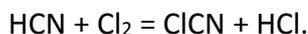


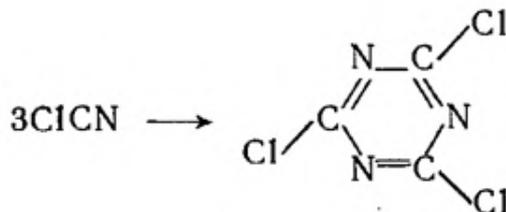


**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 1. Синтез графитоподобного вещества**

1–2. Анализ текста задачи позволяет заключить, что в состав **X** входит элемент углерод. Из описания свойств **X** и его применения можно предположить, что это – циановодород. Взаимодействие его с хлором приводит к хлорциану **Y** (*реакция 1*):



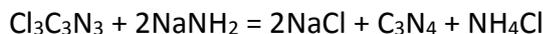
В присутствии кислоты хлорциан полимеризуется в циклический тример **Z**.



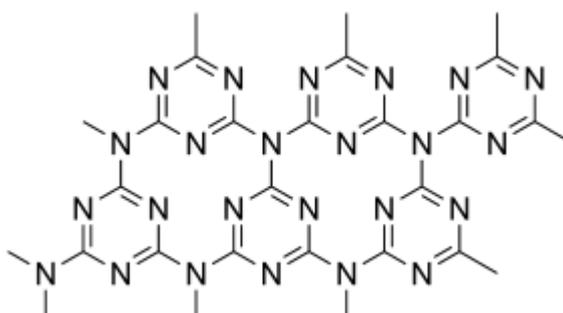
Это вещество разлагается щелочью с образованием солей двух кислот (*реакция 2*):



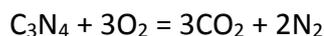
Действие амида натрия приводит к образованию хлорида натрия (вещество **R**, окрашивает пламя в желтый цвет) и нанокристаллического нитрида углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$  (вещество **M**):



Нитрид углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$  имеет несколько модификаций. Одна из структур состоит из плоских слоев, в основе которых лежат триазиновые циклы, соединенные азотами азота:

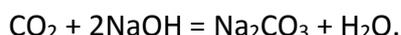


При сгорании нитрид углерода образует азот и углекислый газ (*реакция 3*):



( $M_{\text{cp}} = (3 \cdot 44 + 2 \cdot 28) / 5 = 37.6$  г/моль,  $D_{\text{He}} = 37.6 / 4 = 9.4$ ).

Щелочь поглощает углекислый газ (*реакция 4*), остается азот:



Таким образом, **X** – HCN, **Y** – ClCN, **Z** –  $\text{Cl}_3\text{C}_3\text{N}_3$ , **M** –  $\text{C}_3\text{N}_4$ , **R** – NaCl.

3. Нанопорошок нитрида углерода используют для создания износостойких и противокоррозионных покрытий, а также в составе различных композиционных материалов. Известно, что он обладает и каталитической активностью.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 2. Наночастицы против бактерий

1. Из условия задачи можно предположить, что **X** – простое вещество, **Y** – кислотный оксид, а **Z** – соль. При сплавлении **Y** с карбонатом калия выделяется углекислый газ.

$$n(\text{CO}_2) = 332 / 22,4 = 14,82 \text{ ммоль.}$$

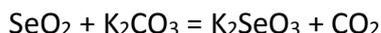
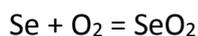
Считая, что в состав **Z** входит один атом элемента **X**, получаем:

$$M(\text{X}) = 1,17 / 14,82 \cdot 10^{-3} = 78,95 \text{ г/моль.}$$

Это соответствует селену Se. Молярная масса **Z** равна:  $M(\text{Z}) = 3,04 / 14,82 \cdot 10^{-3} = 205 \text{ г/моль}$ , что соответствует формуле  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ .

Таким образом, **X** – Se, **Y** –  $\text{SeO}_2$ , **Z** –  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ .

Уравнения реакций:



2. Аскорбиновая кислота выступает в роли восстановителя. Ее можно заменить другими восстановителями (сернистый газ, дитионит натрия и т.д.).
3. Окраска наночастиц селена вызвана плазмонным резонансом, максимум которого лежит в ультрафиолетовой части спектра. Наночастицы селена поглощают свет в сине-фиолетовой области спектра, следовательно они имеют оранжево-красную окраску.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 3. Изомерные комплексы золота

1. Определим молярную массу соединения **X**. Так как потеря массы при разложении составляет 49,4%, то из 1 г соединения **X** получится 0,506 г металлического золота. Следовательно,

$$\begin{array}{ccc}
 1,00 \text{ г} & & 0,506 \text{ г} \\
 \mathbf{X} & \rightarrow & \mathbf{Au} \\
 \times \frac{\text{г}}{\text{моль}} & & 196,97 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \\
 \\ 
 x = \frac{196,97 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ г}}{0,506 \text{ г}} \approx 389 \frac{\text{г}}{\text{моль}}
 \end{array}$$

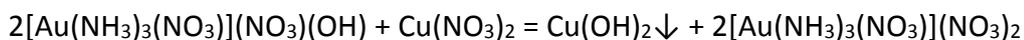
Из рассчитанных 389 г на золото приходится 197 г. Следовательно, оставшиеся 192 г приходятся на анионы и лиганды. В качестве лигандов могут выступать молекулы аммиака  $\text{NH}_3$ , а в качестве анионов –  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{OH}^-$ . Поскольку для золота (III) характерно координационное число 4, то можно предположить состав  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ , молярная масса которого 451 г/моль. Эта величина превышает молярную массу соединения **X** ровно на 62 г/моль, то есть на молярную массу нитрат-аниона. Однако для золота не характерна степень окисления +2, поэтому состав  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  не подходит. Следовательно, третьим анионом является  $\text{OH}^-$ , молярная масса которого совпадает с молярной массой  $\text{NH}_3$ . Таким образом, состав соединения **X** –  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}](\text{NO}_3)_2$ .

Уравнения реакций:



(азотсодержащие продукты могут зависеть от температурного режима и скорости подачи водорода, поэтому принимается любое разумное уравнение реакции).

2. У соединения **X** возможно два координационных изомера: координационную сферу катиона золота (III) может достроить либо гидроксид-анион  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})](\text{NO}_3)_2$ , либо нитрат-анион  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{OH})$ .
3. Чтобы различить данные изомеры, можно провести качественную реакцию на  $\text{OH}^-$ , например, взаимодействием с нитратом меди (II). При этом взаимодействие с изомером  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{OH})$ , содержащим гидроксид-анион во внешней сфере, приведёт к образованию осадка гидроксида меди (II):



В то же время, взаимодействие с изомером  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})](\text{NO}_3)_2$ , содержащим гидроксид-анион во внутренней сфере, приводит к образованию осадка гидроксида меди (II) не будет.



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 4. Адсорбция на мембране

1. Полная площадь поверхности мембраны может быть рассчитана как

$$S_T = S_1 + S_2 + S_p,$$

где  $S_T$  – полная площадь поверхности мембраны ( $m^2$ ),  $S_1$  – площадь верхней поверхности ( $m^2$ ),  $S_2$  – площадь нижней поверхности ( $m^2$ ),  $S_p$  – суммарная площадь всех пор ( $m^2$ ). Площадь верхней и нижней поверхности можно вычислить по формуле

$$S_1 = S_2 = S_0 - S,$$

где  $S_0$  – площадь поверхности мембраны без учёта пор ( $m^2$ ),  $S$  – суммарная площадь, занимаемая всеми порами на поверхности мембраны ( $m^2$ ). Кроме того,

$$S_0 = \frac{V}{L},$$

где  $V$  – объём мембраны ( $m^3$ ),  $L$  – толщина мембраны ( $m$ ).

$$V = \frac{m}{\rho},$$

где  $m$  – масса мембраны ( $kg$ ),  $\rho$  – плотность пористого оксида алюминия ( $kg/m^3$ ).

Поскольку цилиндрические поры занимают 10% объёма материала, то суммарная площадь их торцов занимает также 10% от площади поверхности мембраны. Значит,

$$S = 0,1S_0,$$

Площадь торца одной поры равна

$$S_t = \pi r^2,$$

где  $r$  – радиус поры ( $m$ ). Следовательно,

$$\frac{nS_t}{S_0} = 0,1,$$

где  $n$  – количество пор. Площадь поверхности пор равна

$$S_p = 2\pi rL \cdot n,$$

где  $L$  – толщина мембраны, равная длине поры (поскольку поры цилиндрические).

Таким образом,

$$S_T = S_1 + S_2 + S_p$$

$$S_T = 2(S_0 - S) + S_p$$

$$S_T = 2 \cdot 0,9 \cdot S_0 + S_p$$

$$S_T = 2 \cdot 0,9 \cdot \frac{m}{\rho L} + 2\pi r L \cdot \frac{0,1 S_0}{S_t}$$

$$S_T = 2 \cdot 0,9 \cdot \frac{m}{\rho L} + 2\pi r L \cdot \frac{0,1 m}{\rho L \pi r^2}$$

$$S_T = \frac{m}{\rho} \left( \frac{1,8}{L} + \frac{0,2}{r} \right)$$

$$S_T = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{3200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}} \left( \frac{1,8}{100 \cdot 10^{-6} \text{ м}} + \frac{0,2}{13 \cdot 10^{-9} \text{ м}} \right) = 2,4 \text{ м}^2$$

Для материалов с порами нанометрового размера и довольно большим содержанием пор (в данном случае 10%) вкладом верхней и нижней поверхностей можно пренебречь, поскольку они гораздо меньше суммарной площади поверхности всех пор. Действительно, в этом случае

$$S_T = \frac{0,2 m}{\rho r}$$

$$S_T = \frac{0,2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{3200 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 13 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 2,4 \text{ м}^2$$

2. Так как поверхностная плотность заряда принимает положительное значение, то из электростатических соображений на поверхности мембраны преимущественно будут адсорбироваться анионы  $\text{Cl}^-$ .
3. Поверхностная плотность заряда может быть рассчитана по формуле

$$\sigma = \frac{Q}{S_T},$$

где  $\sigma$  – поверхностная плотность заряда ( $\text{Кл}/\text{м}^2$ ),  $Q$  – суммарный заряд на поверхности мембраны ( $\text{Кл}$ ),  $S_T$  – полная площадь поверхности мембраны ( $\text{м}^2$ ). Количество адсорбированных анионов будет максимальным, если их суммарный заряд компенсирует фиксированный заряд на мембране, то есть при

$$Q = qN,$$

где  $q$  – элементарный заряд ( $\text{Кл}$ ),  $N$  – количество адсорбированных ионов. Таким образом,

$$N = \frac{\sigma S_T}{q}$$

$$N = \frac{0,2 \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2} \cdot 2,4 \text{ м}^2}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ ионов.}$$



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 5. Нанокатализатор

1. Из условий задания требуется определить, о каких двух металлах в составе сложного оксида идет речь. Обратим внимание на то, какие соединения M1 и M2 подвергаются гидролизу в процессе синтеза оксида.

Состав  $(\text{NH}_4)_6(\text{M}2)_7\text{O}_{24}$  достаточно редко встречается в химической литературе. Несложно установить, что значительное число источников относится к парамолибдату аммония, который имеет состав  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в водном растворе и в виде кристаллов соответственно. Парамолибдат аммония имеет белый цвет. Гидролиз протекает в кислой среде по следующему уравнению:



О металлическом молибдене известно, что из него изготавливаются крючки, фиксирующие вольфрамовую проволоку в лампах накаливания.

Для определения второго металла нужно рассчитать мольное соотношение M1 и M2 из указанных условий синтеза. Из условия известно, что металлы находятся в высших степенях окисления и имеют степени окисления +5 и +6 соответственно. Возможные варианты включают следующие металлы: V, As, Nb, Sb, Ta, Bi.

Рассмотрим случай, когда синтез производится путем сливания равных объемов растворов по 100 мл. В 100 мл раствора содержится

$$n = \frac{872,85 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 0,1 \text{ л}}{1163,8 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 0,075 \text{ моль Mo}$$

Путем перебора молекулярных масс элементов находим число молей M1 в растворе после сливания.

V	As	Nb	Sb	Ta	Bi
0,912	0,062	0,05	0,03815	0,02567	0,02223
моль	моль	моль	моль	моль	моль

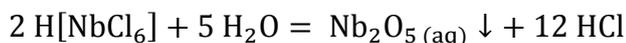
Согласно расчету, целочисленные соотношения M1 : M2 могут иметь место для трех случаев:

$$\text{Nb} : \text{Mo} = 2 : 3, \quad \text{Sb} : \text{Mo} = 1 : 2, \quad \text{Ta} : \text{Mo} = 1 : 3.$$

Рассмотрим дополнительные сведения об элементе M1. Известно, что в металлическом виде он используется в конструкции ТВЭЛ. Этому условию соответствуют ниобий и тантал. Кроме того, известно, что при гидролизе формируется белый осадок, в то время как гидролиз хлорида сурьмы привел бы к образованию осадка желтого цвета. Таким образом, сурьма не может являться M1.

О М1 также известно, что он используется в ряде стран для изготовления цветных монет. Цветные монеты получают путем анодирования поверхности ниобия. Кроме того, ниобий значительно дешевле тантала, что делает его более привлекательным для промышленного использования.

Процесс гидролиза хлоридного комплекса Nb может быть описан следующим уравнением:



Итак, запишем итоговый состав оксида:  $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ .

2. Процесс каталитического дегидрирования этана можно записать следующим образом:



Запишем в общем виде уравнение для скорости этой реакции:

$$v = k \cdot p(\text{C}_2\text{H}_6)^n,$$

где  $k$  – константа скорости,  $n$  – порядок реакции. За равные промежутки времени давление этана уменьшается на разные значения, поэтому зависимость – нелинейная, порядок реакции – ненулевой. В случае первого порядка зависимость должна быть экспоненциальной:

$$p(\text{C}_2\text{H}_6) = p_0 \cdot e^{-kt}$$

или

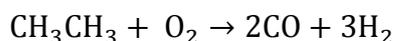
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p(\text{C}_2\text{H}_6)}$$

Проверим это соотношение, подставив в него экспериментальные данные

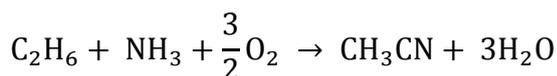
$t, \text{c}$	10	20	40	60
$k, \text{c}^{-1}$	0.0223	0.0215	0.0229	0.0215

Константа скорости, рассчитанная по уравнению первого порядка, практически не зависит от времени, следовательно, реакция имеет первый порядок:  $n = 1$ .

3. Помимо дегидрирования этана катализатор может оказаться эффективен в процессе каталитического дегидрирования пропана и в процессах парциального окисления алкенов.



В литературе также присутствуют примеры окислительного аммонолиза этана и пропана.





## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 6. Перспективный состав

1. Из условия известно, что вещество может взаимодействовать с азотной кислотой с выделением бурой жидкости, экстрагируемой в неполярный растворитель, например, в  $CCl_4$ , и образованием бурого осадка, который при прокаливании при низких температурах приобретает постоянный вес.

Экстрагирующимся в неполярную среду компонентом могут быть иод или бром, которые могут выделиться при окислении иодида или бромида азотной кислотой. Действительно, иодиды и бромиды являются перспективными материалами для перовскитной солнечной энергетики. В то же время, известно, что вещество не содержит свинец, так как, по мнению ученого, может составить конкуренцию свинец-содержащим перовскитам. Так как в дальнейшем, для синтеза нанокристаллов химик использовал водный раствор кислоты, обладающей восстановительными свойствами, предположим, что это бромоводородная или иодоводородная кислоты, соответственно.

Попробуем понять, какие еще элементы входят в состав соединения. Известно, что образовавшийся при растворении в горячей концентрированной азотной кислоте осадок имеет светлый цвет и при прокаливании образует желтый продукт. Немногие элементы образуют осадок при кипячении в азотной кислоте. Продуктом такого процесса может быть продукт окисления и гидролиза – высший оксид, обладающий кислотными свойствами.

Такое поведение характерно для сурьмы, именно она образует при действии концентрированной азотной кислоты гидратированный оксид – осадок  $Sb_2O_5(aq)$  или  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ , который при аккуратном прокаливании может перейти в безводную форму – светло-желтый  $Sb_2O_5$ .

Сурьму добывают путем обжига с последующим восстановлением ее сульфидов, в том числе, минерала антимонита  $Sb_2S_3$ . Антимонит имеет черный цвет и применялся в древние времена в Европе и северной Африке в косметике.

Предположив, что в состав соединения входит бром, рассчитаем стехиометрическое соотношение сурьмы и брома:

$$\frac{2,37 \text{ г}}{323,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} : \frac{5,28 \text{ г}}{160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1 : 4,50 = 2 : 9$$

Таким образом, целочисленное соотношение Sb к Br в соединении 2 : 9, что может соответствовать формуле соединения  $M_3Sb_2Br_9$ , где M – неизвестный металл с зарядом +1.

Предположим, что соединение содержит только один тип металла M. Его молекулярную массу можно рассчитать следующим образом.

$$n(Br) = \frac{5,28 \text{ г}}{80 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,066 \text{ моль}, \quad n(Sb) = 0,0147 \text{ моль}$$

$$n(M) = 0,022 \text{ моль},$$

$$M(M) = \frac{(10 \text{ г} - 5,28 \text{ г} - 0,0147 \text{ моль} * 121,8 \frac{\text{г}}{\text{моль}})}{0,022 \text{ моль}} = 133 \text{ г/моль}$$

Это – цезий.

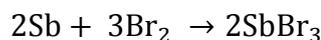
При выборе иода в качестве галогена, входящего в состав неизвестного соединения, расчет не позволит найти удовлетворяющий условию второй металл.

Процесс растворения  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  в концентрированной азотной кислоте можно записать следующим образом:



- В условии сказано, что при синтезе нанокристаллов химик использовал белое ионное соединение, водный раствор кислоты, обладающей восстановительными свойствами, и желтоватое гигроскопичное вещество. Белым веществом с ионным типом связи может быть кристаллический  $\text{CsBr}$ . Кислота, обладающая восстановительными свойствами, –  $\text{HBr}$ . Бромид-ион обладает восстановительными свойствами (см. реакцию выше) и увеличивает растворимость других бромидов.

Про третий компонент известно очень мало, за исключением того, что он гигроскопичен и может быть синтезирован из простых веществ. Очевидно, что этот реагент содержит сурьму. Тогда реакция синтеза данного вещества из простых веществ может быть следующей:



Бромид сурьмы(III) легко гидролизуеться на воздухе, образуя оксобромиды, например,  $\text{SbOBr}$  и др.

Альтернативным вариантом третьего компонента может быть иодид сурьмы(III)  $\text{SbI}_3$ , который в избытке  $\text{HBr}$  может вступить в обменную реакцию.

В заключение, стоит отметить, что нанокристаллы найденного соединения  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ , действительно, демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в процессе восстановления  $\text{CO}_2$ , в 10 раз превышающую таковую у фазы  $\text{CsPbBr}_3$ .



## Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур) Решение задачи 7. Как очистить воду от солей?

1. Хлориды щелочных и щелочно-земельных элементов – сильные электролиты. В растворе они присутствуют в виде гидратированных ионов.

Многие участники писали просто: «Ионы». Это тоже правильный ответ. За него ставился 1 балл. Если в ответе дополнительно говорилось о «гидратной оболочке ионов» или об «оболочке из молекул воды», то к оценке добавлялся 1 призовой балл. Гидратная оболочка играет в этой задаче важную роль.

2. Графит гидрофобен, оксид графита гидрофилен. Вода не сможет войти в поры графита. Графит не сорбирует воду, а оксид графита сорбирует. Правильный ответ дает 2 балла.
3. Для того, чтобы фильтровать воду, толщина пор должна быть сопоставима с диаметрами гидратированных ионов. Это – 5-10 ангстрем. Такой ответ оценивался в 2 балла. Некоторые указывали только характерный размер молекулы воды ~2,8 А. Это 1 балл.
4. При толщине пор 6.5 А ионы через мембрану практически не проходят. При толщине 10.5 А сквозь мембрану проходят практически все ионы K<sup>+</sup>.

Зависимость, представленная на рис. 2, – экспоненциальная. Ее можно выразить формулой

$$c(d) = e^d \quad (1)$$

Проверить формулу (1) легче всего построив зависимость  $\ln c = f(d)$  и убедившись, что она линейна. Если участник в качестве ответа приводил формулу (1), он получал 2 балла. В формуле (1), однако, непонятно, какую размерность имеет правая часть и как возводить экспоненту в степень "d", если "d" – размерная величина. Более грамотная запись имеет вид

$$c(d) = c_0 e^{\frac{(d-10,5)}{d_0}} \quad (2)$$

где 10.5 А – толщина пор, при которых фильтрация исчезает,  $c_0$  – концентрация в исходном растворе,  $d_0 = 1$  А. Теперь размерность правой и левой части – одинаковая. При  $d = 10,5$  А экспонента равна единице, а концентрация в отфильтрованном растворе совпадает с концентрацией в исходном растворе. За формулу (2) можно было получить 3 балла.

5. Из рисунка 2 понятно, что мембрана не пропускает часть ионов. Чем меньше диаметр пор, тем меньше ионов проходит сквозь мембрану. Почему? Многие решили, что положительно заряженные ионы просто «цепляются» за кислородосодержащие группы на поверхности оксида графита и не проходят насквозь. Но в этом случае оксид графита не годится для изготовления мембран. Поры быстро забьются и не будут пропускать даже чистую воду. На самом деле, ионы не застревают, а не могут в пору войти!

В растворе ионы окружены гидратной оболочкой разной толщины. Размер иона  $K^+$  с максимальной гидратной оболочкой равен  $\sim 10.5$  А с минимальной – около 6 А. Поры с  $d < 6$  А должны очистить воду полностью. Если верить данным, приведенным на рис. 2, то концентрация гидратированных ионов размером меньше  $d \sim 10.5$  А падает пропорционально  $e^d$ . Правильный ответ оценивался в 2 балла.

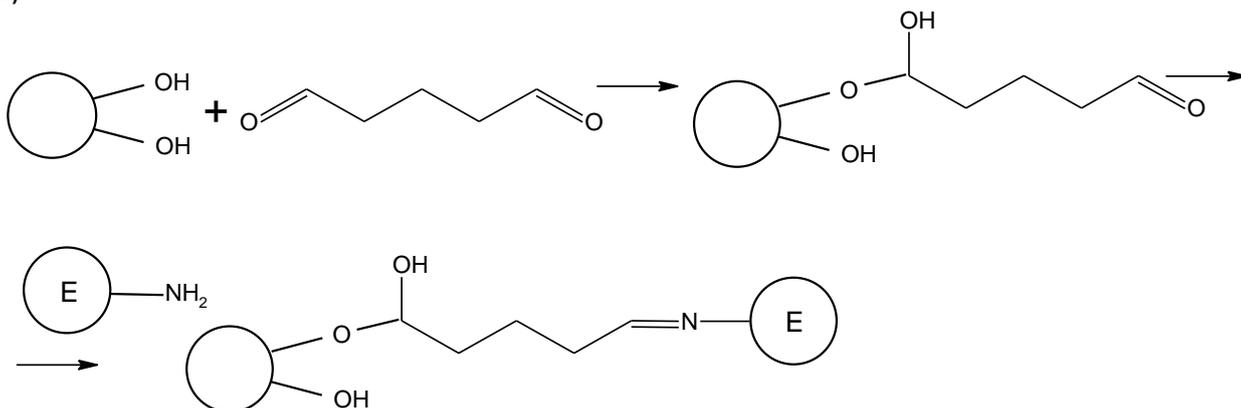


**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 8. Надежные ферменты**

1. Носитель обозначен неподписанным кружком, фермент обозначен «E».

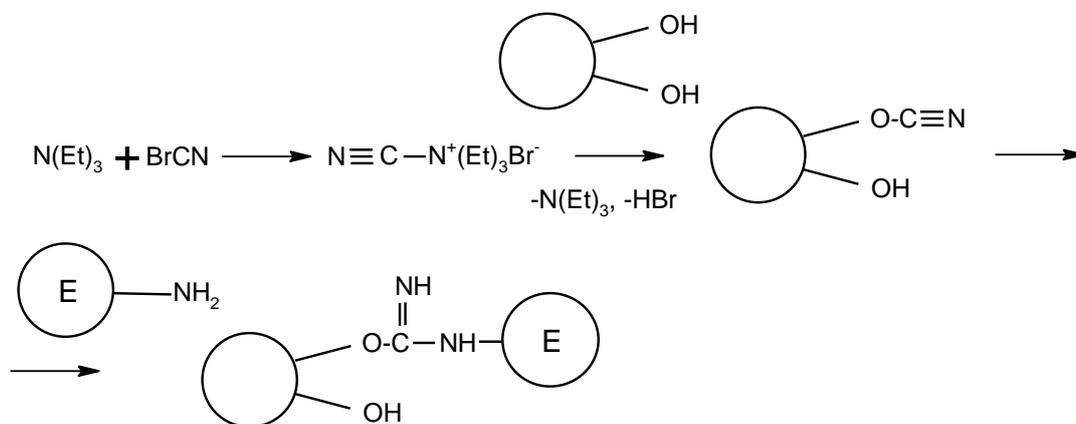
Принимаются протонированная и депротонированные формы аминокруппы фермента.

a)



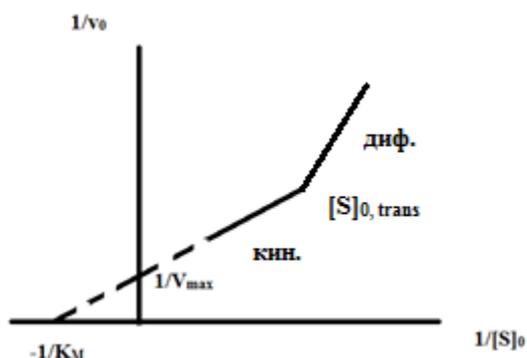
Возможно образование не только полуацетальной связи глутарового диальдегида с одной OH-группой носителя, но и полного ацетала с двумя OH-группами носителя (не показано на схеме).

b)



2. Активация носителя глутаровым диальдегидом или бромцианом приводит к возникновению связанной с носителем электрофильной группировки. Соответственно, фермент должен вступить в реакцию нуклеофильной группой, к которым следует отнести группы –SH, –NH<sub>2</sub> и –OH. Тиольная группа является наиболее реакционноспособной из приведенных, но они критичны для поддержания структуры белка (образуют дисульфидные мостики) либо для проявления каталитической функции (например, в тиоловых протеазах). Гидроксильные группы при нейтральных значениях pH не проявляют достаточной нуклеофильности. Таким образом, оптимальный выбор – аминокруппы, поскольку они реакционноспособны, их много в составе белков и, как правило, большинство доступных аминокрупп не задействовано в поддержании структуры или проявлении функции белка.

3. К основным побочным реакциям следует отнести взаимодействие глутарового диальдегида обеими карбонильными группами с ОН-группами носителя, самоконденсацию глутарового диальдегида, превращение цианата в неактивный карбамат вместо имидокарбоната (данный интермедиат не показан на схеме выше).
4. Триэтиламин, вступая в реакцию с бромцианом, повышает электрофильность реагента, в результате чего можно осуществлять взаимодействие в ОН-группами носителя при нейтральных значениях рН, при которых нуклеофильность ОН-групп не высока (реакция с бромцианом в отсутствие триэтиламина при нейтральных рН практически не идет).
- 5.



6. Нет, такой вариант невозможен: с увеличением температуры разница в скорости ферментативной реакции и диффузии будет только возрастать (пока не произойдет термоденатурация фермента).
7. Режим диффузионных ограничений возникает в связи с тем, что у поверхности макроскопического носителя есть перемешивающийся слой, движение субстрата в котором определяется исключительно диффузией. Один из путей преодоления диффузионных ограничений – измельчение частиц носителя. Переход к наноразмерным частицам исключает вероятность диффузионных ограничений такого рода.



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

### Задача 9. Одномерные нанореакторы

1. Нанообъект **В** – открытая однослойная УНТ.  
Нанообъект **С** – соединение внедрения УНТ с бакиболом.  
Нанообъект **Д** – двухслойная УНТ (внутренняя трубка – зУНТ).  
Нанообъект **Е** – двухслойная открытая УНТ.  
Нанообъект **Ф** – углеродная нить внутри двухслойной УНТ.  
Нанообъект **Н** – соединение внедрения УНТ с короненом.  
Нанообъект **И** – графеновая нанолента (по краям которой расположены атомы водорода) внутри УНТ.

При отжиге на воздухе происходит окислительное разрушение торцов зУНТ, которое начинается с окисления более реакционноспособных пятичленных циклов, расположенных в закрывающих трубку «шапочках», и внутренняя полость трубки становится доступной для молекул гостя.

Следовательно, **В** – открытая УНТ, **С** – «стручок» (внутри полости УНТ расположены «горошины» – молекулы бакибола). При нагревании **С** происходит постепенное слияние молекул бакибола (промежуточные продукты  $D_1^*$  и  $D_2^*$ ) и, в конце концов, получается двухслойная УНТ **Д**, в которой внешняя трубка открытая, а внутренняя – закрытая. Повторяя процедуру отжига на воздухе, получают двухслойную открытую УНТ **Е**.

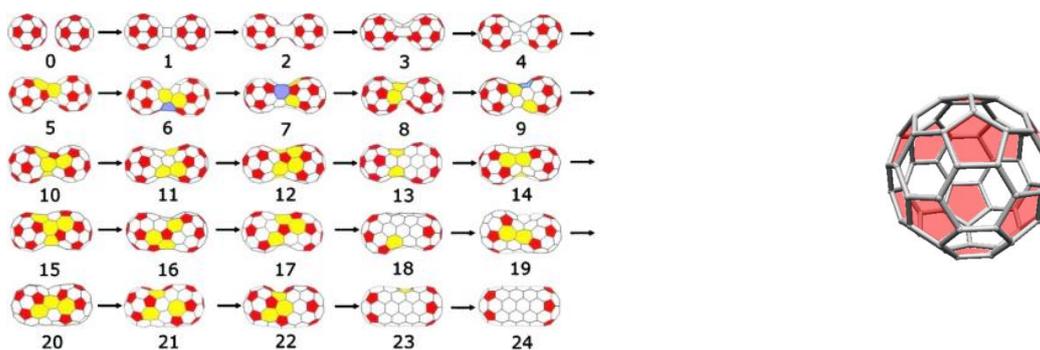
Согласно ПЭМ изображению и реакции синтеза, **Ф** представляет собой углеродную нить, которая находится внутри двухслойной открытой нанотрубки. Углеродная нить получается при объединении в цепочку молекул ацетилена внутри трубки с потерей ими атомов водорода.

Заменой фуллерена на коронен **Г** получают аналогичное **С** соединение внедрения **Н**, при нагревании которого соседние молекулы коронена объединяются в ленту с потерей части атомов водорода.

Исходная нанотрубка играет роль темплата-заготовки, упорядоченно располагая молекулы реагентов внутри себя так, чтобы они могли прореагировать друг с другом только в определенном направлении – вдоль оси трубки, затрудняя при этом другие побочные реакции. Стенки трубки также могут проявлять каталитическую активность, стабилизировать продукты реакций и защищать их от внешних воздействий.

2. Закрытые УНТ содержат мало дефектов, через которые внутрь могут проникнуть другие молекулы, поэтому их использование ведет к получению лишь незначительного числа трубок с молекулами гостя.
3. При образовании внутренней трубки из фуллеренов энтропия системы уменьшается, поскольку уменьшается общее число молекул. Следовательно, возможность протекания реакции объединения фуллеренов определяет не энтропийный, а энтальпийный фактор. Действительно, в ходе реакции часть напряженных пятиугольников фуллерена превращается в устойчивые шестиугольники стенки внутренней нанотрубки (остаются только 12 торцевых пятиугольников). Следовательно, нагревание требуется для преодоления энергии активации (разрыва связей в ходе частичной перестройки углеродного скелета в фуллеренах).

4.



Если бакибол разрезать на две половинки по «экватору», то разрезу будет соответствовать УНТ с индексами хиральности (5,5). При сливании двух фуллеренов шапочки трубок не изменяются (сохраняется поворотная ось пятого порядка), и, следовательно, не меняется сечение (и индексы хиральности) получающейся трубки. Диаметр данной трубки составляет

$$D = \sqrt{3}a \sqrt{3m^2} / \pi = 3 \cdot 0,142 \cdot 5 / 3,14 = 0,678 \text{ нм.}$$

и, очевидно, примерно соответствует диаметру исходного бакибола.

Чтобы молекула бакибола могла поместиться во внешнюю нанотрубку, расстояние между ними должно соответствовать ван-дер-ваальсовому расстоянию между слоями углерода в графите (0,335 нм). То есть, минимальный диаметр внешней нанотрубки составит

$$0,678 + 0,335 \cdot 2 = 1,35 \text{ нм.}$$

Это отвечает диаметру УНТ с индексами хиральности

$$n = m = D\pi / 3a = 1,35 \cdot 3,14 / 3 \cdot 0,142 \approx 10.$$

Поскольку 10:5, то эта нанотрубка тоже обладает поворотной осью пятого порядка.

5. Чтобы понять, возможна ли химическая связь между «горошинами» в стручке, необходимо найти минимальное расстояние  $d_{\min}$  между атомами углерода соседних молекул бакибола, и сравнить его с расстоянием между соседними плоскостями углерода в графите (между которыми химическая связь отсутствует) и длиной С–С связи.

Диаметр фуллерена мы уже оценили как диаметр получающейся из него трубки (0,678 нм), следовательно, минимальное расстояние между атомами соседних молекул фуллеренов в стручке составит:

$$0,95 - 0,678 = 0,272 \text{ нм.}$$

Несмотря на то, что эта величина почти на 20% меньше расстояния между слоями углерода в графите, она почти в два раза больше расстояния между соседними атомами в графите и примерно в 1,6 раз больше длины одинарной связи углерод-углерод. Следовательно, молекулы фуллерена в С не связаны друг с другом ковалентными связями.

6. Фуллерен  $C_{70}$  имеет форму «мяча для регби» и его ось может быть ориентирована как вдоль направления трубки, так и перпендикулярно к ней. Соответственно, возможно два однородно ориентированных расположения молекул в трубке, которые и наблюдаются экспериментально.



**Химия для школьников 7 – 11 класса (заочный тур)**  
**Решение задачи 10. 2D материал**

1. Условия задачи указывают на то, что при взаимодействии бинарного E с водой образуется осадок F – амфотерный гидроксид. Под указанные условия подходит лишь небольшое число бинарных соединений: карбиды алюминия, цинка, бериллия, халькогениды алюминия. Вычислив массовые доли элементов в этих соединениях (см. таблицу ниже), можно узнать, что под приведённые числа подходит только карбид алюминия, следовательно, A – Al, X – C, E – Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, F – Al(OH)<sub>3</sub>.

	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	ZnC <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub> C	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
ω(металла), %	75.0	73.2	60.0	36.0	18.6
ω(неметалла), %	25.0	26.8	40.0	64.0	81.4

Массовая доля углерода в D равна 20.0%, значит M – титан, D – TiC. Зная M, A и X, находим формулу C – Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. Таким образом,

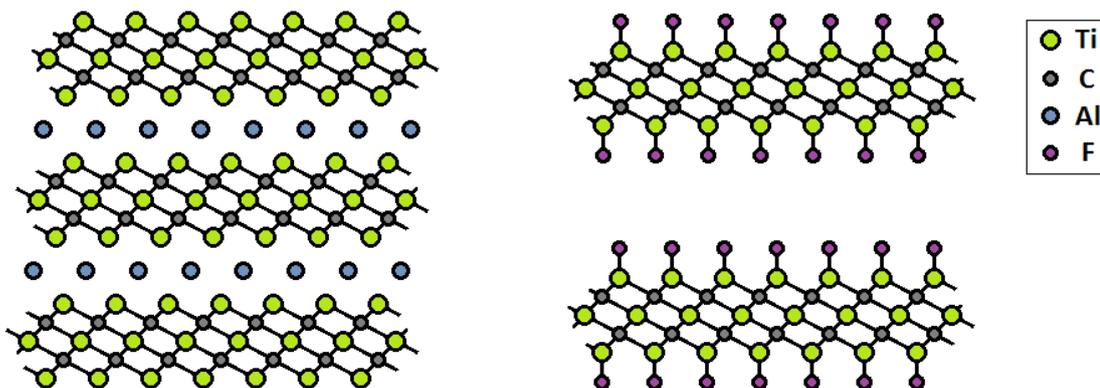
A – Al, C – Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, D – TiC, E – Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, F – Al(OH)<sub>3</sub>, G – CH<sub>4</sub>, M – Ti, X – C.

Уравнения реакций:

- 1) Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> + 12 H<sub>2</sub>O → 4 Al(OH)<sub>3</sub> + 3 CH<sub>4</sub>
- 2) Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> + 6 H<sub>2</sub> → 4 Al + 3 CH<sub>4</sub>
- 3) Al(OH)<sub>3</sub> + 3 HCl → AlCl<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O
- 4) Al(OH)<sub>3</sub> + NaOH → Na[Al(OH)<sub>4</sub>]
- 5) TiCl<sub>4</sub> + CH<sub>4</sub> → TiC + 4 HCl
- 6) 2 TiC + Ti + Al → Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

8 веществ и 6 уравнений – по 0.5 балла каждое

2. И хлорид титана, и метан, и хлороводород являются газообразными в условиях синтеза, единственным твёрдым веществом является карбид титана. Кроме того, реакция стехиометрическая, поэтому её продукт оказывается чистым. В случае реакции между титаном и углеродом продукт может иметь нестехиометрический состав, а также быть загрязнён реагентами.
- 3.



За каждую из структур – 0.5 балла.

4. Молярная масса соединения С равна 195 г/моль. Масса после травления увеличилась на 5,64%, следовательно, новая молярная масса равна  $195 * 1,0564 = 206$  г/моль.

$206 - 48 * 3 - 12 * 2 = 38$ , значит, формула соединения В –  $Ti_3C_2F_2$ .

5. Помимо фторидов, в зависимости от используемых реагентов могут образовываться такие терминальные группы как –ОН, –О–, –Сl.