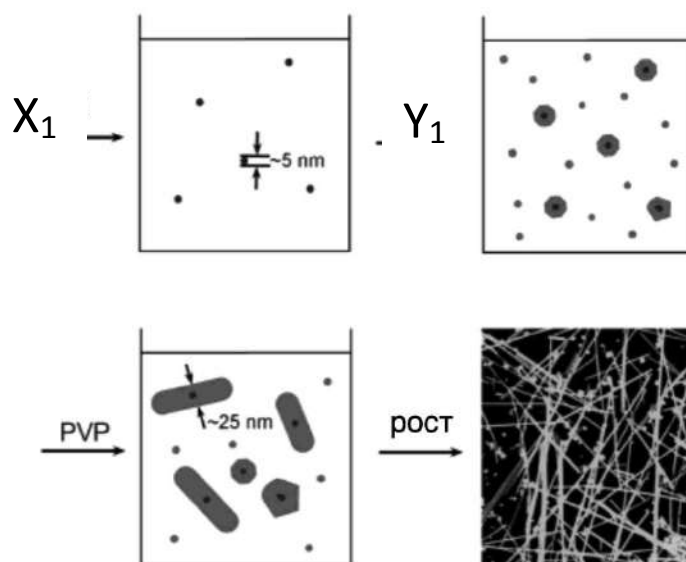




## Химия для школьников 7 – 11 класса (заключительный этап) Сложные задачи

### Задача 6. Синтез нанопроволок (20 баллов)

По одному из методов синтез нанопроволок  $Y$  проводят следующим образом. Сначала в этиленгликоль, содержащий некоторое количество воды, добавляют несколько капель раствора вещества  $X_1$  в этиленгликоле и смесь нагревают до 160 °С. При этом происходит выделение газа, не поддерживающего горение (*реакция 1*). Однако ввиду низкой концентрации этого газа никаких пузырьков не наблюдается. Образовавшийся раствор содержит в себе наночастицы простого вещества  $X$ , выступающие в роли затравок при синтезе нанопроволок. На следующей стадии в раствор вводят вещество  $Y_1$  и продолжают нагревание. При этом наночастицы увеличиваются в размере, так как на них кристаллизуется простое вещество  $Y$ , образующееся при взаимодействии  $Y_1$  с этиленгликолем (*реакция 2*). Эта реакция также сопровождается образованием газообразного продукта, аналогично реакции 1. Введение поливинилпирролидона (PVP) направляет рост наночастиц таким образом, что их форма начинает отклоняться от сферической. Так образуются нанопроволоки  $Y$ . Весь процесс можно представить схемой:



Вещество  $X_1$  представляет собой коричневый порошок, плохо растворимый в воде, но растворимый в соляной кислоте. При внесении в этот раствор медной фольги раствор окрашивается в зеленый цвет, а на поверхности фольги образуется серый налет простого вещества  $X$  (*реакция 3*). Вещество  $X_1$  может быть получено из  $X$  по реакции с хлором (*реакция 4*), причем из 1.000 г  $X$  образуется 1.350 г  $X_1$  (выход 99%).

Известно, что масса медной фольги, внесенной в 200 г 1.70%-го раствора  $Y_1$ , после окончания реакции (*реакция 5*) возрастает на 1.52 г, причем поверхность фольги покрывается серым налетом  $Y$ . Термическое разложение  $Y_1$  приводит к образованию серого порошка  $Y$  и выделению бурого газа (*реакция 6*). При действии на 200 г 1.70%-го раствора  $Y_1$  избытка хлорида натрия образуется белый творожистый осадок  $Y_2$  массой 2.87 г (*реакция 7*).

1. Определите неизвестные вещества  $X$ ,  $X_1$ ,  $Y$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ . Подтвердите расчетом. **(9 баллов)**
2. Запишите уравнения реакций 1 – 7. **(9 баллов)**
3. Какое применение находят полученные нанопроволоки? **(2 балла)**

### Задача 7. Синтез в нанореакторах (20 баллов)

Синтез наночастиц бинарного соединения **X** был проведён в три стадии:

- а) к исходному раствору, содержащему 3.6 г нитрата двухвалентного металла **M**, добавили избыток раствора гидроксида натрия, выпавший вначале осадок растворился в избытке щелочи;
- б) к полученному раствору прибавили раствор тиомочевины;
- в) после перемешивания данной системы в неё сразу ввели ПАВ для образования мицелл, в которых и был осуществлён синтез наночастиц.

В результате было получено 2.0 г наночастиц. При этом в нанореакторы удалось ввести лишь 77% катионов металла **M**, а все остальные стадии прошли с выходом 100%.

1. Определите металл **M** и состав соединения **X**. Ответ подтвердите расчётами. Атомные массы округляйте до целых чисел. **(5 баллов)**
2. Напишите уравнения химических реакций, упомянутых в методике синтеза. **(6 баллов)**
3. Почему формирование наночастиц произошло именно в мицеллах, а не в момент смешивания реагентов? **(2 балла)**
4. Рассчитайте число синтезированных шарообразных наночастиц, если их радиус равен 3.0 нм, а плотность 7.5 г/см<sup>3</sup>. **(3 балла)**
5. Назовите возможную область применения наночастиц соединения **X**. Почему синтез в нанореакторах делает их использование наиболее предпочтительным? Ответ обоснуйте. **(4 балла)**

### Задача 8. Наносорбент (20 баллов)

Двухслойный оксид графита (ДОГ), (формула наноструктуры  $\text{CO}_{0.34}\text{H}_{0.02}$ ) охотно сорбирует некоторые жидкости на внутренние поверхности за счет взаимодействия с кислородосодержащими группами ( $-\text{O}-$ ) и ( $-\text{OH}$ ), расположенными на этих поверхностях (см. рис. 1)

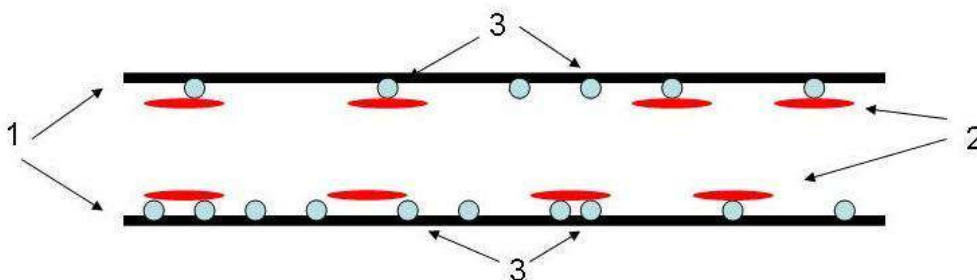


Рис. 1. Двухслойный оксид графита. 1 – графеновый лист, 2 – сорбированные молекулы метанола, 3 – кислородосодержащие группы ( $-\text{O}-$ ) или ( $-\text{OH}$ ) на внутренней поверхности

Метанол, сорбированный в межплоскостное пространство, занимает приблизительно 40% всей внутренней поверхности каждого графенового листа ( $1300 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ ). Одна молекула метанола занимает на поверхности площадь  $18 \text{ \AA}^2$ .

1. Какие из перечисленных жидкостей должен сорбировать ДОГ: вода, метанол, толуол, октан, октанол, гексан, ацетонитрил? **(4 балла)**
2. Каким общим свойством обладают эти жидкости? Каким параметром характеризуется это свойство? **(2 балла)**
3. Сколько граммов метанола сорбировалось внутри 10 мг двухслойного оксида графита? **(6 баллов)**
4. Какова вероятность того, что кислородосодержащая группа на внутренней поверхности ДОГ связана с сорбированной молекулой метанола? Примите, что каждая группа связывает не более одной молекулы метанола. **(8 баллов)**



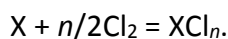
**Химия для школьников 7 – 11 класса (заключительный этап)**  
**Сложные задачи. Решения**

**Решение задачи 6. Синтез нанопроволок (20 баллов)**

1. Из описания свойств вещества  $Y_2$  можно предположить, что это – хлорид серебра. Тогда  $\nu(\text{AgCl}) = 2.87 / 143.5 = 0.02$  моль.

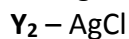
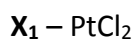
В предположении, что  $Y_2$  находится в эквимольном отношении с  $Y_1$ , получаем молярную массу последнего 170 г/моль, что соответствует нитрату серебра  $\text{AgNO}_3$ . Это подтверждает и расчет по уравнению реакции 5.

Вещество  $X_1$  представляет собой хлорид металла  $X$ . Для определения вещества  $X_1$  воспользуемся его реакцией с хлором. Из 1.000 г  $X$  теоретически должно получиться  $1.350 / 0.99 = 1.364$  г хлорида.

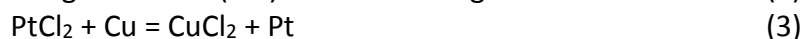
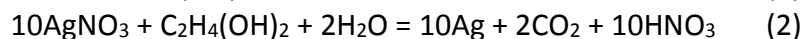


$$\nu(\text{Cl}_2) = (1.364 - 1.000) / 71 = 0.00513 = n/2 \cdot \nu(X) = n/2 \cdot 1/M(X).$$

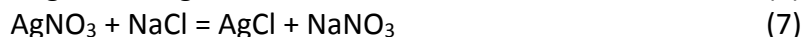
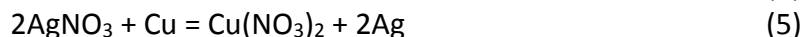
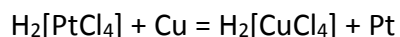
$$M(X) = 97.5n. \text{ При } n = 2, M(X) = 195 \text{ г/моль, это – платина.}$$



2. Уравнения реакций:



или



3. Нанопроволоки представляют собой одномерные проводники, свойства которых значительно отличаются от свойств обычных металлов. Нанопроволоки серебра находят применение в качестве электродов при создании гибких дисплеев. Кроме того, они обладают антибактериальным действием, а также находят применение в оптике.

За определение веществ  $X$  и  $Y$  – по 3 балла = **6 баллов**.

За определение веществ  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  – по 1 баллу = **3 балла**.

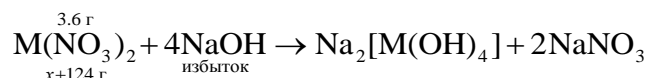
За уравнения реакций 1 и 2 – по 2 балла = **4 балла**.

За уравнения реакций 3 – 7 по 1 баллу = **5 баллов**.

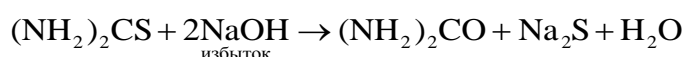
За применение нанопроволок – **2 балла**.

## Решение задачи 7. Синтез в нанореакторах (20 баллов)

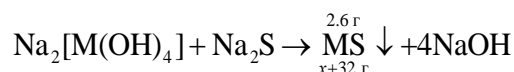
1. Схематично запишем уравнения реакций. Так как взаимодействие нитрата металла с избытком гидроксида натрия приводит к образованию только растворимых соединений, то



Тиомочевина в щелочной среде гидролизуеться, поэтому является источником сульфид-ионов. Значит, соединение **X** – нерастворимый сульфид металла **M**.



Образовавшиеся гидроксокомплекс металла **M** и сульфид натрия вступают в реакцию внутри мицеллы:



По закону сохранения массы, количества вещества нитрата металла **M**, гидроксокомплекса металла и сульфида металла равны. Кроме того, масса наночастиц в пересчёте на 100% равна

$$m(\text{MS}) = \frac{2,0 \cdot 100\%}{77\%} = 2,6 \text{ г}$$

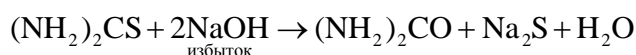
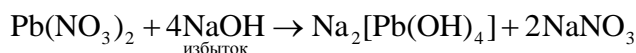
Пусть молярная масса металла **M** равна  $x$  г/моль. Тогда

$$\frac{3,6}{x+124} = \frac{2,6}{x+32}$$

$$x = 207,2$$

Следовательно, металл **M** – это свинец Pb, а соединение **X** – сульфид свинца PbS.

2. Уравнения реакций:



3. Поскольку в момент смешивания растворов  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  сульфид-анионы отсутствуют, мгновенное образование наночастиц PbS невозможно. Однако, в результате щелочного гидролиза тиомочевина постепенно разлагается с выделением сульфид-аниона, который способен вступить в реакцию. К этому времени мицеллы уже сформированы, поэтому рост наночастиц происходит внутри них.
4. Объём одной наночастицы

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Масса одной наночастицы

$$m_1 = \rho V_1 = \frac{4}{3} \pi \rho R^3$$

Значит, масса  $N$  наночастиц равна

$$m_N = N m_1 = \frac{4}{3} \pi \rho N R^3$$

Так как было синтезировано 2.0 г наночастиц, то их число равно

$$N = \frac{3}{4} \cdot \frac{m_N}{\pi \rho R^3}$$

$$N = \frac{3}{4} \cdot \frac{2.0 \text{ г}}{3.14 \cdot 7.5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot (3 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3} \approx 2.36 \cdot 10^{18}$$

5. Наночастицы сульфида свинца можно использовать в качестве квантовых точек, поскольку они являются полупроводниками, а их размер составляет несколько нанометров. Синтез в нанореакторах позволяет получать наночастицы строго определённого размера, что делает их использование в качестве квантовых точек наиболее предпочтительным.

### Решение задачи 8. Наносорбент (20 баллов)

1. Вода, метанол, октанол, ацетонитрил. (по **1 баллу** за каждый правильный ответ, минус 1 балл за каждый неправильный ответ, но не меньше 0)
2. Это полярные жидкости. Они характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью и большим дипольным моментом молекулы.
3. Молекулы метанола занимают 40% внутренней поверхности, т.е.  $1300 \times 0.4 = 520 \text{ м}^2/\text{г}$ . Таким образом, сорбировалось  $520 : 18 : 10^{-20} = 2.9 \times 10^{19}$  молекул/г =  $4.8 \times 10^{-3}$  моль/г =  $4.8 \times 32 \times 10^{-3} \text{ г/г} = 154 \times 10^{-3} \text{ г/г} = 154 \text{ мг/г}$ . Внутрь 10 мг ДОГ сорбируется 1.54 мг метанола.
4. Молярная масса ДОГ составляет 17.46 г/моль. 1 моль ДОГ содержит  $0.34 \times 6.02 \times 10^{23} = 2.05 \times 10^{23}$  атомов кислорода. 10 мг ДОГ содержат  $2.05 \times 10^{23} \times 10^{-2} : 17.46 = 12 \times 10^{19}$  атомов кислорода. Кислородосодержащие группы содержат по одному атому кислорода. Согласно пункту (3), 10 мг ДОГ сорбируют  $2.9 \times 10^{19}$  молекул спирта. Максимальная вероятность соответствует случаю, когда каждая кислородосодержащая группа связана только с одной молекулой спирта. Искомая вероятность составляет  $2.9 : 12 = 0.24$ .