



Химия. Заключительный этап

Комплекс предметов

Категория участников: школьники 7-11 классов

Задания заключительного этапа XVI Всероссийской Олимпиады "Нанотехнологии - прорыв в будущее!" по химии. Задачи 1-5 – простые, задачи 6-8 – сложные.

Задания

1. Легированные пленки

2. Нановолокна из солей кальция

3. Реакция Сабатье

4. Композитные аэрогели

5. Кубические нанокристаллы

6. Благородная шпинель

7. Фотоэлектрохимическое разложение воды

8. Взаимодействие белка с наночастицами

ВСЕ ЗАДАЧИ СОБРАНЫ В ОДНОМ ФАЙЛЕ (справочные материалы - таблица Менделеева и таблица растворимости - приведены в конце файла):



Химия для школьников 7 – 11 класса (заключительный этап)
Вариант II

Задача 1. Легированные пленки (8 баллов)

Уникальными электрическими и оптическими свойствами пленок диоксида ванадия VO_2 можно управлять путем введения добавок других оксидов, например, TiO_2 . При легировании образуются твердые растворы состава $V_xTi_yO_2$.

1. Выразите y через x . **(2 балла)**
2. Найдите значение x , если пленка содержит 55,48 % ванадия по массе. Приведите расчет. Используйте значения $A_r(V) = 50,94$, $A_r(Ti) = 47,90$. **(6 баллов)**

Задача 2. Нановолокна из солей кальция (8 баллов)

Биосовместимые волокнистые материалы были приготовлены из суспензии, содержащей поливиниловый спирт $(C_2H_4O)_n$ (молекулярная масса 143 тыс. а.е.м.), гидрофосфат кальция $CaHPO_4$ и карбонат кальция $CaCO_3$.

1. Рассчитайте степень полимеризации поливинилового спирта n . **(2 балла)**
2. Найдите мольное соотношение гидрофосфата и карбоната кальция в материале, если на его изготовление израсходовано 35 мл 1 М раствора ацетата кальция $(CH_3COO)_2Ca$, 40 мл 0,5 М раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ и X мл 0,3 М раствора гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$. **(4 балла)**
3. Найдите X (подтвердите расчетом). **(2 балла)**

Задача 3. Реакция Сабатье (8 баллов)

Реакцией Сабатье называют полное восстановление углекислого газа водородом до метана. Применение нанокompозитных металлооксидных катализаторов позволяет осуществлять эту реакцию с высокой скоростью и селективностью. Последнюю величину определяют как мольную долю метана среди всех органических продуктов реакции.

1. Запишите уравнение реакции Сабатье. **(1 балл)**
1. Какие еще молекулярные продукты восстановления, содержащие один атом углерода, могут образоваться в реакции между углекислым газом и водородом? Напишите их формулы и укажите степень окисления углерода в них. **(2 балла)**
2. При каталитическом восстановлении углекислого газа образовалась смесь метана и формальдегида CH_2O , которая равна по плотности аммиаку. Рассчитайте селективность реакции по метану. **(5 баллов)**

Задача 4. Композитные аэрогели (8 баллов)

Аэрогели SiO_2 , содержащие наночастицы серебра, имеют разнообразные потенциальные применения. Коллоидные растворы серебра получают восстановлением AgNO_3 глюкозой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, а коллоидные растворы SiO_2 – гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в присутствии HCl . В процессе получения аэрогелей из этих веществ новых химических превращений не происходит.

1. Напишите уравнения описанных выше реакций. Считайте, что молекула глюкозы при окислении присоединяет один атом кислорода. **(4 балла)**

Для синтеза использовано 15 мл 0,05 М раствора AgNO_3 и 8,0 мл ТЭС (плотность 0,94 г/мл).

2. Сколько атомов кремния приходится на один атом серебра в полученном аэрогеле? Считайте, что в процессе синтеза потерь серебра и кремния не было. Приведите расчет. **(4 балла)**

Задача 5. Кубические нанокристаллы (8 баллов)

В результате взаимодействия хлорида индия InCl_3 и нитрида лития Li_3N в толуоле при повышенной температуре были синтезированы полупроводниковые кубические нанокристаллы размером 12 нм и плотностью 6,9 г/см³.

1. Определите состав полупроводниковых нанокристаллов и напишите уравнение реакции их синтеза. **(2 балла)**
1. Почему в качестве растворителя был использован толуол, а не вода? Ответ обоснуйте, приведя уравнение химической реакции. **(3 балла)**
2. Определите число нанокристаллов, суммарная масса которых равна 2 мкг. **(3 балла)**

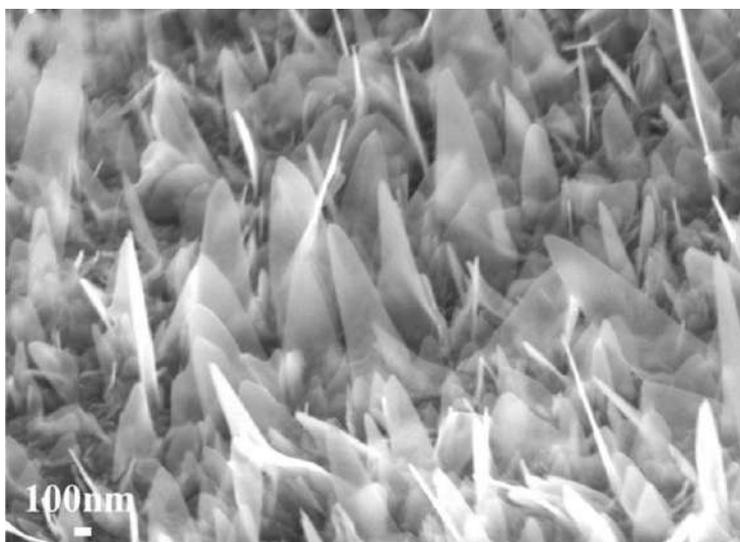
Задача 6. Благородная шпинель (20 баллов)

Для синтеза приготовили водный раствор, содержащий 5,00 г нитрата двухвалентного металла **A**, 14,36 г нитрата трёхвалентного металла **B**, взятых в стехиометрическом соотношении, и 40,0 г лимонной (3-гидрокси-3-карбокспентандиовой) кислоты $C_6H_8O_7$. К полученному раствору прибавили избыток концентрированной азотной кислоты и прокипятили при постоянном перемешивании до полного испарения воды. В процессе кипячения исходный бесцветный прозрачный раствор загустел, превратившись в серый гель, а после окончания выделения газов и испарения остатков воды образовался серый пористый сухой продукт. В результате его отжига на воздухе при $900^\circ C$ был получен белый нанокристаллический порошок благородной шпинели AB_2O_4 .

1. Изобразите структурную формулу лимонной кислоты и объясните её роль в описанном синтезе. (3 балла)
2. Определите металлы **A** и **B**, если известно, что термическое разложение нитрата металла **A** приводит к уменьшению массы навески в 3,68 раза. Ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнение реакции разложения нитрата металла **A**. (6 баллов)
3. Напишите уравнение реакции, приводящей к образованию серого сухого продукта. (2 балла)
4. Напишите уравнение реакции, происходящей при отжиге и приводящей к образованию наночастиц AB_2O_4 . (2 балла)
5. Чем обусловлена серая окраска геля и пористого продукта до отжига? (2 балла)
6. Почему он обесцвечивается в результате отжига? Напишите уравнение реакции. (2 балла)
7. Рассчитайте массу синтезированного нанокристаллического порошка благородной шпинели. (3 балла)

Задача 7. Фотоэлектрохимическое разложение воды (20 баллов)

Разложение воды на простые вещества может происходить под действием солнечного излучения. В одной из публикаций, появившейся в Nature в 2020 г, в качестве электродного материала для такого процесса были предложены пластинки из простого вещества **Y**, на поверхности которых находятся нанопроволоки **X** (см. фото).



Материал **X** получают нагреванием пластины **Y** в атмосфере газа **Z** (реакция 1). Для получения пластины вещества **Y** высокой чистоты поступают следующим образом. Порошок **Y**, содержащий примеси, нагревают под давлением в атмосфере газа **M**. При этом образуется желто-оранжевая жидкость **N**, разложением которой получают вещество **Y**, не содержащее примесей (реакция 2). Масса образующегося **Y** меньше массы **N** в 3,51 раза. Если же нагревание **N** проводить в атмосфере кислорода (реакция 3), то образуется вещество **X**, масса которого меньше массы **N** в 2,45 раза.

Вещество **Y** нагревают в атмосфере аргона до плавления и получают слиток. Газ **M** в лаборатории получают действием на одну из органических кислот концентрированной серной кислоты (реакция 4). Газ **Z** по одному из способов в лаборатории можно получить действием на гипохлорит натрия раствором пероксида водорода (реакция 5). Выделяющийся при этом газ для очистки пропускают через раствор гидроксида натрия.

1. Установите формулы веществ **X**, **Y**, **Z**, **M**, **N**. Ответ подтвердите расчётом. Запишите уравнения реакций 1-5. **(10 баллов)**
2. Объясните, почему нанопроволоки быстрее образуются на тех участках поверхности **Y**, которые были процарапаны напильником. **(1 балл)**
3. Запишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии **X** с соляной кислотой, водным раствором иодоводорода, при спекании с порошком карбоната бария. **(6 баллов)**
4. От какого вещества очищают газ **Z** пропусканием через раствор щелочи? Напишите уравнение возможной реакции. **(3 балла)**

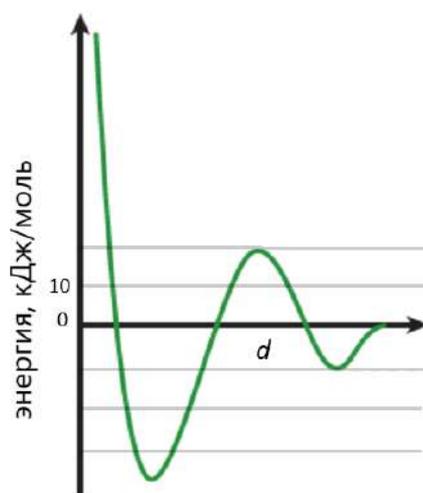
Задача 8. Взаимодействие белка с наночастицами (20 баллов)

Наночастицы широко применяются в биомедицине. Их можно использовать для детектирования молекулярных биомаркеров, доставки лекарственных препаратов, терапии некоторых заболеваний. Первое, с чем сталкиваются наночастицы, попадая в организм, это – белки, которые представляют собой самый распространенный класс биологически активных веществ в живых организмах. Белки составляют около 75% массы твердых веществ организма и 90% массы твердых веществ крови. Поэтому очень важно понимать, как наночастицы взаимодействуют с белками. Основной белок крови человека – сывороточный альбумин. Его молекулярная масса – около 65 тыс. а.е.м., изоэлектрическая точка $pI = 4.7$.

1. Используя свои базовые знания по биологии, оцените общую массу белков в организме среднего человека и в крови среднего человека. Примите, что содержание воды в крови – 98% по массе. **(2 балла)**
2. Оцените (с точностью одна значащая цифра) число аминокислотных остатков в альбумине и радиус его молекулы (в нанометрах или ангстремах). Примите, что молекула имеет сферическую форму, а плотность белкового вещества близка к плотности воды. **(4 балла)**
3. К каким наночастицам – положительно заряженным, отрицательно заряженным или нейтральным альбумин – будет лучше притягиваться в растворе с $pH = 7$? Объясните. **(2 балла)**

С помощью спектроскопических методов было изучено взаимодействие наночастиц золота диаметром 10 нм с альбумином. Оказалось, что в течение 24 ч молекулы альбумина образуют на поверхности золота устойчивую «корону», которая сохраняется даже при центрифугировании. Диаметр частицы с короной равен 16 нм.

4. Сколько слоев образует альбумин на поверхности наночастицы золота? **(2 балла)**
5. Оцените, сколько молекул альбумина входит в состав белковой «короны». **(4 балла)**



6. На графике выше изображена зависимость энергии системы «наночастица-белок» от расстояния d между ними. Определите, чему равны энергии активации для адсорбции белка на поверхности наночастицы и его десорбции с поверхности. Найдите теплоту (энтальпию) адсорбции. **(6 баллов)**

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

		Г р у п п ы										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
п е р и о д ы	1	1 H 1,008 Водород						(H)				2 He 4,00 Гелий
	2	3 Li 6,94 Литий	4 Be 9,01 Бериллий	5 B 10,81 Бор	6 C 12,01 Углерод	7 N 14,00 Азот	8 O 16,00 Кислород	9 F 19,00 Фтор				10 Ne 20,18 Неон
	3	11 Na 22,99 Натрий	12 Mg 24,31 Магний	13 Al 26,98 Алюминий	14 Si 28,09 Кремний	15 P 30,97 Фосфор	16 S 32,06 Сера	17 Cl 35,45 Хлор				18 Ar 39,95 Аргон
	4	19 K 39,10 Калий	20 Ca 40,08 Кальций	21 Sc 44,96 Скандий	22 Ti 47,90 Титан	23 V 50,94 Ванадий	24 Cr 52,00 Хром	25 Mn 54,94 Марганец	26 Fe 55,85 Железо	27 Co 58,93 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель	
		29 Cu 63,55 Медь	30 Zn 65,39 Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,92 Мышьяк	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,90 Бром				36 Kr 83,80 Криптон
	5	37 Rb 85,47 Рубидий	38 Sr 87,62 Стронций	39 Y 88,91 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,91 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc 98,91 Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,91 Родий	46 Pd 106,42 Палладий	
		47 Ag 107,87 Серебро	48 Cd 112,41 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,69 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,90 Иод				54 Xe 131,29 Ксенон
	6	55 Cs 132,91 Цезий	56 Ba 137,33 Барий	57 La* 138,91 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,95 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,21 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,08 Платина	
		79 Au 196,97 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,38 Таллий	82 Pb 207,2 Свинец	83 Bi 208,98 Висмут	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат				86 Rn [222] Радон
	7	87 Fr [223] Франций	88 Ra 226 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [266] Сиборгий	107 Bh [264] Борий	108 Hs [269] Хассий	109 Mt [268] Мейтнерий	110 Ds [271] Дармштадтий	
		111 Rg [280] Рентгений	112 Cn [285] Коперниций	113 Nh [286] Нихоний	114 Fl [289] Флеровий	115 Mc [290] Московский	116 Lv [293] Ливерморий	117 Ts [294] Теннесси				118 Og [294] Оганесон

* Лантаноиды

58 Ce 140 Церий	59 Pr 141 Празеодим	60 Nd 144 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150 Самарий	63 Eu 152 Европий	64 Gd 157 Гадолиний	65 Tb 159 Тербий	66 Dy 162,5 Диспрозий	67 Ho 165 Гольмий	68 Er 167 Эрбий	69 Tm 169 Тулий	70 Yb 173 Иттербий	71 Lu 175 Лютеций
------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

** Актиноиды

90 Th 232 Торий	91 Pa 231 Протактиний	92 U 238 Уран	93 Np 237 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [262] Лоуренсий
------------------------------	------------------------------------	----------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	-	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	H	H	H	M	?
S ²⁻	P	P	P	P	P	-	-	-	H	-	-	H	-	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	-	H	?	?	M	H	H	H	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	M	-	H	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	M	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	H	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	P	P	P	?	-	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	-	H	H	H	H	H	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P	P	P	-	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	?	?	H	?	?
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	?	?	?	?	?
Cr ₂ O ₇ ²⁻	P	P	P	P	P	M	P	?	H	?	?	?	P	?	?	H	H	M	?	P
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	H	?	?	?	H	H	H	H	H	H	H	H
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	P	P	P	P	?	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P

«P» – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O); «M» – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O);
 «H» – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды); «-» – в водной среде разлагается
 «?» – нет достоверных сведений о существовании соединений

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au →
 активность металлов уменьшается