наночастицы:

$$m(\text{НЧ}) = \rho \cdot V = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 4.75 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (5 \cdot 10^{-7})^3 = 2.49 \cdot 10^{-18} \text{ г.}$$

Проведем расчет по реакции образования $CsPbBr_3$.

$$\nu(C_{17}H_{33}COOCs) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot 0.125 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

$$\nu(PbBr_2) = 69 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 367 \text{ г/моль} = 1.88 \cdot 10^{-4} \text{ моль} - \text{избыток, расчет ведем по олеату.}$$

$$\nu(CsPbBr_3) = \nu(C_{17}H_{33}COOCs) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

$$m(CsPbBr_3) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 580 \text{ г/моль} = 2.9 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

Число наночастиц: $N(\text{НЧ}) = 2.9 \cdot 10^{-2} / 2.49 \cdot 10^{-18} = 1.16 \cdot 10^{16}$. (2 балла)

3. Примем для оценки, что объем полимера равен объему мономера, т.е. 1 см^3 . Найдем общую массу наночастиц в полимере: $m(CsPbBr_3) = 0.12 \text{ мл} \cdot 20 \text{ мг/мл} = 2.4 \text{ мг}$.

Концентрация наночастиц: $n(\text{НЧ}) = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3 / 2.49 \cdot 10^{-18} \text{ г} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$. (1 балл)



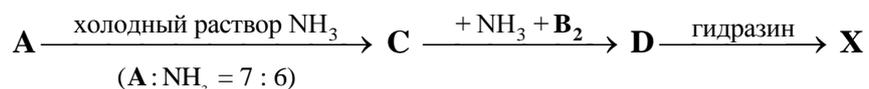
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 5. Синтез полупроводника

Вещество **X** очень перспективно для электроники, так как проявляет свойства полупроводника, имеет слоистую структуру и может быть получено в виде монослоя подобно графену. Оно состоит из двух элементов – металла и неметалла. Массовая доля металла в **X** составляет 60%, а мольная – 1/3.

Способы синтеза **X** очень разнообразны и позволяют получать **X** в виде тонких пленок, квантовых точек, нанонитей и др. Пленки формируются при химическом осаждении из газовой фазы. В качестве прекурсора обычно используют бинарное соединение **A**, в котором массовая доля металла равна примерно 2/3. Для получения пленок **X** вещество **A** восстанавливают при высокой температуре газами **B₁** или **B₂**, имеющими плотность по водороду 11.7 и 17, соответственно.

Квантовые точки **X** получают с помощью окислительно-восстановительной реакции в растворе. Цепочка превращений, используемых в данном синтезе, имеет вид:



D – соль бескислородной кислоты (молярная масса соли – 260 г/моль), в которой металл входит только в состав аниона. Окислительно-восстановительной является лишь заключительная стадия.

1. Определите формулы веществ **X**, **A**, **B₂**, **C**, **D**. Ответ подтвердите расчетами и аргументами. **(5 баллов)**
2. Определите состав газа **B₁**. **(1 балл)**
3. Напишите уравнения всех пяти реакций. **(5 баллов)**

Всего – 11 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 5. Синтез полупроводника

1 – 2. Обозначим металл M , неметалл Y , тогда простейшая формула вещества $X - MY_2$. Из массовой доли $\omega(M) = 60\%$ следует, что $M(M) / M(Y) = 3$. Этому условию удовлетворяют две разумные формулы – TiO_2 и MoS_2 , однако первое вещество содержит металл в высшей степени окисления и не может быть получено восстановлением бинарного соединения. Следовательно, $X - MoS_2$. Металл – молибден.

В бинарном соединении A масса неметалла в 2 раза меньше массы молибдена. Подходит MoO_3 . Тогда газы B_1 и B_2 должны содержать серу и проявлять восстановительные свойства. Из плотности по водороду следует, что $B_2 - H_2S$. B_1 имеет дробную молярную массу $M = 23.3$ г/моль, следовательно, это – смесь H_2S с каким-то легким газом. Небольшим перебором легко находится: $B_1 = 2H_2S + H_2$.

MoO_3 – кислотный оксид, реагирует с аммиаком, образуя молибдаты аммония. Из молярного соотношения 7:6 находим: $C - (NH_4)_6Mo_7O_{24}$. При взаимодействии с H_2S образуется соль D , содержащая катион аммония, а в составе аниона – молибден (в степени окисления +6, так как превращение $C \rightarrow D$ – не ОВР) и сера. По молярной массе находим: $D - (NH_4)_2MoS_4$.

$X - MoS_2$,

$A - MoO_3$,

B_1 – смесь H_2S и H_2 в мольном соотношении 2 : 1,

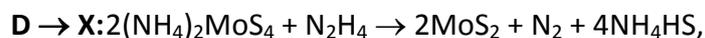
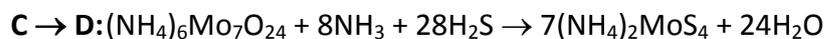
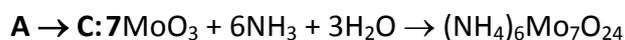
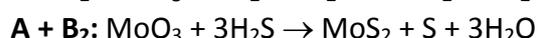
$B_2 - H_2S$,

$C - (NH_4)_6Mo_7O_{24}$,

$D - (NH_4)_2MoS_4$.

(по 1 баллу за каждое вещество)

3. Уравнения реакций:



возможны и другие продукты окисления гидразина.

(по 1 баллу за каждое уравнение)



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 6. Оксидные соты

Одним из наиболее перспективных мембранных материалов последнего времени является нанопористый анодный оксид алюминия (рис. 1). К его основным достоинствам, помимо всего прочего, можно отнести простоту получения и уникальную пористую структуру: прямые цилиндрические поры с гексагональным упорядочением, близким к идеальному.

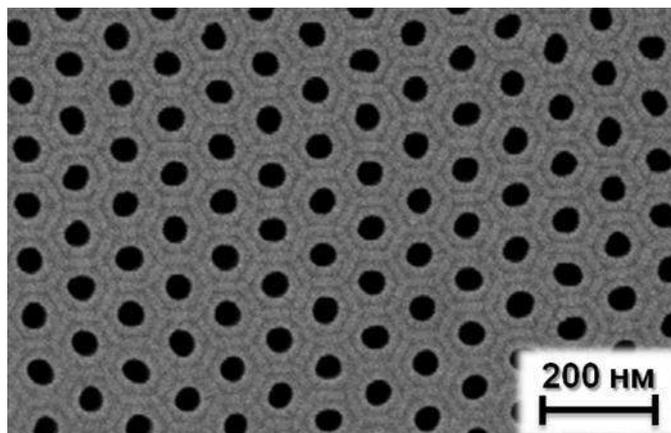


Рис. 1. Нанопористый анодный оксид алюминия

Для синтеза подобной оксидной плёнки толщиной 50 мкм и диаметром 1.2 см методом электрохимического окисления алюминиевой пластинки при 40 В достаточно пропустить заряд 113 Кл. Анализ раствора электролита (0.3 М водный раствор щавелевой кислоты, $V = 250$ мл) показал, что содержание катионов алюминия равно $1.1 \cdot 10^{-4}$ М, а масса полученного образца уменьшается на 3.3% после длительного прокаливания в инертной атмосфере при 1200 °С.

1. Напишите уравнения реакций, о которых идет речь в задаче. **(2 балла)**
2. Найдите плотность (в г/см^3) получаемых оксидных плёнок (не подвергнутых термическому воздействию). Выход по току примите равным 95%. **(5 баллов)**

Считается, что при этом образуется аморфный оксид алюминия, плотность которого равна 3.61 г/см^3 .

3. Исходя из этих данных, оцените пористость синтезированных образцов. Под пористостью принято понимать отношение суммарного объёма пор к объёму образца. **(2 балла)**

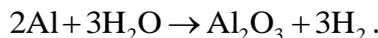
Всего – 9 баллов



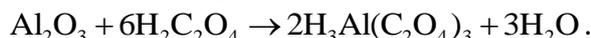
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 6. Оксидные соты

1. Уравнения реакций:

а) Электрохимическое окисление алюминия:



б) Растворение оксида алюминия в щавелевой кислоте:



2. Учтём, что выход по току составляет 95%. Тогда на окисление алюминия пошло

$$Q_{0.95} = 113 \text{ Кл} \cdot 0.95 = 107.35 \text{ Кл}$$

По закону Фарадея найдём массу образовавшегося оксида алюминия:

$$m = \frac{M \cdot Q_{0.95}}{n \cdot F} = \frac{102 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 107.35 \text{ Кл}}{6 \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{МОЛЬ}}} = 1.89143 \cdot 10^{-2} \text{ Г}$$

Однако в растворе было обнаружено присутствие катионов алюминия, то есть не весь оксид пошёл на формирование плёнки. Найдём массу растворившегося оксида:

$$m(\text{Al}^{3+}) = \nu \cdot M = C \cdot V \cdot M = 1.1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot \frac{250}{1000} \text{ Л} \cdot 27 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 7.425 \cdot 10^{-4} \text{ Г}$$

В пересчёте на оксид алюминия получим

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = m(\text{Al}^{3+}) \cdot \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2 \cdot M(\text{Al})} = 7.425 \cdot 10^{-4} \text{ Г} \cdot \frac{102 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{2 \cdot 27 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}} = 1.4025 \cdot 10^{-3} \text{ Г}$$

Значит, в самой плёнке осталось

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.89143 \cdot 10^{-2} \text{ Г} - 1.4025 \cdot 10^{-3} \text{ Г} = 1.75118 \cdot 10^{-2} \text{ Г}$$

Кроме того, при прокаливании масса плёнки уменьшилась. Следовательно, она содержала примеси (адсорбированные молекулы воды, оксалатные комплексы алюминия...). Таким образом, масса всей плёнки до прокалывания составляет

$$m = \frac{1.75118 \cdot 10^{-2} \text{ Г}}{1 - 0.033} \approx 1.811 \cdot 10^{-2} \text{ Г}$$

Найдём объём образца:

$$V = L \cdot S = L \cdot \pi \cdot r^2 = 50 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot 3.1416 \cdot \left(\frac{1.2}{2}\right)^2 \text{ см}^2 \approx 5.655 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$$

Плотность полученной мембраны:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.811 \cdot 10^{-2} \text{ Г}}{5.655 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3} = 3.2 \frac{\text{Г}}{\text{см}^3}$$

3. Так как отличие плотностей сплошного и пористого оксидов обусловлено наличием пор, то можно составить следующее уравнение (ε – пористость):

$$1 = \frac{m_{\text{оксида}} + m_{\text{пор}}}{m_{\text{мембраны}}} = \frac{m_{\text{оксида}}}{m_{\text{мембраны}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}} V_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}} V_{\text{мембраны}}} = \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}}} \cdot \frac{V_{\text{мембраны}} - V_{\text{пор}}}{V_{\text{мембраны}}} =$$

$$= \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}}} \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{мембраны}}} \right) = \frac{\rho_{\text{оксида}}}{\rho_{\text{мембраны}}} \cdot (1 - \varepsilon)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{мембраны}}}{\rho_{\text{оксида}}} = 1 - \frac{3.2 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}}{3.61 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 0.113 = 11.3\%$$

Система оценивания

1. Уравнения реакций – **2 балла**:
 - Электрохимическое окисление алюминия – 1 балл
 - Растворение оксида алюминия в щавелевой кислоте – 1 балл

2. Масса синтезированной мембраны – **3 балла**:
 - Масса оксида по закону Фарадея с учётом выхода по току – 1 балл
 - Масса растворившегося оксида алюминия – 1 балл
 - Поправка на наличие примесей в образце – 1 балл

Объём мембраны – **1 балл**
 Плотность оксидной плёнки – **1 балл**
 Итого 3 + 1 + 1 = **5 баллов**

3. Пористость синтезированного образца – **2 балла**

Всего за задачу 2 + 5 + 2 = 9 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 7. Новые материалы для литий-ионных аккумуляторов

В качестве материалов для анода в литий-ионных аккумуляторах требуются вещества, обладающие высокой устойчивостью. Одно из них – вещество **X** – соответствует этому требованию, но обладает низкой электрической и ионной проводимостью. Для получения сферических наночастиц вещества **X**, поверхность которых содержит атомы серебра, используют гидротермальный золь-гель синтез.

Исходным веществом для получения **X** служит бесцветная жидкость **A**, которая энергично взаимодействует с водой с выделением органического вещества **B** и белого осадка **C**, который при прокаливании образует устойчивый оксид **D**, содержащий 40 % кислорода по массе. Из 4,25 г **A** можно получить 1,00 г **D**. Известно, что вещество **B** может быть получено в одну стадию из 1-хлорбутана. Вещество **A** сначала вводят в реакцию с органическим веществом **E**, содержащим 38,71% C, 9,68% H и кислород. При кипячении **A** в избытке **E** образуется продукт **L**, причем из 1 г **A** можно получить 0,494 г **L**. Взаимодействием **A** с раствором нитрата серебра в **E** получены сферические частицы прекурсора, который при взаимодействии с раствором гидроксида лития в этаноле и последующем прокаливании на воздухе дает продукт **X**, имеющий при разных количествах введенного количества нитрата серебра на одинаковое количество остальных реагентов, следующий состав:

- (1) Li 5,95%; O 40,78%, Ag 2,29%, остальное – неизвестный элемент
(2) Li 5,81%; O 39,87%, Ag 4,49%, остальное – неизвестный элемент

1. Определите все неизвестные вещества. **(7 баллов)**
2. Напишите уравнения всех реакций. **(3 балла)**
3. Какую роль играет серебро при использовании **X** в качестве материала анода?
(1 балл)

Всего – 11 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 7. Новые материалы для литий-ионных аккумуляторов

1 – 2. Определим неизвестный оксид **Д**: запишем его формулу $\text{ЭO}_{m/2}$, где Э – неизвестный элемент, а m – его валентность. Тогда $M(\text{ЭO}_{m/2}) = 16 \cdot m / 2 / 0,4 = 20m$ г/моль.

при $m = 1$ $M(\text{Э}) = 20 - 8 = 12 - \text{C}$

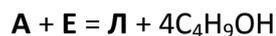
при $m = 2$ $M(\text{Э}) = 40 - 16 = 24 - \text{Mg}$

при $m = 3$ $M(\text{Э}) = 60 - 24 = 36 - \text{Cl}$

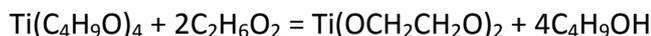
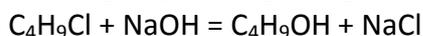
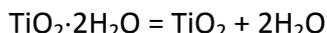
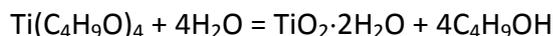
при $m = 4$ $M(\text{Э}) = 80 - 32 = 48 - \text{Ti}$.

Последний вариант подходит, так как известно, что TiO_2 образует наночастицы. Тогда $M(\mathbf{A}) = 4,25 \cdot 80 = 340$ г/моль, что соответствует тетрабутилтитанату $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, вещество **Б** – бутанол-1.

В веществе **Е** – $n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) = 38,71/12 : 9,68/1 : 51,61/16 = 3,23 : 9,68 : 3,23 = 1:3:1$. Такой простейшей формуле отвечает единственный состав – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, этиленгликоль.



$M(\mathbf{Л}) = 340 - 0,494 = 168$ г/моль что соответствует $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$.



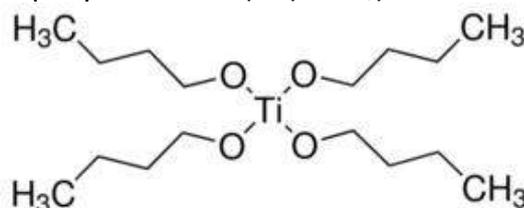
В веществе (1) – $n(\text{Li}) : n(\text{Ti}) : n(\text{O}) : n(\text{Ag}) = 5,95/7 : 50,98/48 : 40,78/16 : 2,29/108 = 0,85 : 1,06 : 2,55 : 0,021 = 1 : 1,25 : 3 : 0,025 = 4 : 5 : 12 : 0,1$.

В веществе (2) – $n(\text{Li}) : n(\text{Ti}) : n(\text{O}) : n(\text{Ag}) = 5,81/7 : 49,83/48 : 39,87/16 : 4,49/108 = 0,83 : 1,04 : 2,49 : 0,042 = 1 : 1,25 : 3 : 0,05 = 4 : 5 : 12 : 0,2$.

Таким образом **Х** – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, допированный серебром

Итак,

А – тетрабутилтитанат (тетрабутоксититан) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$



Б – бутанол-1

С – титановая кислота $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

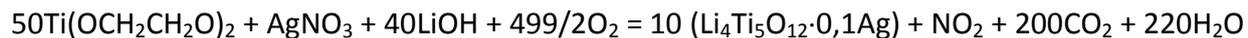
Д – оксид титана (IV) TiO_2

Е – этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Л – диэтиленгликольтитанат $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$

Х – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$

Уравнение реакции получения **X**:



3. Серебро обеспечивает проводимость

Система оценивания

7 веществ по 1 баллу	7 баллов
4 уравнения реакций по 0,5 балла	2 балла
Уравнение синтеза X	1 балл
Роль серебра	1 балл
Всего	11 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 8. Магнитные наночастицы

Образец руды, содержащий металлы **A** и **B**, сожгли в токе воздуха. Образовавшийся твердый остаток растворили в соляной кислоте, а затем нейтрализовали раствором аммиака. При этом выпал бурый осадок **A₁**, который отфильтровали. Через фильтрат пропускали ток углекислого газа до прекращения выпадения осадка **B₁**. Осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы, образовалось вещество **B₂**. Вещества **A₁** и **B₂** по отдельности растворили в соляной кислоте, при этом были получены растворы веществ **A₂** и **B₃**. К раствору **A₂** прибавляли избыток щелочи до тех пор, пока выпавший осадок полностью не перешел в бесцветный раствор вещества **A₃**. При добавлении к этому раствору раствора **B₃** наблюдалось выпадение коричневого осадка, который при прокаливании превратился в черный порошок, состоящий из наночастиц вещества **D**.

1. Определите неизвестные вещества, если известно, что в наночастицах **D** содержится 46,47 % **A** и 26,97 % **B** по массе. **(4 балла)**
2. Напишите уравнения всех описанных реакций. **(4 балла)**
3. Какую руду (минерал) могли использовать? **(1 балл)**

Всего – 9 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Решение задачи 8. Магнитные наночастицы

1. Можно предположить, что продуктом прокаливания является кислородное соединение. По свойствам соединений металла А можно предположить, что это – железо. Тогда в 100 г D содержится 46,67 г Fe, 26,67 г В и 26,67 г кислорода.

$$n(\text{Fe}) : n(\text{B}) : n(\text{O}) = (46,67/56) : (26,67/M(\text{B})) : (26,67/16) = 0,83 : (26,67/M(\text{B})) : 1,66 = 1 : (32,5/M(\text{B})) : 2.$$

Предположим, что $n(\text{Fe}) : n(\text{B}) = 1:1$ тогда $M(\text{B}) = 32,5$ г/моль – такого металла нет.

При $n(\text{Fe}) : n(\text{B}) = 1:2$, $M(\text{B}) = 65$ г/моль, что соответствует цинку. Значит, D – ZnFe_2O_4 , B – Zn, B₁ – ZnCO_3 , B₂ – ZnO, B₃ – ZnCl_2 , A₁ – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, A₂ – FeCl_3 , A₃ – $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

2. Уравнения реакций:

- 1) $2\text{ZnFeS}_2 + 13/2\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$
- 2) $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 5) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- 6) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
- 8) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{ZnCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$
- 9) $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2$
- 10) $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$
- 12) $2\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6] + \text{ZnCl}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{NaCl} + 4\text{NaOH}$
- 13) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

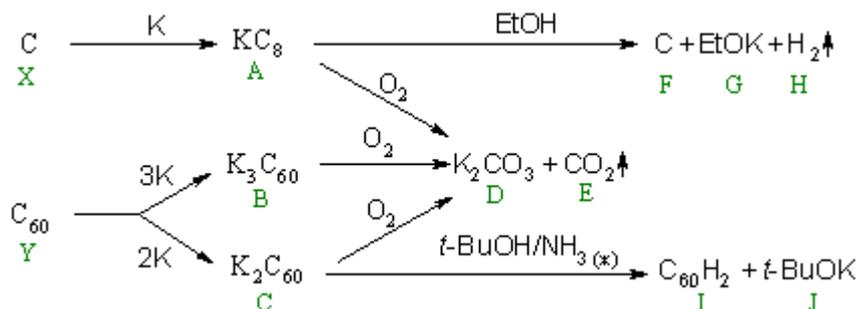
3. Исходная руда – смешанный сульфид железа и цинка ZnFeS_2 .

Система оценивания

Вещества A ₁ – A ₃ , B ₁ – B ₃ – по 0,5 балла, вещество D – 1 балл	4 балла
Уравнения реакций 1, 8, 12 – по 0,5 балла, остальные – по 0,25 балла	4 балла
Исходная руда	1 балл
Всего	9 баллов



Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 9. Там еще есть пустое место!



1.

- a) Приведенная на рисунке гранецентрированная кубическая ячейка содержит $1/4 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$ наночастицы **N**.
- б) Тетраэдр и октаэдр.
- в) Тетраэдрические пустоты лежат внутри куба на его больших диагоналях (по две на каждой), всего их будет **8**. Центры октаэдрических пустот лежат на ребрах куба, каждая такая пустота принадлежит ячейке только на четверть, еще одна октаэдрическая пустота находится в центре (принадлежит полностью кубической ячейке), следовательно, их будет $12/4 + 1 = 4$.

Таким образом, соотношение наночастиц и пустот обоих типов составляет **N:T:O = 4:8:4 = 1:2:1**. Возможные составы **NZ₂**, **NZ**, **NZ₃** (**q = 2, 1, 3**), отвечающие стехиометрическому (по условию) заполнению тетраэдрических, октаэдрических и одновременно обоих типов пустот.

2.

- a) Поскольку при заполнении пустот объем вещества не меняется (т.к. по условию не меняется размер частиц **N** и способ упаковки, следовательно, и плотность упаковки наночастиц **N**), то для $1 \text{ см}^3 \text{ Y}$:

- при образовании **B (NZ_n)** в 1 см^3 реагируют 1,682 г **Y** и $1,955 - 1,682 = 0,273$ г **Z**,
- при образовании **C (NZ_m)** в 1 см^3 реагируют 1,682 г **Y** и $1,864 - 1,682 = 0,182$ г **Z**,

$0,273/0,182 = 1,5$, то есть **n = 1,5m**. Сопоставляя это соотношение с найденными ранее **q**:

- **B: (NZ₃)**, **q = 3**, заполнены тетраэдрические и октаэдрические пустоты;
- **C: (NZ₂)**, **q = 2**, заполнены тетраэдрические пустоты.

- б) Найдем массу одного моля **N**, основываясь на их радиусе и плотности **Y**:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM/N_a}{A^3} = \frac{nM/N_a}{(2\sqrt{2}r_{NP})^3},$$

где n – число N , приходящееся на ячейку, M – молярная масса N , A – параметр элементарной ячейки (сторона куба, диагональ грани которого равна $4r_{NP}$).

$$M = \frac{\rho N_a (2\sqrt{2}r_{NP})^3}{n} = \frac{1,682 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 16\sqrt{2} \cdot 0,501^3 \cdot 10^{-21}}{4} \approx \underline{\underline{720,5 \text{ г/моль}}}$$

в) Обозначим молярную массу простого вещества Z как M_z :

1 см^3 вещества N с молярной массой $720,5 \text{ г/моль}$ имеет массу $1,682 \text{ г}$

1 см^3 вещества NZ_3 с молярной массой $(720,5 + 3M_z) \text{ г/моль}$ имеет массу $1,955 \text{ г}$

Поскольку, как было отмечено выше, при заполнении пустот объем вещества не меняется, то при образовании $B (NZ_3)$ количество частиц N в единице объема не изменится. Следовательно, для простого вещества Z :

$$1,682 / 720,5 = 1,955 / (720,5 + 3M_z)$$

$$M_z = (720,5 \cdot 1,955 / 1,682 - 720,5) / 3 \approx 39,0 \text{ г/моль} - \text{это } \underline{\underline{\text{калий}}}$$

Значит, $B - NK_3$ и $C - NK_2$.

Содержащийся в атмосфере газ E , образующийся при сгорании A , B , C , а также при действии кислот на (очевидно, калиевую соль) D , похоже, является оксидом, образующим с водой слабую кислоту. Поскольку газ G *очень* легкий (имеет молярную массу в 22 раза меньше) – то это водород, соответственно, $E - CO_2$. Другие легкие газы имеют молярные массы больше 10, для них молярная масса E будет больше 220, что будет слишком много для атмосферного газа.

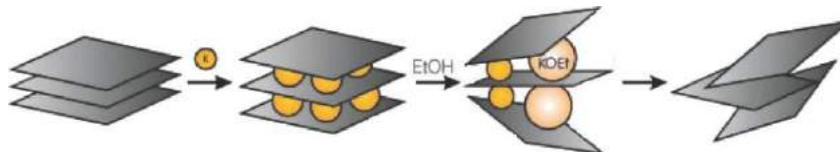
Если наночастица N состоит из углерода и имеет молярную массу $720,5 \text{ г/моль}$, то $N - \text{фуллерен } C_{60}$.

Аналогично пункту а) найдем массовую долю калия в C ($0,182 / 1,864 \cdot 100\% = 9,76\%$), а по соотношению массовых долей из условия массовую долю калия в A как $9,76 \cdot 2,96 = 28,89\%$. Поскольку A , как B и C , является соединением углерода и калия, по массовой доле калия можно определить его формулу как KC_8 . Так как при реакции A со спиртом выделяется водород (а не углеводороды) и образуется углерод, имеющий по микрофотографии явную слоистую структуру, то A (как и B с C) – соединение внедрения (интеркалят).

Поскольку при реакции C с бутанолом в жидком аммиаке не выделяется водород, то наночастица I должна содержать 2 атома водорода на 1 молекулу фуллерена: $I - C_{60}H_2$.

г) $Y - \underline{\underline{\text{графит}}}$ (сложен из слоев графена), а $X - \underline{\underline{\text{фуллерит}}}$ (состоит из молекул наночастиц фуллерена).

3. Эксфолированный графит, представляющий собой стопки листов графена (ответ «графен» засчитывается). Продукты реакции KC_8 с этанолом (водород и алкоголь) «разрывают» слои графита:

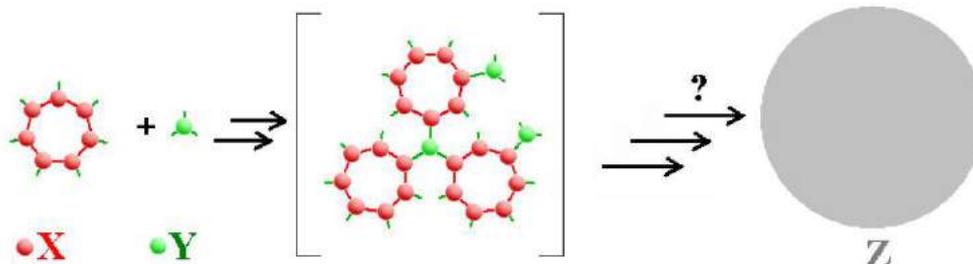




Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)

Задача 10. Моделирование и синтез каркасных наноструктур

Юный химик Полуэкт захотел изготовить замкнутые каркасные наноструктуры **Z** методом самосборки. Для этого он решил комбинировать **k**-валентные **k**-угольники из фрагментов **X** с трехвалентным фрагментом **Y**, при этом они по отдельности не образуют связей сами с собой, но легко реагируют друг с другом, как на рисунке (приведен пример для $k = 7$):

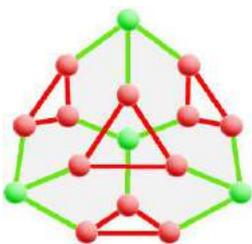


1. В каком мольном соотношении необходимо смешивать реагенты X_k и Y , чтобы они могли целиком прореагировать друг с другом с образованием **Z**? **(0,5 балла)** Используя теорему Эйлера для выпуклых многогранников, помогите Полуэктору найти все X_k , для которых возможно получение замкнутой каркасной наноструктуры **Z**. **(2,5 балла)** Опишите эти наноструктуры **Z** (сколько и каких вершин они содержат, в вершинах каких геометрических фигур расположены фрагменты Y , сколько и каких многоугольников содержат такие **Z**). **(2 балла)**
2. Укажите, как необходимо проводить реакцию синтеза **Z**: быстро сливать растворы вместе, или же медленно смешивать их по каплям; маленькие или большие концентрации реагентов при этом использовать. **(1 балл)** Поясните, что получится, если Полуэкт сделает все наоборот. **(1 балл)**
3. Каково может быть применение таких наноструктур **Z**? Какими свойствами они должны для этого обладать? **(1 балл)**
4. Допустим, трехвалентный фрагмент Y способен при нагревании образовывать связи сам с собой. Можно ли посоветовать Полуэктору использовать эту реакцию для сборки каркасных наноструктур, отвечающих таким же многогранникам, как и **Z**? Поясните. **(1 балл)**
5. Приведите пример химических структур, которые могут стоять за X_k и Y , если под буквами могут подразумеваться не только химические элементы, но и любые подходящие фрагменты, а связи $X-X$ и $X-Y$ могут быть представлены, в том числе, цепочками атомов. Объясните, за счет чего при этом будут связываться фрагменты. **(1 балл)**

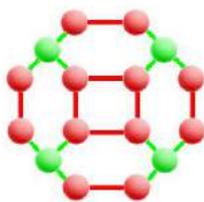
При решении считайте, что все каркасные наноструктуры **Z** содержат только два типа многоугольников и не содержат «свободных» связей.

Всего – 10 баллов

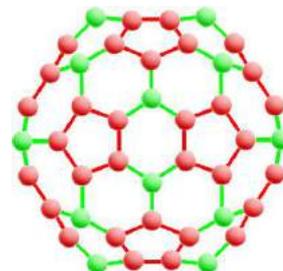
Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)
Решение задачи 10. Моделирование и синтез каркасных наноструктур



(1)



(2)



(3)

1.

- 1) Каждый фрагмент **Y** реагирует одновременно с тремя фрагментами **X**, каждый из которых не будет связан с другими фрагментами **Y**. Поэтому для любого **Z** соотношение **X/Y** будет постоянно и равно 3:1, следовательно, реагенты **X_k** и **Y** необходимо смешивать в соотношении 3:k.
- 2) Исходя из условий образования связей, циклы, отвечающие граням второго типа, могут быть образованы только из фрагментов (Y)–X–X–(Y) и (X)–Y–(X). То есть, данные циклы можно записать как (X₂Y)_p. У каждой такой грани 3p вершин.

Запишем общую формулу **Z** как **X_nY_m**.

Так как соотношение **X/Y** равно 3:1, то **n = 3m**.

Теорема Эйлера для выпуклых многогранников: **V + F – E = 2**. Здесь:

- **V = n + m = 4/3n** – общее число вершин многогранника,
- **E = n + 3m = 2n** – общее число ребер (ребра **X–X** принадлежат только многоугольникам **X_k**, число таких ребер равно общему числу **X** во всех таких многоугольниках; оставшиеся ребра – только **Y–X**, их число равно произведению количества **Y** на число образуемых им связей)
- **F = E + 2 – V** – общее число граней многогранника.

Следовательно, **F = 2n + 2 – 4/3n = 2/3n + 2**.

В то же время, общее число граней складывается из количеств граней двух типов: **F = F_k + F_{3p}**. Поскольку число граней первого типа равно **F_k = n/k**, то число граней второго типа составляет **F_{3p} = F – F_k = 2/3n + 2 – n/k**.

Запишем общее число ребер вторым способом: **E = kF_k/2 + 3pF_{3p}/2** (каждой грани первого типа принадлежит **k** ребер, а каждой грани второго типа принадлежит **3p** ребер, но любое из ребер принадлежит двум граням).

Подставляя, получаем **E = k·n/k/2 + 3pF_{3p}/2 = n/2 + 3pF_{3p}/2**. В то же время, **E = 2n**.

Тогда:

$$\frac{n}{2} + \frac{3p}{2} \left(\frac{2}{3}n + 2 - \frac{n}{k} \right) = 2n$$

$$2nkp + 6kp - 3pn = 3nk$$

$$n = \frac{6kp}{3p + 3k - 2kp}$$

Чтобы найти все X_k , для которых возможно получение замкнутой каркасной наноструктуры Z , проварьируем значения p и k в полученном выражении для n . Также необходимо помнить, что число вершин Y должно быть целым числом.

Для $p = 1$ (второй тип многоугольников – треугольник)

k	3	4	5	6	7	8	9	10
$n = \frac{6k}{3+k}$	3	24/7	15/4	4	21/5	48/11	9/2	60/13
$m = n/3$	1	6/7	5/4	4/3	7/5	16/11	3/2	20/13

Целочисленное решение получено только в одном случае, но этот случай противоречит условию о двух типах многоугольников. В данном случае все грани имеют треугольную форму.

Для $p = 2$ (второй тип многоугольников – шестиугольник)

k	3	4	5	≥ 6
$n = \frac{12k}{6-k}$	12	24	60	нет решения
$m = n/3$	4	8	20	

Для $p = 3$ (второй тип многоугольников – семиугольник) $n = \frac{18k}{9-3k}$.

Поскольку $k \geq 3$ (самым простым многоугольником является треугольник), в данном случае целочисленные неотрицательные решения отсутствуют.

То есть, получение замкнутой каркасной наноструктуры возможно всего в трех случаях: когда X_k имеет форму треугольников, квадратов и пятиугольников. Каждому случаю отвечает один многогранник.

- 3) Рассчитаем число вершин, ребер и граней всех типов для трех полученных многогранников, отвечающих трем возможным типам каркасов.

		Многогранник		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Число вершин у граней первого типа X_k	K	3	4	5
Число вершин у граней второго типа $(X_2Y)_p$	$3p$	6	6	6
Число вершин X	N	12	24	60
Число вершин Y	M	4	8	20
Общее число вершин	$V = n + m$	16	32	80
Число граней X_k	$F_k = n/k$	4	6	12
Число граней второго типа	$F_{3p} = 2/3n + 2 - n/k$	6	12	30
Число ребер	$E = 2n$	24	48	120
Многогранник Y_m		тетраэдр	куб	додекаэдр

Опишем структуру полученных каркасов.

1 многогранник: центры 4 треугольников X_3 лежат в вершинах тетраэдра, причем вершины этих треугольников расположены над гранями такого тетраэдра. В свою очередь, 4 атома Y лежат над центрами граней этого тетраэдра и в вершинах тетраэдра (который пропорционален тетраэдру, дуальному первому). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами второго тетраэдра.

2 многогранник: центры 6 квадратов X_4 лежат в вершинах октаэдра, причем вершины этих квадратов расположены над гранями такого октаэдра. В свою очередь, 8 атомов Y лежат над центрами граней этого октаэдра и в вершинах куба (который пропорционален кубу, дуальному октаэдру). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами куба.

3 многогранник: центры 12 пятиугольников X_5 лежат в вершинах икосаэдра, причем вершины этих пятиугольников расположены над гранями такого икосаэдра. В свою очередь, 20 атомов Y лежат над центрами граней этого икосаэдра и в вершинах додекаэдра (который пропорционален додекаэдру, дуальному икосаэдру). Большие диагонали шестиугольников соединяют попарно атомы Y между собой, одновременно являясь ребрами додекаэдра.

2. Замкнутые каркасы – не единственные возможные продукты реакций, которые могут получиться из таких реагентов. Очевидно, при высокой скорости реакции, могут образовываться такие фрагменты (например, очень длинные разветвленные цепочки $\dots-Y-X_k-(Y-X_k\dots)-Y-X_k-Y\dots$), для которых структура и стехиометрия не позволяет «свернуться» в замкнутый каркас. При высоких концентрациях также повышается вероятность встречи и реакции друг с другом неполных каркасов (например, связывание друг с другом фрагментов из половинки и $2/3$ каркаса), что тоже не приводит к целевому продукту.

Поэтому для высокого выхода целевых каркасов потребуются маленькие концентрации реагентов и медленное (по каплям) проведение реакции.

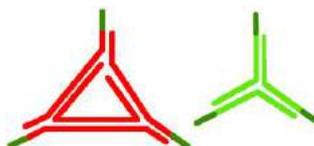
Если быстро слить концентрированные растворы реагентов, то вместо раствора целевых каркасов Z образуется малорастворимый высокомолекулярный материал типа смолы, в котором звенья Y и X_k соединены беспорядочным образом.

3. Нанокаркасы Z удобно использовать в качестве наноконтейнера для транспортировки веществ, например, лекарств. При этом необходимо, чтобы существовал способ «раскрытия» таких наноконтейнеров. Т.е. либо связи $X-X$, либо связи $X-Y$ должны разрушаться в нужном месте, например, в большой клетке (под действием ферментов либо при изменении pH среды). При этом, селективно разрушая только выборочные связи ($X-X$ либо $X-Y$) можно даже менять скорость высвобождения лекарства.
4. Несмотря на то, что фрагменты и X и Y трехвалентны, собрать из трехвалентных фрагментов Y многогранники аналогичные по структуре Z будет практически невозможно. Трехвалентный Y будет преимущественно образовывать наименее напряженные пятиугольники и шестиугольники. Это хорошо демонстрирует синтез

фуллеренов приводящий к смеси разных замкнутых оболочек с преобладанием фуллеренов C_{60} и C_{70} (практически без углеродного аналога третьего каркаса C_{80}). Два других каркаса, содержащие четырехугольники и треугольники, для углерода, а, следовательно, для типичных трехвалентных фрагментов не реализуются из-за слишком больших стерических затруднений. Поэтому нужно использовать подход, при котором структура реагентов и способ их связывания будет однозначно задавать *единственный* вариант замкнутого каркаса **Z**.

5. Пример: X_4 и X_5 – фосфоцены, Y – ионы меди (образование донорно-акцепторных связей между X и Y). (см. задачи «Медно-фосфорный многогранник», математика, заочный тур 2014 года и «Темплатный синтез», химия, очный тур 2012 года).

Фрагментами X_3 X_4 X_5 и Y могут также быть последовательности ДНК (в качестве «связей» между X и Y в этом случае будут выступать двойные цепочки, связывающиеся по принципу комплементарности):



пример для Y и X_3 , темным цветом отмечены «свободные» комплементарные последовательности ДНК, связывающие X и Y .