



## 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 аминогруппой. **(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) Решение задачи 1. Наноалмазы

### Общие замечания.

К сожалению, очень немногие отвечали на вопросы самостоятельно, т.е. старались выразить своими словами свои мысли. Этим немногим людям мы давали дополнительные очки. Многие другие механически копировали тексты из интернета. За бессмысленное копирование мы снижали оценки.

1. Внимательно прочтите вопрос! Речь идет не просто о свойствах наноматериала, а о сравнении наноматериала и кристаллического вещества.

Во всем объеме кристаллического вещества атомы (или молекулы) расположены в определенном порядке. Говорят, что в кристалле существует «дальний порядок» в расположении атомов (молекул). Наноматериалы состоят из отдельных наночастиц. В них «дальнего порядка» нет. Атомы упорядочены только в объеме отдельной наночастицы. Так устроены наноалмазы.

Многие отмечали, что у наноалмазов высока доля поверхностных атомов. Неплохое соображение! Но, это скорее свойство отдельной наночастицы, а не наноматериала. Наночастицы в наноматериале обязательно слипаются, и доля поверхностных атомов падает. А, вот, «дальний порядок» при слипании возникнуть не может.

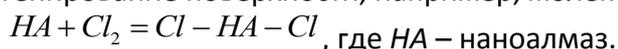
2. При взрыве на короткое время возникает область высокой температуры и высокого давления. Под действием высокой температуры газообразные молекулы углеродосодержащих веществ распадаются на атомы. Затем происходит конденсация углерода, образуются углеродные наночастицы. При высокой температуре и высоком давлении термодинамически выгодной модификацией углерода является алмаз, а не графит. Поэтому образующиеся наночастицы имеют структуру алмаза (гибридизация  $sp^3$ ). Размер алмазной наночастицы определяется временем существования зоны нужной высокой температуры и нужного высокого давления.

Температура и давление спадают быстро. При комнатной температуре и атмосферном давлении термодинамически выгодной модификацией углерода является графит. Однако, скорость превращения алмаза в графит в этих условиях очень мала. Размер алмазных наночастиц, образовавшихся при высоких температуре и давлении, не меняется.

Правильный ответ складывается из подчеркнутых фраз. Многие бездумно вставляли в свою работу файлы из интернета. За такие ответы – 1,5 балла, в лучшем случае.

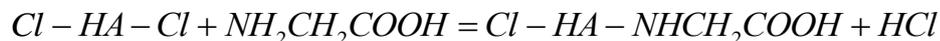
3. Атомы углерода в алмазе имеют  $sp^3$  гибридизацию. Атомы на поверхности наноалмазной частицы имеют по одной «свободной связи». Поэтому, они могут вступать в реакции присоединения, например, с галогенами: хлором, фтором, бромом, йодом.

Первая стадия – галогенирование поверхности, например, молекулярным хлором



Можно использовать другие хлорирующие агенты. Любое галогенирование считалось правильным ответом.

Вторая стадия – замещение галогена на поверхности при взаимодействии с аминокислотой:



Некоторые авторы предлагали на первой стадии окислить поверхность различными способами. Однако, в этом случае трудно будет провести реакцию замещения.

Кое-кто скопировал из интернета патент, в котором описан синтез конъюгата (нанокомпозита) наноалмаза с глицином. За копирование без всяких комментариев – максимум, 2 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 весовых%. Коэффициент теплопроводности чистой воды равен  $\kappa=0.6$  Вт / (м\*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  $3.5$  г/см<sup>3</sup>. Считайте, что добавка наноалмаза не изменяет плотность воды (4 балла).

Здесь было предложено два решения.

#### Решение 1.

Концентрация наноалмаза в весовых и объемных процентах определяется по формулам

$$c(\%) = \frac{M_{алмаз}}{M_{алмаз} + M_{вода}} \times 100$$

$$v(\%) = \frac{V_{алмаз}}{V_{раств}} \times 100$$

Связь между  $c$  и  $v$  дается соотношением

$$v = \frac{c}{\rho_{алмаз}} \times \rho_{воды}$$

В этом случае, мы считаем, что плотность раствора равна плотности чистой воды (см. последнюю фразу Условия!)

Коллоидный раствор, с концентрацией 10% весовых соответствует

$$v(\%) = \frac{10}{3,5} \times 1 = 2,85\%$$

Таким образом, максимальное увеличение коэффициента теплопроводности может составить

$$\Delta\nu(\%) = \frac{2,85}{1,5} \times 3 = 5,7\%$$

Максимальный коэффициент теплопроводности составит

$$\kappa = 0,6 + 0,6 \times 0,057 = 0,634 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$$

### **Решение 2.**

Возьмем 100 г коллоидного раствора с максимальной концентрацией наноалмазов. Он содержит 10 г наноалмазов (объем  $10/3.5 = 2.9 \text{ см}^3$ ) и 90 г воды (объем  $90 \text{ см}^3$ ). Объемная доля наноалмазов равна:  $2.9 / (90+2.9) = 0.031 = 3.1\%$ .

В этом случае мы предполагаем, что объем раствора равен сумме объемов составляющих.

Таким образом, максимальное увеличение коэффициента теплопроводности может составить

$$(3,1/1,5) \times 3 = 6,2\%$$

Максимальный коэффициент теплопроводности будет равен

$$\kappa = 0,6 + 0,6 \times 0,062 = 0,637 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$$

Оба решения считались верными!



## 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)**

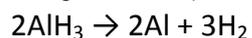
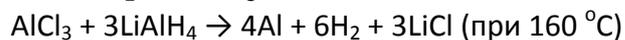
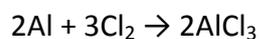
**Всего – 10 баллов**



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 2. Активные порошки**

1. X – Al, X<sub>1</sub> – AlCl<sub>3</sub>, X<sub>2</sub> – Al(nano), X<sub>3</sub> – AlH<sub>3</sub>

2. Уравнения реакций:



3. В высокую реакционную способность наноалюминия вносит вклад избыточная поверхностная энергия наночастиц, которая при хранении уменьшается из-за окисления поверхности.

4. Другие способы получения Al(nano) – осаждение из газовой фазы, взрывное диспергирование.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Задача 3. Кубок Ликурга



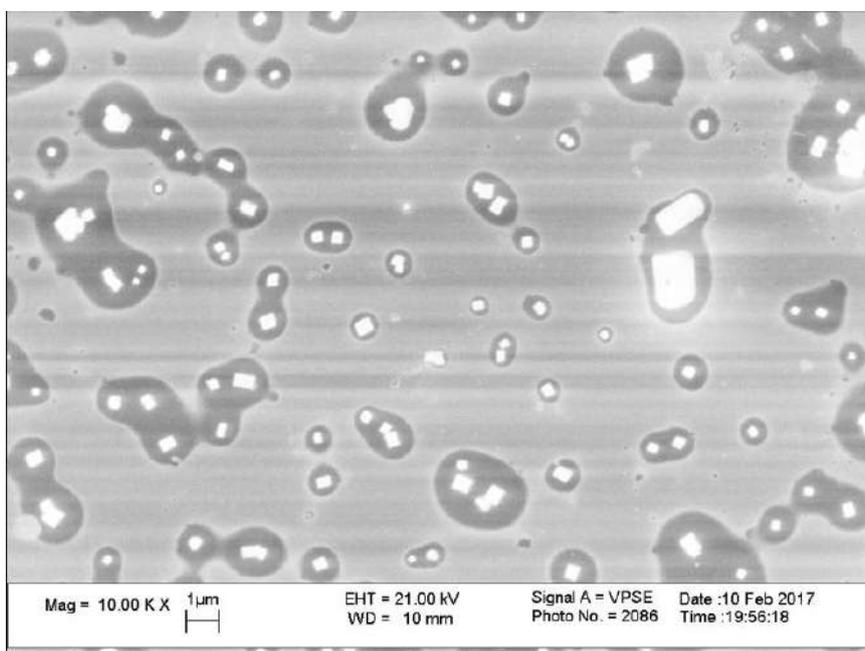
Кубок Ликурга – это знаменитый памятник античного стеклоделия. Он выполнен из полупрозрачного стекла, которое кажется красным в проходящем свете и зеленым в отраженном. Состав стекла кубка Ликурга в массовых процентах:

$\text{SiO}_2$  74%,  $\text{Na}_2\text{O}$  15%,  $\text{CaO}$  6.8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.5%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.2%,  $\text{Ag}$  0.03%,  $\text{Au}$  0.004%.

Современные оконные стекла, производимые в различных странах, имеют состав:

$\text{SiO}_2$  68-75%,  $\text{Na}_2\text{O}$  11-15%,  $\text{CaO}$  6-11%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0-3%,  $\text{K}_2\text{O}$  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  $\text{SiO}_2$ , 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  $2.55 \text{ г/см}^3$ , а плотность золота  $19.32 \text{ г/см}^3$ . **(3 балла)**

**Всего – 13 баллов**



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 3. Кубок Ликурга

1. Для производства стекла кубка Ликурга можно использовать шихту оконного стекла, в которую необходимо добавить оксид железа.
2. Дихроизм – это явление, которое заключается в различной окраске в зависимости от местоположения источника света. В отраженном свете кубок зеленый, а в проходящем – красный.
3. Размеры капель от 0.5 до 3 мкм.
4. Железо могло попасть в стекло вместе с кварцевым песком.
5. SiO<sub>2</sub> вводят в шихту в виде кварцевого песка.

$$m(\text{SiO}_2) = 1000 \cdot 0.74 = \mathbf{740 \text{ г}}$$

Na<sub>2</sub>O вводят в стекло в виде карбоната натрия.

$$m(\text{Na}_2\text{O}) = 1000 \cdot 0.15 = 150 \text{ г}$$
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 150 / 62 \cdot 106 = 256.45 \text{ г}$$

с учетом 3% потери:  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 256.45 / 0.97 = \mathbf{264.38 \text{ г}}$

CaO вводят в стекло в виде карбоната кальция и фосфата кальция

$$n(\text{P}_2\text{O}_5) = 1000 \cdot 0.002 / 142 = 0.0141 \text{ моль}$$
$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0.0141 \cdot 310 = \mathbf{4.37 \text{ г}}$$
$$n(\text{CaO}) = 1000 \cdot 0.068 / 56 = 1.2143 \text{ моль, из них } 0.0141 \cdot 3 = 0.0423 \text{ моль придет с фосфатом}$$
$$m(\text{CaCO}_3) = (1.2143 - 0.0423) \cdot 100 = \mathbf{117.2 \text{ г}}$$

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводят в стекло в виде корунда

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1000 \cdot 0.025 = \mathbf{25 \text{ г}}$$

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводят в стекло в виде оксида железа (III)

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1000 \cdot 0.015 = \mathbf{15 \text{ г}}$$

Серебро вводят в стекло в виде нитрата серебра

$$m(\text{AgNO}_3) = 1000 \cdot 0.0003 / 108 \cdot 170 = \mathbf{0.47 \text{ г}}$$
$$m(\text{Au}) = 1000 \cdot 0.00004 = \mathbf{0.04 \text{ г}}$$

6.  $V(\text{НЧ}) = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (40 \text{ нм})^3 = \frac{4}{3} \pi \cdot (4 \cdot 10^{-6} \text{ см})^3 = 2.68 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$   
 $m(\text{НЧ}) = V \cdot \rho = 2.68 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot 19.32 \text{ г/см}^3 = 5.18 \cdot 10^{-15} \text{ г}$   
 $N(\text{НЧ}) = m / m(\text{НЧ}) = 0.04 \text{ г} / 5.18 \cdot 10^{-15} \text{ г} = 7.7 \cdot 10^{12} \text{ частиц в 1 кг стекла}$   
 $V(\text{стекла}) = m / \rho = 1000 \text{ г} / 2.55 \text{ г/см}^3 = 392.16 \text{ см}^3$

Предположим, что каждая наночастица расположена в центре куба, тогда ребро куба и будет расстоянием между НЧ.

$V(\text{куба}) = V(\text{стекла}) / N(\text{НЧ}) = 392.16 \text{ см}^3 / 7.7 \cdot 10^{12} = 5.09 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3$   
 $a(\text{куба}) = (5.09 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3)^{1/3} = \mathbf{3.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}}$



## 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/см<sup>3</sup>. **(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) Решение задачи 4. Фотокатализаторы

1. Количество адсорбированного азота равно

$$v = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}$$

Это соответствует  $N = v \cdot N_A = \frac{\rho V N_A}{M}$  молекулам азота.

Так как они образуют монослой, то занимаемая площадь равна

$$S = s_{N_2} \cdot N = \pi r_{N_2}^2 \cdot \frac{\rho V N_A}{M} = \pi \cdot (0,16 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 \cdot \frac{808 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{МОЛЬ}}}{0,028 \frac{\text{кг}}{\text{МОЛЬ}}} = 210 \text{ м}^2$$

По условию, масса оксида титана равна 1 г, поэтому удельная площадь поверхности равна 210 м<sup>2</sup>/г.

2. Предположим, что количество частиц оксида титана в одном грамме равно  $n$ . Тогда суммарная площадь поверхности частиц равна

$$S_n = S_1 \cdot n = 4\pi r^2 n,$$

а суммарный объём равен

$$V_n = V_1 \cdot n = \frac{4}{3} \pi r^3 n$$

Кроме того, известно, что площадь поверхности равна 210 м<sup>2</sup>, а объём равен

$$V_n = \frac{m}{\rho}$$

Составим систему уравнений и решим её.

$$\begin{cases} 210 = 4\pi r^2 n \\ \frac{m}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r^3 n \end{cases}$$

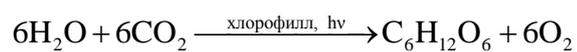
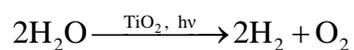
$$r = \frac{m}{70\rho} = \frac{10^{-3} \text{ кг}}{70 \text{ м}^2 \cdot 4050 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,5 \text{ нм}$$

Значит, диаметр наночастиц равен 7 нм.

3. Эффективность фотокатализатора (как и любого другого гетерогенного катализатора) зависит от площади контакта катализатор/реагенты и количества активных центров на его поверхности. Следовательно, чем больше удельная площадь поверхности диоксида титана, тем выше его эффективность.

Как известно, уменьшение размеров частиц приводит к увеличению площади поверхности материала, так как на поверхности оказывается большее число атомов. Таким образом, снижение размера частиц повышает эффективность фотокатализатора.

Примеры фотокаталитических химических реакций:





## 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)**

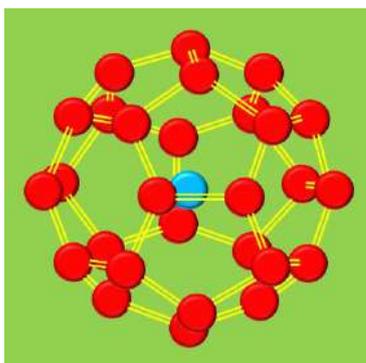
*Указание.* В расчетах используйте максимально точные атомные массы элементов.

**Всего – 7 баллов**



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 5. Фуллерен с нечетным числом атомов

1. Структуру соединения  $C_{29}$  можно представить как «оболочку» из фуллерена  $C_{28}$  (четыре шестиугольника и четыре пятиугольника, в вершинах которых расположены атомы углерода), в центре которого расположен ещё один атом углерода, стабилизирующий молекулу за счёт включения неспаренных электронов «оболочки» в четыре ковалентные связи с «ядром». На рисунке схематично изображено строение молекулы  $C_{29}$ . Синим цветом выделен центральный атом углерода, красным – атомы, входящие в состав «оболочки».



2. Обозначим формулу продукта наиболее полного гидрирования  $C_{29}H_n$  и найдём число атомов водорода. Молярная масса такого соединения равна  $M(C_{29}H_n) = 29 \cdot A(C) + n \cdot A(H)$ , где  $A(C)$  – атомная масса углерода,  $A(H)$  – атомная масса водорода. Значит, массовую долю водорода можно выразить как

$$\omega = \frac{n \cdot A(H)}{M(C_{29}H_n)} \cdot 100\%$$

Таким образом, определим  $n$ :

$$\omega = \frac{n \cdot A(H)}{M(C_{29}H_n)} \cdot 100\%$$

$$n = \frac{\omega \cdot M(C_{29}H_n)}{A(H) \cdot 100\%} = \frac{\omega \cdot (29 \cdot A(C) + n \cdot A(H))}{A(H) \cdot 100\%}$$

$$n = \frac{6,494\% \cdot (29 \cdot 12,0107 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + n \cdot 1,00794 \frac{\text{г}}{\text{моль}})}{1,00794 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 100\%} = \frac{6,494}{1,00794 \cdot 100} \cdot (348,3103 + n \cdot 1,00794)$$

$$\frac{1,00794 \cdot 100}{6,494} n = 348,3103 + 1,00794 n$$

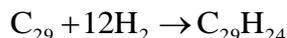
$$\frac{1,00794 \cdot 100}{6,494} n - 1,00794 n = 348,3103$$

$$\frac{1,00794 \cdot 100 - 1,00794 \cdot 6,494}{6,494} n = 348,3103$$

$$n = 24$$

Значит, формула продукта наиболее полного гидрирования  $C_{29}H_{24}$ .

Уравнение реакции:

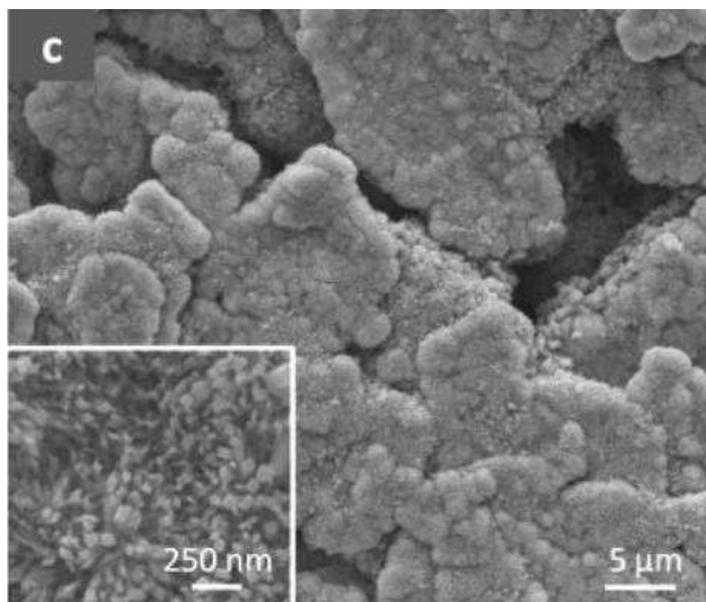


3. Каждый атом углерода в «оболочке» связан с тремя другими, при этом некоторые связи в данной структуре должны быть двойными (так как углерод четырёхвалентный). «Центральный» атом углерода связан одинарными связями с четырьмя атомами углерода из «оболочки» (каждый из которых соединён ещё с тремя атомами углерода из «оболочки»), поэтому 5 атомов из 29 имеют только одинарные связи (у каждого из них по 4 такие связи). Следовательно, только 24 атома углерода имеют двойную связь. Так как атомы углерода соединяются попарно, то двойных связей всего 12. Гидрирование  $C_{29}$  осуществляется только по кратным связям (без разрыва связей C–C), поэтому данное соединение не может присоединить большее число атомов водорода.



## 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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)**  
**Решение задачи 6. Наноструктурированный источник тока**

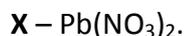
1. Из условия очевидно, что **Y** и **Z** – кислородсодержащие соединения, обозначим их  $\text{Э}_2\text{O}_y$  и  $\text{Э}_2\text{O}_z$ . Тогда получим условие на массовую долю элемента Э:

$$\frac{2M(\text{Э})}{2M(\text{Э})+16y} - \frac{2M(\text{Э})}{2M(\text{Э})+16z} = 0.062$$

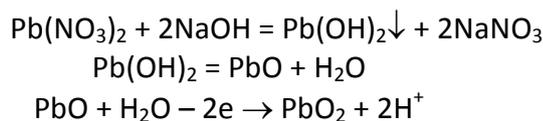
После небольшого перебора по  $y$  и  $z$  находим: При  $y = 2$  и  $z = 4$ ,  $M(\text{Э}) = 207$  г/моль.



Молярная масса исходной соли:  $M(\text{X}) = 223 \cdot 1.484 = 331$  г/моль, это – нитрат свинца(II),

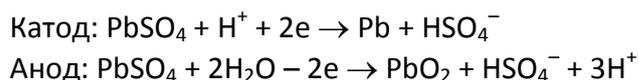


2. Уравнения реакций:

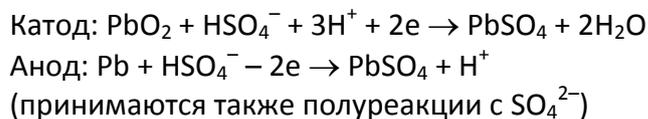


3. Возьмем простой автомобильный аккумулятор, в котором второй электрод – Pb, а электролит – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На катоде всегда происходит восстановление, на аноде – окисление.

**Зарядка (несамопроизвольный процесс).**



**Разрядка (самопроизвольный процесс).**





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

### Задача 7. Частицы золота

Наночастицы золота синтезировали по следующей методике: раствор  $\text{HAuCl}_4$  смешали в определенном соотношении с раствором ароматической кислоты **X** в избытке щелочи при комнатной температуре, затем добавили твердый  $\text{NaBH}_4$ . 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**

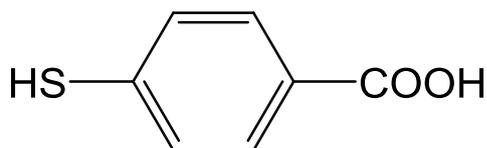


## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 7. Частицы золота

1. Семь атомов золота и три остатка кислоты имеют массу:

$$7 \cdot 197 + 3M = 52348 - 50513,$$

откуда  $M = 152$  Да. Это – молекулярная масса аниона. Такую массу имеет анион меркаптобензойной кислоты  ${}^{-}\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^{-}$ . Из трех изомерных кислот, отличающихся взаимным расположением двух функциональных групп, симметричной является только 4-меркаптобензойная кислота (рМВА):



**X**

2. Пусть Y содержит  $a$  атомов Au и  $b$  остатков X, тогда

$$197a + 152b = 26782.$$

Уравнение решается подбором с учетом того, что  $a$  – четное, но не делится на 4. Кроме того, из анализа состава более крупных частиц следует, что атомов золота – примерно в 2.5 раза больше, чем анионов.

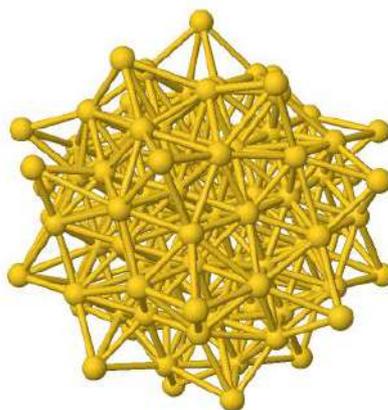
$$a = 102, b = 44.$$



3. Пусть  $R$  – радиус металлического ядра,  $r = 0.144$  нм – радиус атома золота, тогда

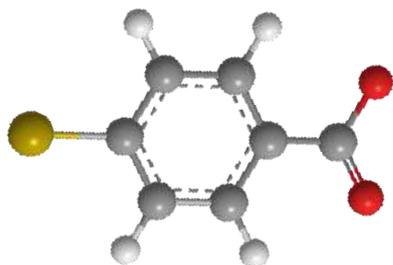
$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{102 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{0.74},$$

откуда  $R = 0.744$  нм.



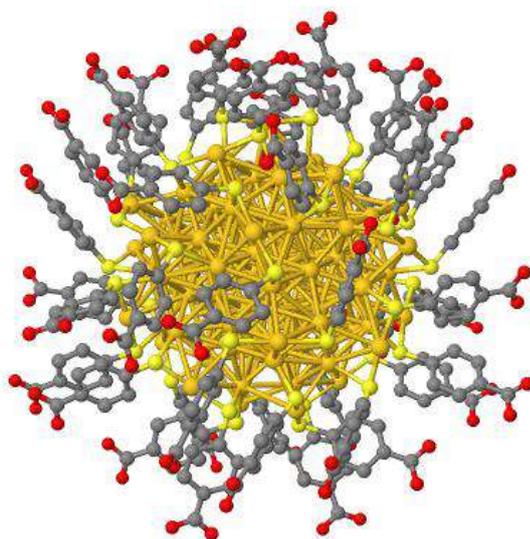
$\text{Au}_{102}$

Оценим линейный размер остатка:



$$l(S-C) + 2l(C-C) + l(C-C) + 1/2 \cdot l(C-O) = 0.182 + 2 \cdot 0.140 + 0.154 + 1/2 \cdot 0.132 = 0.682 \text{ нм.}$$

Полный радиус частицы:  $0.744 + 0.682 = 1.426 \text{ нм} \approx 1.4 \text{ нм.}$





## 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	$\omega(\text{Ca})$	$\omega(\text{P})$	$\omega(\text{O})$
<b>A</b>	39.89	18.51	41.40
<b>B</b>	39.74	?	?
<b>C</b>	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)**  
**Решение задачи 8. Нанотехнологии в стоматологии**

1. Заметим, что для соединения **A** сумма массовых долей приведенных элементов не равна 1, причем на остаток приходится 0.20%. Столь низкое массовое содержание наверняка связано с присутствием водорода, тогда:

$$\text{Ca} : \text{P} : \text{O} : \text{H} = \frac{39.89}{40.08} : \frac{18.51}{30.97} : \frac{41.40}{16.00} : \frac{0.20}{1.01} = 5 : 3 : 13 : 1.$$

Истинный состав **A** –  $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{13}\text{H}$  или  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  – это гидроксиапатит. Расчет показывает, что соотношение числа атомов кальция и фосфора в формульной единице **C** то же, что и для **A**. Следовательно, с учетом указания, что это родственная смешанная соль, ее состав можно представить в виде  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3)_a\text{An}$ , где **An** – анион с зарядом  $a^-$ .

$M(\text{An}) = \left( \frac{40.08 \cdot 5}{0.3889} - 40.08 \cdot 5 - 94.97 \cdot 3 \right) \cdot a = 30.0 \cdot a$  (г/моль), что соответствует карбонату, тогда **C** –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$  (карбонатапатит).

Применяя аналогичные рассуждения к веществу **B** и производя соответствующие выкладки, получим, что в данном случае эквивалент нефосфатного аниона равен 19 г/моль. Учитывая биологическое значение **B**, речь идет о фторапатите  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

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

2. Плотность зубной пасты легко вычислить, имея в руках тюбик, ее содержащий, примерно, 1.25 г/мл. Тогда тюбик объемом 60 мл будет содержать 75 г пасты, которая в пределе может быть представлена только наночастицами соединения **A**. Тогда стоимость 1 г наночастиц может составлять по минимуму  $(1000-100)/75 = 12$  рублей, что, конечно, является нереалистической оценкой ввиду незначительного содержания гидроксиапатита в зубной пасте, наценки производителя и т.д.
3.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .

Молочная кислота, снижая pH в ротовой полости, ответственна за деградацию зубной эмали.

4. Мольное соотношение кислорода и хлора в соединении **E** – 1:2. Тогда молекулярную формулу соединения **E** можно записать как  $\text{Z}_4(\text{OCl}_2)_n$ , где  $n$  – степень окисления элемента Z. Отсюда:

$$M(\text{Z}) = \frac{(100 - 6,03 - 26,71) \cdot 16}{6,03 \cdot n} = 178,47 \cdot n^{-1}$$

Перебор возможных вариантов приводит к единственному ответу: неизвестный элемент – гафний, образующий соединение состава  $\text{HfOCl}_2$ , которое при разложении образует оксид гафния (IV)  $\text{HfO}_2$  (соединение **D**) и хлорид гафния (IV) (соединение **F**). Последний не подходит на роль **D**, так как он взаимодействует с водой.

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

5. Выбор оксида гафния был определен его потенциалом в качестве рентгеноконтрастного агента – известно, что из-за высокого атомного номера у гафния довольно большой коэффициент ослабления по отношению к рентгеновскому излучению, наиболее часто применяемому в диагностике стоматологических заболеваний.
6. В таком виде в статье представлена структура олигопептида, входящего в состав наночастиц для таргетирования их в отношении *Streptococcus mutans*, записанная при помощи однобуквенных обозначений аминокислот.



## 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:

<b>M<sub>АК</sub>, Да</b>	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) Решение задачи 9. Расшифровка пептида

1.

- 1) Для удобства дальнейших расчетов определим суммарную массу всех аминокислотных остатков (АКО) в пептиде:

$$M_0 = M - M_{H_2O} = 1228,7 - 18,0 = 1210,7 \text{ Да.}$$

- 2) По справочнику сопоставим аминокислоты значениям их масс, а также рассчитаем массы соответствующих им АКО:

АК	Gly	Pro	Leu	Lys	Phe	Arg	Tyr
<b>M(АК), Да</b>	75,1	115,1	131,2	146,2	165,2	174,2	181,2
<b>M(АКО), Да</b>	57,1	97,1	113,2	128,2	147,2	156,2	163,2

- 3) Масса семи АКО:

$$M_{7\text{АКО}} = 57,1 + 97,1 + 113,2 + 128,2 + 147,2 + 156,2 + 163,2 = 862,2 \text{ Да.}$$

То есть, на повторы приходится  $M_x = M_0 - M_{7\text{АКО}} = 1210,7 - 862,2 = 348,5 \text{ Да}$ , что больше массы какого-либо одного АКО.

- 4) Поскольку для решения придется перебирать комбинации АКО, для удобства составим таблицу сумм масс АКО по две:

		Gly	Pro	Leu	Lys	Phe	Arg	Tyr
Gly	57,1	114,2						
Pro	97,1	154,2	194,2					
Leu	113,2	170,3	210,3	226,4				
Lys	128,2	185,3	225,3	241,4	256,4			
Phe	147,2	204,3	244,3	260,4	275,4	294,4		
Arg	156,2	213,3	253,3	269,4	284,4	303,4	312,4	
Tyr	163,2	220,3	260,3	276,4	291,4	310,4	319,4	326,4

и рассортируем их в порядке возрастания для удобства поиска:

114,2 154,2 170,3 185,3 194,2 204,3 210,3 213,3 220,3 225,3 226,4 241,4 244,3 253,3  
 256,4 260,3 260,4 269,4 275,4 276,4 284,4 291,4 294,4 303,4 310,4 312,4 319,4 326,4.

- 5) Поскольку число десятых в  $M_x = 348,5 \text{ Да}$  нечетно, то очевидно, что одним из повторяющихся АКО является Gly либо Pro. Вычтем их массы из  $M_x$ :

$$\text{Gly } M_1 = 348,2 - 57,1 = 291,4 \text{ Да (совпадает с } M(\text{Lys-Tyr}),$$

$$\text{Pro } M_2 = 348,5 - 97,1 = 251,4 \text{ Да.}$$

- 6) Поскольку у  $M_2$  число десятых четно, то на следующем этапе вычтем из нее массы ЛКО, для которых числа десятых также четны: Leu, Lys, Phe, Arg и Tyr, а также Gly<sub>2</sub>, Pro<sub>2</sub> и GlyPro.

	Gly <sub>2</sub>	Pro <sub>2</sub>	GlyPro	Leu	Lys	Phe	Arg	Tyr
251,4	137,2	57,2	97,2	138,2	123,2	104,2	95,2	88,2

Так как ни одного нового соответствия не найдено, сумма АКО  $M_x = 348,5$  Да отвечает единственному набору: Gly+Lys+Tyr.

Следовательно, аминокислотный состав исследуемого пептида Arg<sub>1</sub>Gly<sub>2</sub>Leu<sub>1</sub>Lys<sub>2</sub>Phe<sub>1</sub>Pro<sub>1</sub>Tyr<sub>2</sub>.

2.

1) Рассчитаем массы АКО для фрагментов 1-5:

Фрагмент	1	2	3	4	5
$\sum M$ , Да	238,3	279,4	406,5	434,6	465,6
$\sum M(АКО)$ , Да	220,3	261,4	388,5	416,6	447,6

2) Проверяя на соответствие по списку из ответа 1, находим, что масса фрагмента 1 точно совпадает с  $M(\text{Gly-Tyr})$ .

3) Поскольку  $M = 261,4$  Да в списке нет, фрагмент содержит более двух АКО, включая один из легких (Gly либо Pro):

Для Gly  $M_3 = 261,4 - 57,1 = 204,3$  Да (совпадает с  $M(\text{Gly-Phe})$ ),

Для Pro  $M_4 = 261,4 - 97,1 = 164,3$  Да (в списке отсутствует).

4) Поскольку число десятых долей в  $M = 388,5$  Да нечетно, то очевидно, что одним из повторяющихся АКО является Gly либо Pro:

Для Gly  $M_5 = 388,5 - 57,1 = 331,4$  Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет, а большее число АКО будет противоречить числу аминокислот в полипептиде по условию),

Для Pro  $M_6 = 388,5 - 97,1 = 291,4$  Да (совпадает с  $M(\text{Lys-Tyr})$ ).

5)  $M = 416,6$  Да:

Gly  $M_7 = 416,6 - 57,1 = 359,5$  Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет),

Pro  $M_8 = 416,6 - 97,1 = 319,5$  Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет).

Leu  $M_9 = 416,6 - 113,2 = 303,4$  Да (совпадает с  $M(\text{Arg-Phe})$ ),

Lys  $M_{10} = 416,6 - 128,2 = 288,4$  Да (в списке отсутствует).

Phe  $M_{11} = 416,6 - 147,2 = 269,4$  Да (совпадает с  $M(\text{Agr-Leu})$ ),

Agr  $M_{12} = 416,6 - 156,2 = 260,4$  Да (совпадает с  $M(\text{Leu-Phe})$ ).

Tyr  $M_{13} = 416,6 - 163,2 = 253,4$  Да (в списке отсутствует).

6)  $M = 447,6$  Да:

Gly  $M_{14} = 447,6 - 57,1 = 390,5$  Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет),

Pro  $M_{15} = 447,6 - 97,1 = 350,5$  Да (двойных сочетаний АКО с такой массой в списке нет).

Leu  $M_{16} = 447,6 - 113,2 = 334,4$  Да (в списке отсутствует),

Lys  $M_{17} = 447,6 - 128,2 = 319,4$  Да (совпадает с  $M(\text{Arg-Tyr})$ ).

Phe  $M_{18} = 447,6 - 147,2 = 300,4$  Да (в списке отсутствует),

Agr  $M_{19} = 447,6 - 156,2 = 291,4$  Да (совпадает с  $M(\text{Lys-Tyr})$ ).

Tyr  $M_{20} = 447,6 - 163,2 = 284,4$  Да (совпадает с  $M(\text{Agr-Lys})$ ).

7) Таким образом, состав фрагментов (АКО приведены в алфавитном порядке):

1	2	3	4	5
Gly-Tyr	Gly-Gly-Phe	Lys-Pro-Tyr	Arg-Leu-Phe	Arg-Lys-Tyr
220,3	261,4	388,5	416,6	447,6

3.

- 1) Leu есть в одном фрагменте из 3х аминокислотных остатков, хотя встречается единожды – значит, он расположен в центре фрагмента 4, что приводит к следующим двум вариантам структур: Arg-Leu-Phe или Phe-Leu-Arg.
- 2) Arg есть в двух фрагментах, хотя встречается единожды, следовательно, фрагменты 4 и 5 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe или Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr).
- 3) Phe есть в двух фрагментах, хотя встречается единожды – фрагменты 2 и 4 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly или Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr).
- 4) Gly есть в двух фрагментах, причем в одном – дважды (что соответствует его встречаемости в структуре) – фрагменты 1 и 2 пересекаются по этой аминокислоте, что приводит к следующим двум вариантам структур: (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr или Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr)
- 5) Pro есть в одном фрагменте и встречается он в пептиде единожды – значит, он в центре либо на «свободном» конце фрагмента 3, что приводит к следующим вариантам структур: Lys-(Pro, Tyr) или Tyr-(Pro, Lys).
- 6) Последовательности АКО **1-2-4-5** Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-(Lys, Tyr) (или **5-4-2-1** (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr) и **3** Lys-(Pro, Tyr) (или Tyr-(Pro, Lys)) могут быть соединены с пересечением по Lys либо по Tyr. Однако только вариант с пересечением по Tyr удовлетворяет условию наличия в структуре 2 Lys и 2 Tyr:
 

**1-2-4-5-3** Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-(Pro, Lys) (или **3-5-4-2-1** (Pro, Lys)-Tyr-Lys-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr) и

**3-1-2-4-5** (Pro, Lys)-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr (или **5-4-2-1-3** (Lys, Tyr)-Arg-Leu-Phe-Gly-Gly-Tyr-(Pro, Lys).
- 7) Найдем массу N-концевой аминокислоты:  $347,3 - 167,1 + 1 = 181,2$  Да – это Tyr. Следовательно, последовательность аминокислот в пептиде: Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-Pro-Lys. Реакция арилирования полипептида 2,4-

динитрофторбензолом приводит к образованию окрашенного в желтый цвет 2,4-динитрофенильного производного N-концевой аминокислоты. Найдем массу этой аминокислоты:

$$347,3 - (12,01 \cdot 6 + 3 + 2 \cdot (14,01 + 32)) + 1 = 347,3 - 167,1 + 1 = 181,2 \text{ Да} - \text{ это Tyr.}$$

Следовательно, последовательность фрагментов в пептиде:

1-2-4-5-3 Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu(Ile)-Arg-Lys-Tyr-(Pro, Lys)

или

5-4-2-1-3 Tyr-Lys-Arg-Leu(Ile)-Phe-Gly-Gly-Tyr-(Pro, Lys).

4. По очереди введя в поисковике все возможные варианты последовательности аминокислот, можно найти, что биологически активным является только  $\alpha$ -неоэндофин (ему отвечает последовательность Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-Arg-Lys-Tyr-Pro-Lys). Он относится к группе опиоидных пептидов, которые обладают болеутоляющим действием, система опиоидных пептидов головного мозга играет важную роль в формировании мотиваций, эмоций, поведенческой привязанности, реакции на стресс и боль, а также в контроле приёма пищи.



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

### Задача 10. Модификации

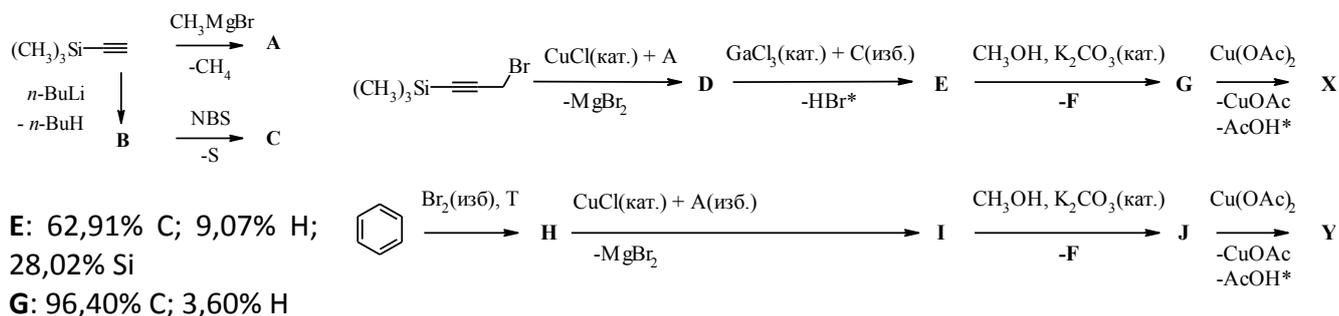


Рис. 1. Схема синтеза материалов **X** и **Y**, имеющих одинаковый химический состав.

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

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

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

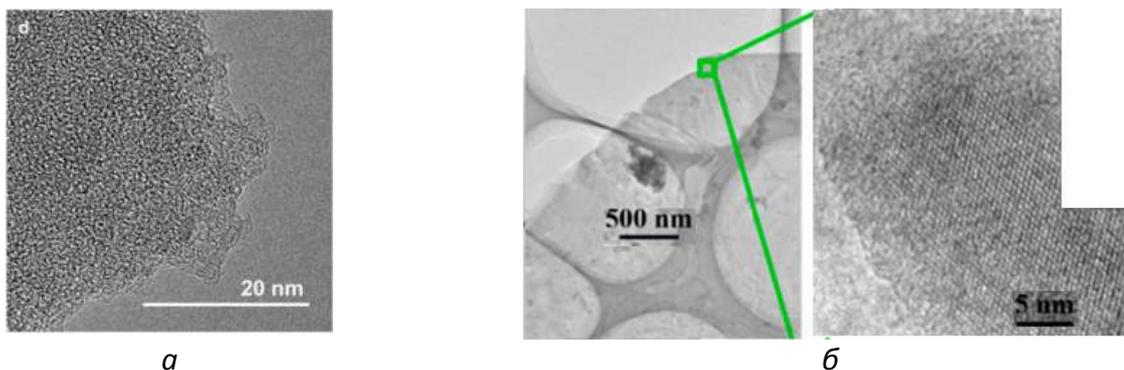


Рис. 2. ПЭМ изображение структуры материалов: а) **X** и б) **Y**.

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**

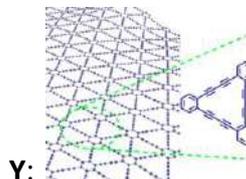
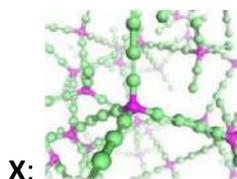
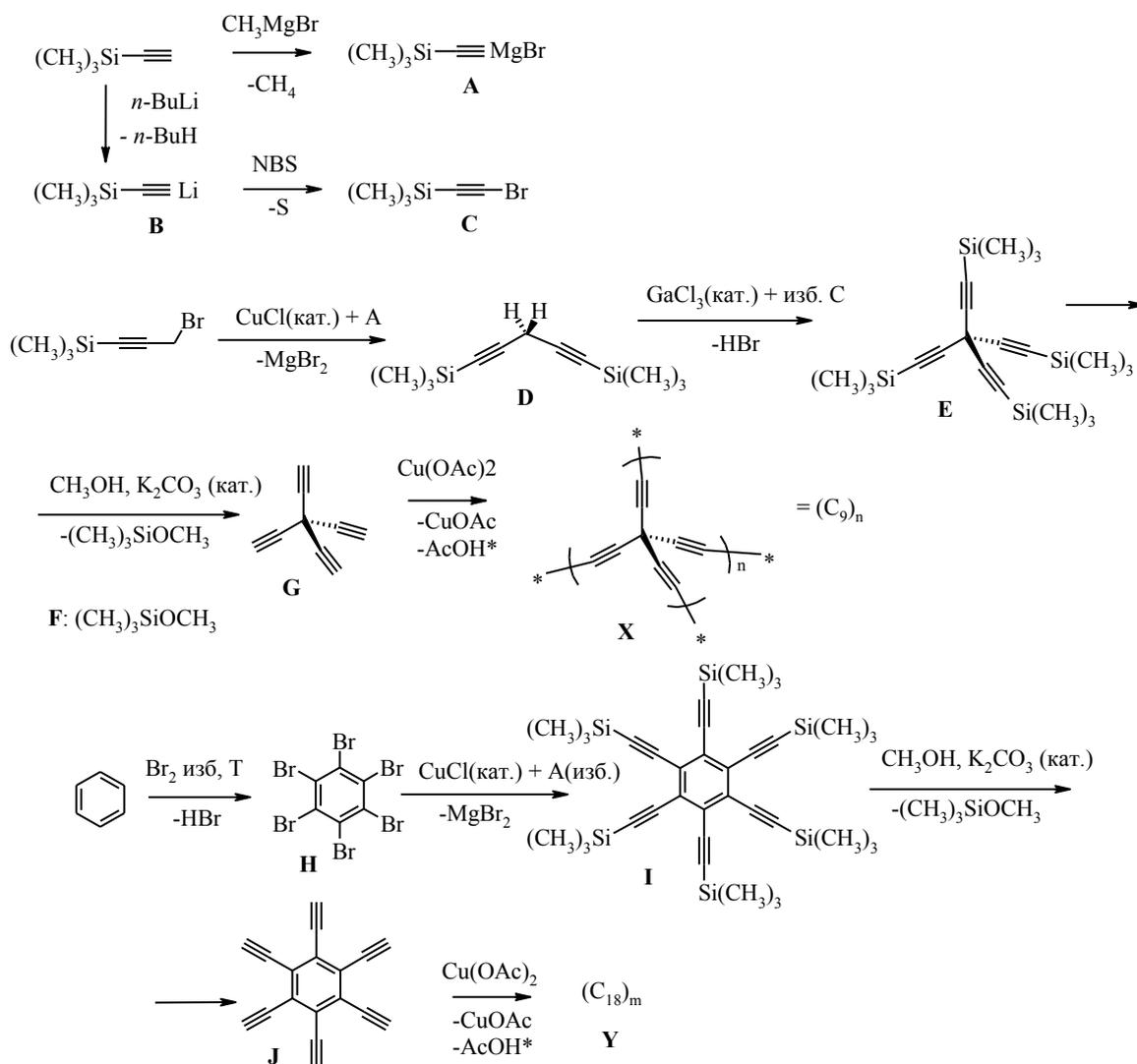


## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 10. Модификации

1. На основании элементного состава, устанавливаем формулу **E** как  $C_{5,25}H_9Si$ . Поскольку схема синтеза предполагает наличие  $-Si(CH_3)_3$  групп и отсутствие других содержащих водород групп (поскольку **E** имеет единственный сигнал в ЯМР  $^1H$  спектре), то приходим к его условной структуре  $C_{0,25}(CC)Si(CH_3)_3$  или, умножая на 4, получаем  $C((CC)Si(CH_3)_3)_4$ . К такому же результату можно прийти на основании анализа продуктов реакции синтеза **E**.

Аналогично, на основании элементного состава, устанавливаем формулу **G** как  $C_9H_4$ , что с учетом эквивалентности всех его протонов приводит к структуре  $C((CC)H)_4$ .

Проанализировав схему превращений, несложно расшифровать остальные вещества:



**X** – тетраэдры, формула  $(C_9)_n$ , **Y** – шестиугольники, формула  $(C_{18})_m$ .

2. «Классические» аналоги **X** и **Y** – алмаз **V** и графен **W**. Наличие цепочек тройных связей делает материалы **X** и **Y** более реакционноспособными, чем **V** и **W**. Длинные цепи связей между узлами и меньшая плотность связей уменьшают прочность материалов **X** и **Y** по сравнению с **V** и **W**.
3. Рассчитаем отношение массы к объему для структур, повторением которых получают **X** и **V**, а также **Y** и **W**. Для графена на один шестиугольник приходится  $1/3 \cdot 6 = 2$  атома углерода, площадь которого составляет  $3\sqrt{3}a^2$  (где  $a$  – длина С-С связи в графене), тогда плотность (в а.е.м./нм<sup>3</sup>) равна  $\rho = 12 \cdot 2 / (h \cdot 3\sqrt{3}a^2) = 8 / (h\sqrt{3}a^2)$  (где  $h$  – высота слоя, равная высоте углеродного атома).

Для материала **Y** на один шестиугольник приходится 18 атомов углерода (все они лежат внутри его периметра). Сторона шестиугольника также равна расстоянию от его вершины до центра,  $0,5a_1 + a_2 + a_3 = 1,5a_1 + a_2 + a_3$  (где  $a_1, a_2, a_3$  – соответственно примерные длины С-С связей в алканах, алкинах, аренах). Плотность **Y** составит:

$$\rho = 12 \cdot 18 / (h \cdot 3\sqrt{3} (1,5a_1 + a_2 + a_3)^2) = 72 / (h\sqrt{3} (1,5a_1 + a_2 + a_3)^2)$$

Соотношение плотностей графена и **Y** составит  $(1,5a_1 + a_2 + a_3)^2 / (9a^2)$ .

Подставляя справочные данные ( $a_1 = 0,154$  нм;  $a_2 = 0,120$  нм;  $a_3 = 0,139$  нм;  $a = 0,142$  нм) получаем соотношение плотностей  $0,49^2 / (0,181) = 1,3$ .