

**VIII Всероссийская Интернет – олимпиада
«Нанотехнологии – прорыв в будущее»**



NANNOΣ 8

ХИМИЯ

Задания для 7 – 11 класса

1. Кот отдыхает (5 баллов)

Графен – очень прочный материал. Он значительно прочнее лучших сортов стали. В нобелевском сообщении о присуждении премии за открытие графена упоминается кот, отдыхающий в графеновом гамаке. Посмотрим на рисунок 1.



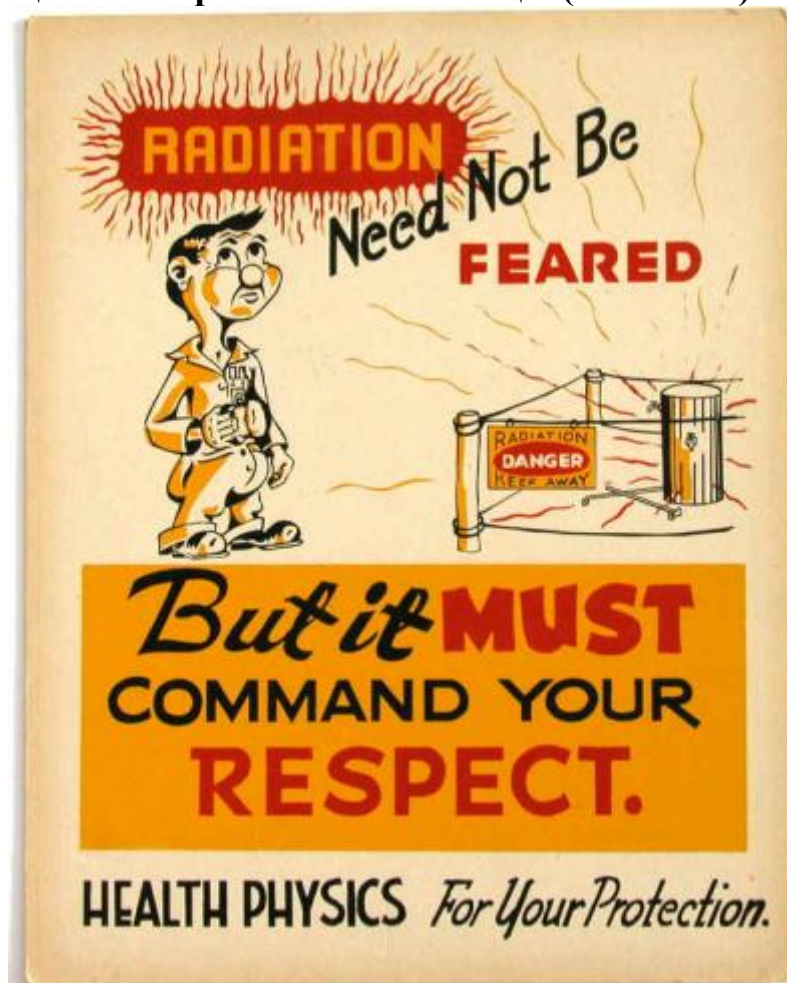
Рис. 1. Кот спит на качелях. Качели подвешены на листе графена.

Наш кот массой 4 кг лежит на качелях. Качели висят на листе графена длиной 1 м. (на веревки не следует обращать внимания). Лист не рвется. Мы - у предела прочности на разрыв. Более упитанного кота графен уже не выдержит.

- 1) Оцените предел двумерной прочности (2D прочности) графена на разрыв. Единицы измерения этой величины (Н/м), ньютоны на метр.
- 2) Предел прочности стали на разрыв (3D прочности) равен $5 \cdot 10^8 \text{ Па} = 5 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$. Если бы качели с котом висели на стальном листе длиной 1 м, во сколько раз стальной лист должен был бы быть толще листа графена? Толщина графена 3.35 А.
- 3) Качели висят на одной одностенной углеродной нанотрубке диаметром 1.4 нм. Определите предельную массу нанокота.

Максимальная оценка – 5 баллов

2. Рентгенозащитные экраны и наночастицы (10 баллов)



"Радиации не нужно бояться, но ее нужно уважать"

Специалисты, работающие с рентгеновским излучением, нуждаются в надежных экранах, защищающих от его вредного воздействия. Традиционно рентгенозащитные экраны изготавливали из металлического свинца либо путем нанесения его соединений на поверхность пластика, стекла и других материалов (помимо свинца применяли также и другие тяжелые металлы). С развитием нанотехнологий появился новый способ: наночастицы рентгенопоглощающего вещества распределяются в объеме пластика, который затем используется для изготовления защитных экранов, фартуков и прочих защитных предметов любой формы. Большое преимущество такой технологии - прозрачность рентгенопоглощающего пластика для видимого света, если размер наночастиц меньше длины волны видимого света.

1. Почему для изготовления экранов, защищающих от рентгеновского излучения, используют тяжелые металлы или их соединения?
2. Материалы с распределенными в объеме наночастицами оксида свинца безопаснее материалов с нанесением из оксида свинца на поверхность. Назовите две возможные причины этого.

3. Предложите способ получения наночастиц оксида свинца PbO из металлического свинца. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

4. Рассчитайте, во сколько раз пластиковый экран толщиной 1 см, содержащий 0.1% оксида свинца по массе в виде сферических наночастиц диаметром 100 нм, ослабит проходящее сквозь него рентгеновское излучение. Считайте, что квант рентгеновского излучения, попавший на наночастицу, гарантированно поглощается ею. Плотность оксида свинца равна 9.53 г/см^3 . Плотность пластика 0.90 г/см^3 . Считайте, что наночастицы случайным образом распределены в объеме пластика.

Подсказка: чтобы получить ответ, нужно ответить на следующие вопросы
а) какова вероятность того, что одна конкретная наночастица не поглотит квант рентгеновского излучения, падающий на случайную точку экрана?

б) какова вероятность того, что ни одна наночастица не поглотит квант рентгеновского излучения, падающий на случайную точку экрана?

в) сколько наночастиц содержится в одном кубическом метре материала, из которого изготовлен экран?

Вам пригодится определение числа e , основания натуральных логарифмов:

$$(1+x)^{1/x} = e \approx 2.718 \text{ при } x \rightarrow 0$$

Максимальная оценка – 10 баллов

3. Очистка наноалмазов (8 баллов)



Алмазы нанометрового размера – необычный и перспективный материал. Получают его с помощью взрыва. При детонации некоторых взрывчатых веществ, содержащих углерод, происходит их разложение с образованием сажи, содержащей смесь алмаза и графита. Для удаления графита полученную смесь нагревают со смесью концентрированных азотной и серной кислот.

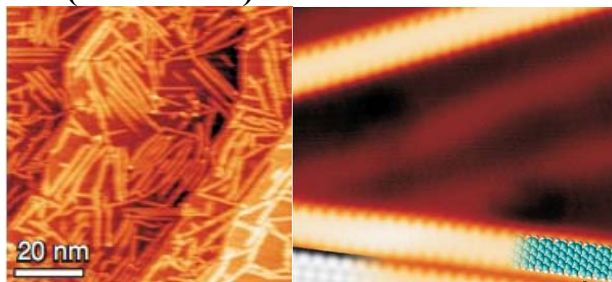
- 1) Сколько литров концентрированной азотной кислоты (68%, плотность 1.42 г/мл) потребуется для получения 1 кг наноалмазов из сажи, содержащей 40% алмазов по массе?

Более дешевый и экологический чистый способ получения наноалмазов состоит в обработке сажи озоном. Графит при этом окисляется до оксидов углерода. Алмазы сохраняются, но их поверхность покрывается функциональными группами. После озоновой обработки наноалмазы приобретают ряд новых свойств – например, они легко образуют кислые коллоидные растворы. Зо́ль, содержащий 10% алмазов по массе, имеет $pH = 1.6$.

- 2) Предположите, какие функциональные группы (не более 3-х) присутствуют на поверхности наноалмазов, если известно, что при их сильном нагревании (400-700 °С) без доступа воздуха выделяются CO и CO₂.
- 3) Элементный состав одного из наноалмазов – такой: C – 81.3 масс.%, H – 1.1%, O – 17.6%. Известно, что все поверхностные атомы углерода связаны с единственной функциональной группой. Какая доля от общего числа атомов углерода находится на поверхности в этом алмазе?
- 4) В Алмазном фонде Московского Кремля есть карта бывшего СССР в масштабе примерно 1 : 40 000 000, полностью покрытая алмазами. Сколько потребуется наноалмазов диаметром 5 нм для того, чтобы покрыть карту России с таким же масштабом? Чему равна их общая масса (в граммах и в каратах)? Необходимые справочные данные найдите самостоятельно.

Максимальная оценка – 8 баллов

4. Графеновые ленты (10 баллов)



Группа европейских ученых предложила оригинальный подход к созданию графеновых лент длиной 20-60 нм методом «снизу вверх» (от простого к сложному). Сначала на золотую фольгу наносятся молекулы мономерного соединения (1), которые при дальнейшем нагревании отщепляют галоген с образованием стабилизированных поверхностью бирадикалов (рис. 1). Перемещаясь по поверхности, эти радикалы последовательно объединяются в ленту полимера (2), которая при последующем нагревании до 400°C дегидрируется с образованием графеновой ленты (3). При этом на краях такой ленты остаются атомы водорода, защищающие краевые углеродные атомы от окисления кислородом воздуха.

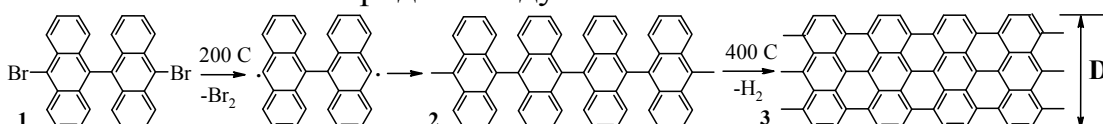


Рис. 1. Реакции, протекающие при синтезе графеновых лент.

1. Оцените ширину графеновой ленты D (рис. 1), если длина C-C связи равна 0,14 нм. Являются ли эти ленты нанобъектами? Напишите химическую формулу получившегося полимера. (1 балл)

2. В чем преимущество таких графеновых нанолент перед нанолентами, полученными «от сложного к простому» (например, фотолитографией из графена)? (1 балл)

3. Графеновые ленты на практике также можно получать мягким окислительным продольным «расстегиванием» углеродных нанотрубок. Почему такой метод не рассматривается для получения графеновых лент с шириной близкой к D ? (0,5 балла)

4. Исходя из структуры полимеров 2 и 3, объясните профили высот (рис. 2а) для этих полимеров, если найденный по СТМ изображению период полимера 2 (L на рис. 2б) составляет 0,86 нм. (2 балла)

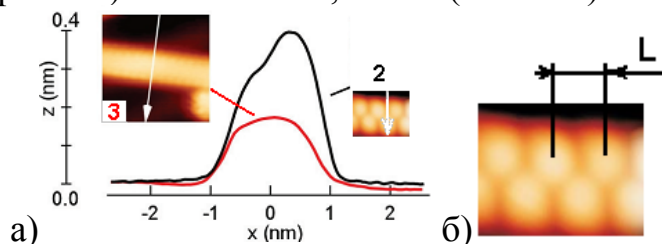


Рис. 2 а) Профили высот полимеров 3 и 2 вдоль оси x (расположение оси показано стрелками на СТМ изображениях); б) увеличенное СТМ изображение полимера 2.

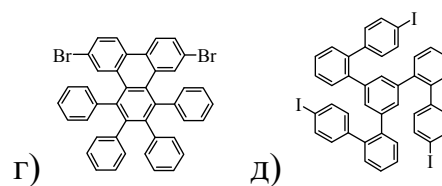
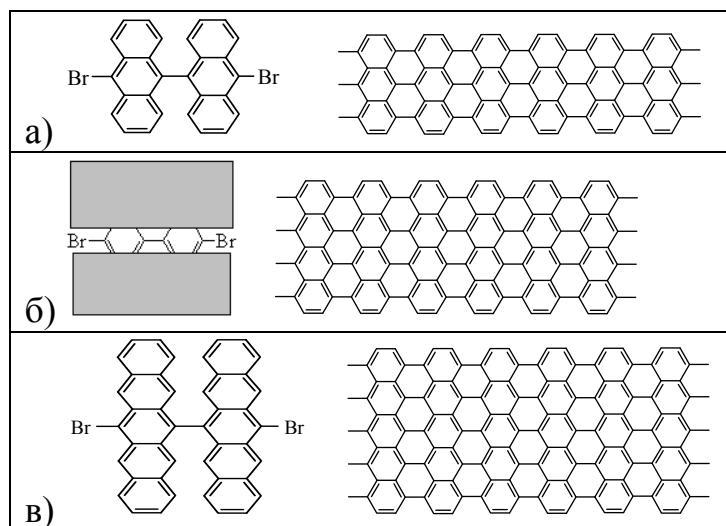


Рис. 3. Иллюстрации а) - в) к вопросу 5; г) к вопросу 6; д) к вопросу 7.

5. Как несложно увидеть по рис. 3 (а, в), получить ленты шириной в 3, 5 ... $2n+1$ шестиугольных циклов довольно просто. Нарисуйте структуру исходного реагента для получения графеновой ленты шириной в 4 шестиугольных цикла (рис. 3б), если его молекула без учета атомов брома обладает высокой симметрией. **(1,5 балла)**

6. Какую ширину (в нм) и форму будет иметь графеновая лента, полученная из реагента г) (рис. 3г)? **(2 балла)**

7. Что получится, если в описанной методике в наносимый на подложку мономер г) (рис. 3г) добавить небольшое количество соединения д) (рис. 3д)? **(1 балл)**

8. Где могут найти применение такие графеновые ленты? **(1 балл)**

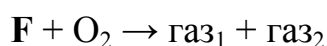
5. Бинарные соединения (10 баллов)

Известно достаточное количество соединений, образованных только элементами **X** и **Y**, причем некоторые из них являются перспективными объектами нанотехнологических исследований. Бинарное соединение **A** является основным продуктом реакции веществ **B** и **C**. В то же время, взаимодействие вещества **B** с бинарным соединением **D** приводит, помимо прочих продуктов, к образованию бинарного соединения **E**. В нижеследующей таблице приведены основные сведения о соединениях **A-E**.

соединение	Массовая доля X , %	Массовая доля Y , %
A	67,81	32,19
B	100	-
C	не содержит X	29,44
D	не содержит X	50,92
E	51,30	48,70

Известно, что соединение **C** образовано тремя элементами (в молярном соотношении – 1:2:6), один из которых калий (20,19% по массе).

1. Определите молекулярные формулы соединений **A-E**, если в молекулах **A** и **D** число атомов **X** превышает число атомов **Y**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнение реакции синтеза **E**.
3. Как Вы считаете, какой метод исследования химических объектов был наиболее полезен для установления структуры соединений **A** и **D**?
4. Предложите газообразное бинарное соединение **F**, состоящее из **X** и **Y**, если его реакцию с избытком кислорода можно записать в виде следующего уравнения:



Газообразность рассматриваемых веществ имеет место при 25°C.

5. Напишите уравнение сгорания **E** в избытке кислорода.

Максимальная оценка – 10 баллов

6. Новое об оксидах графита и графена (7 баллов)

В 2012-2013 году появились сообщения о новых возможностях использования оксида графита (ОГ-фита) и оксида графена (ОГ-фена). ОГ-фит имеет обычную структуру графита, в которой часть атомов углерода окислена. Атомы углерода образуют правильные шестиугольники. Межплоскостные расстояния по сравнению со структурой графита увеличены (см. рис. 1). ОГ-фен – одна плоскость из структуры ОГ-фита. (см. рис. 2). Состав обоих ОГ в нашей задаче выразим простейшей формулой $\text{CO}_{0.25}$.

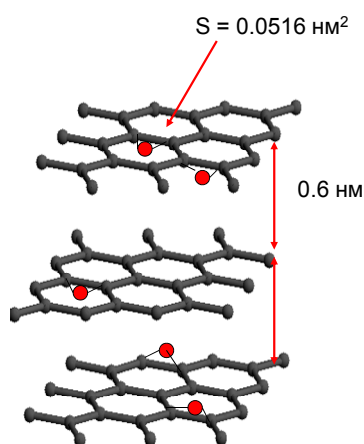


Рис. 1. Оксид графита. Черные и красные кружки – атомы углерода и кислорода, соответственно.

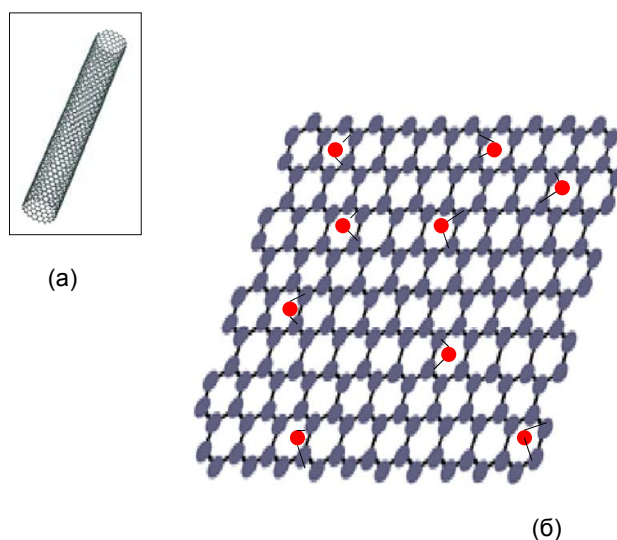


Рис. 2. а) Одностенная углеродная нанотрубка. б) оксид графена.

1) Группа лауреата нобелевской премии А.Гейма предложила (2012 год) использовать мембраны из ОГ-фита для изоляции и хранения газов. Толщина подобной мембраны составляет 100 нм, она закрывает горлышко сосуда с газом диаметром в 1 см. Мембрана из ОГ-фита имеет такую же низкую проницаемость, как и стеклянная мембрана толщиной в 1 мм. Плотность стекла 2.5 г/см^3 .

а) Попробуйте оценить, во сколько раз мембрана из ОГ-фита легче стеклянной мембраны?

б) При увеличении влажности проницаемость мембраны из ОГ-фита увеличивается. С чем может быть связан подобный эффект?

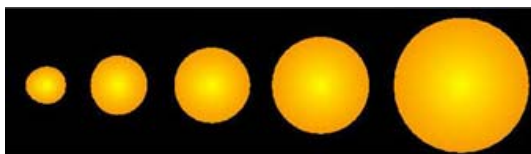
2) Углеродные нанотрубки гидрофобны. Их растворимость в воде равна нулю. ОГ-фен гидрофилен и образует с водой устойчивый коллоидный раствор. Недавно (2013 год) появилось сообщение о растворении нанотрубок в воде в присутствии ОГ-фена. Предельная растворимость ОГ-фена в воде составила $0.1 \text{ мг/г H}_2\text{O}$. При этом в водную фазу перешло 0.02 мг нанотрубок в расчете на 1 г H_2O . Средняя площадь одного фрагмента ОГ-фена в растворе составляла $0.1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Диаметр растворявшихся одностенных нанотрубок 1 нм , длина 800 нм .

а) Объясните, почему углеродные нанотрубки начинают растворяться в присутствии ОГ-фена?

б) Сколько нанотрубок приходится в растворе на один кусок ОГ-фена?

Максимальная оценка – 7 баллов

7. Размерный эффект – как улучшить растворимость в воде и кислотах (10 баллов)



Одно из главных явлений в наномире – зависимость свойств наночастиц от их размера, так называемый «размерный эффект». При уменьшении размера меняются различные свойства – оптические, электронные, химические, термодинамические. Последние – благодаря тому, что маленькие частицы находятся под дополнительным, поверхностным давлением, которое для сферических частиц радиуса r равно:

$$P_{\text{пов}} = \frac{2\sigma}{r}$$

где σ – поверхностное натяжение на границе с окружающей средой. Это давление увеличивает энергию Гиббса на величину $P_{\text{пов}}V$ и, как следствие, влияет на температуры плавления, кипения, растворимость, окислительно-восстановительные свойства.

1. В какую сторону смещается равновесие в насыщенном растворе $X_{(\text{тв})} \rightleftharpoons X_{(\text{р-р})}$ при измельчении частиц $X_{(\text{тв})}$ до нанометровых размеров? Объясните.

Зависимость растворимости наночастиц в воде от их радиуса, $s(r)$ описывается уравнением:

$$s(r) = s(\infty) \exp\left(\frac{P_{\text{пов}} V_m}{RT}\right),$$

где $s(\infty)$ – обычная растворимость объемной фазы вещества, V_m – молярный объем.

2. Используя приведенные ниже данные, определите, при каком размере частиц пирита его растворимость превысит растворимость обычной объемной фазы: а) на 1%, б) в 1000 раз?

3. Каков должен быть размер частиц AgBr, чтобы его растворимость (в моль/л) стала такой же, как у AgCl (объемной фазы)?

Поверхностное давление влияет и на окислительно-восстановительные свойства твердой фазы. При уменьшении размера частиц металла стандартный электродный потенциал Me^{n+}/Me уменьшается и восстановительная способность металла растет:

$$E^\circ(r) = E^\circ(\infty) - \frac{P_{\text{пов}} V_m}{nF},$$

$F = 96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

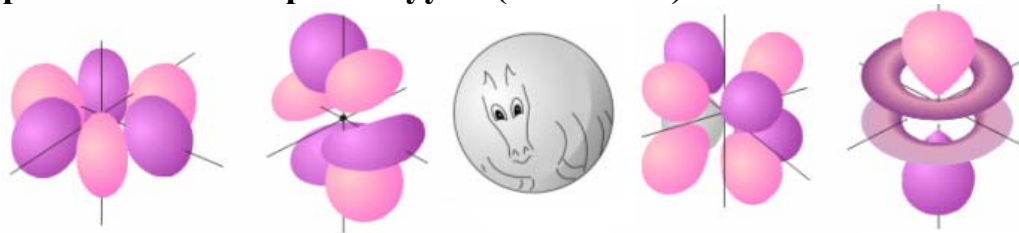
4. Каков должен быть размер частиц серебра, чтобы оно растворялось в кислотах при $\text{pH} = 0$ с выделением водорода? Для серебра стандартный электродный потенциал $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.800 \text{ В}$.

Справочные данные (температура – 298 К):

Вещество	σ , Дж/м ²	ρ , г/см ³	ПР
AgCl(тв)			$1.8 \cdot 10^{-10}$
AgBr(тв)	0.104	6.48	$4.9 \cdot 10^{-13}$
FeS ₂ (тв)	4.73	5.02	
Ag(тв)	0.89	10.50	

Максимальная оценка – 10 баллов

8. Сферический кластер в вакууме (10 баллов)



Согласно правилу Хюккеля, *двухмерные (плоские)* молекулы, содержащие общую электронную систему из $2(2N+1)$ π -электронов, обладают особыми физико-химическими свойствами и являются ароматическими, например, молекула бензола, содержащая 6 π -электронов ($N = 1$).

Интересно, что похожее правило существует и для *трехмерного* случая, если обобщаемые электроны считать *сферическим* электронным газом, окружающим «сферический» атомный кластер в вакууме. Квантово-механический расчет для такой системы приводит к молекулярным орбиталям, которые описываются всего двумя квантовыми числами – орбитальным квантовым числом l ($0, 1, \dots, N$) и магнитным квантовым числом m ($-l, \dots, 0, \dots, +l$). Образовавшиеся молекулярные орбитали формой и вырожденностью напоминают обычные атомные (s, p, d, f, \dots) орбитали, поэтому электронные оболочки кластера похожи на подуровни атомов. Аналогично атомам и ионам с электронными конфигурациями инертных газов, «сферические» кластеры, имеющие полностью заполненные молекулярные орбитали, могут обладать особыми физико-химическими свойствами (ароматичностью) и, подобно ароматическим органическим соединениям, повышенной стабильностью.

1. Какое максимальное число электронов содержится в $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ N -й оболочке такого кластера? Сколько суммарно электронов будет у кластера со всеми полностью заполненными оболочками вплоть до $0, 1, 2, 3, 4, \dots, N$ -й? Найдя формулу зависимости суммарного числа электронов от N , вы получите трехмерный аналог правила Хюккеля. **(2,5 балла)**

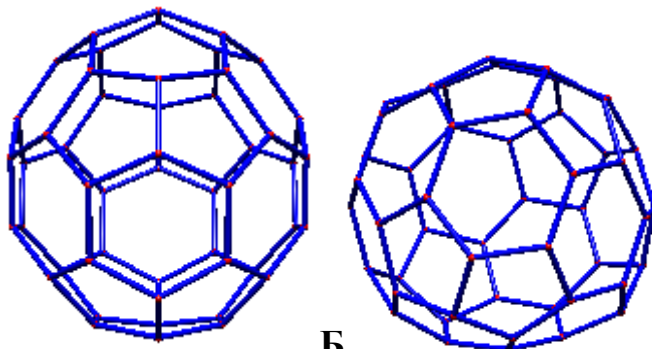
2. Считая, что π -электроны фуллеренов будут заполнять приведенные выше молекулярные орбитали, рассчитайте, какие фуллерены с количеством атомов до 100 могли бы обладать ароматичностью. **(2 балла)**

3. Какие минимальные заряды должны приобрести фуллерены C_{20} и C_{60} для образования ароматических ионов? **(1 балл)**

Применение концепции ароматичности находит широкое практическое применение при решении задач, связанных с геометрией различных кластеров и молекул.

Как правило, среди изомеров фуллеренов наиболее стабильными оказываются те, у которых имеется наименьшее количество пятиугольников с общими ребрами, поскольку они обладают меньшим напряжением (например, всем известный бакибол C_{60} – самый маленький фуллерен с изолированными пятиугольниками). Однако, среди приведенных на рисунке

двух изомеров **А** и **Б** некоторого фуллерена, более стабильным является не изомер **А**, имеющий большее число изолированных пятиугольников, а изомер **Б**, характеризующийся меньшим диаметром описанной окружности.



А

Б

4. Какова формула этого фуллерена? (0,5 балла) Почему изомер **Б** более стабилен? (2 балла)

5. Какое расположение атомов цезия вокруг атома кальция в кластере Cs_5Ca^+ будет предпочтительным: в виде плоского пятиугольника, или в виде тригональной бипирамиды? Ответ поясните. (2 балла)

9. Пептидное какуро (10 баллов)

В связи с декодированием вражеской стороной предыдущих сообщений агент, осуществляющий шпионаж в нанобиологическо-исследовательском федеральном инновационном городе-агломерации (НИФИГА), отправил послание с аминокислотной последовательностью крайне значимого олигопептида **N** в виде приведенной ниже шифровки (прямоугольник 10x12):

	8	9	15	12				23	8
10			D		10		10/16		
35		I				3/11			
	4			6/12		F			
		8/4			21/3			6	3
	4/11	V				7/8			
4			13/12				15/3		
7				10/14	G				
		24/4			15/6			11	
	17/27				E	13/3			8
24	P			16				A	
16					29		L		

Центру известно, что определение искомого пептида требует полного заполнения пустых белых клеток шифровки цифрами от 1 до 9. Белые клетки объединяются в группы, как по горизонтали, так и по вертикали. Цифры, заполняющие группу, в сумме дают ключевое число, расположенное в серой клетке. Для дробей, приведенных в серых клетках, числитель отражает сумму цифр для группы клеток по вертикали, знаменатель – по горизонтали. Слагаемые ключевого числа не должны повторяться.

Заглавные латинские буквы обозначают общепринятые однобуквенные сокращения протеиногенных аминокислот (A, D, E, F, G, I, L, P, и V): каждой аминокислоте строго соответствует одна цифра. В одной из вертикальных или горизонтальных групп клеток и будет содержаться структура нужного Центру пептида.

1. Заполните представленную шифровку цифрами согласно правилам, озвученным в условии, и установите соответствия однобуквенных сокращений аминокислот и цифр (1-9).
2. Какие ограничения на структуру передаваемых в Центр пептидов накладывает подобный метод шифрования?
3. Информация о каком максимальном количестве олигопептидов может быть передана с помощью данного способа в рамках одного прямоугольника 10x12? Хватит ли разнообразия протеиногенных

аминокислот, чтобы структуры олигопептидов в такой шифровке не дублировались?

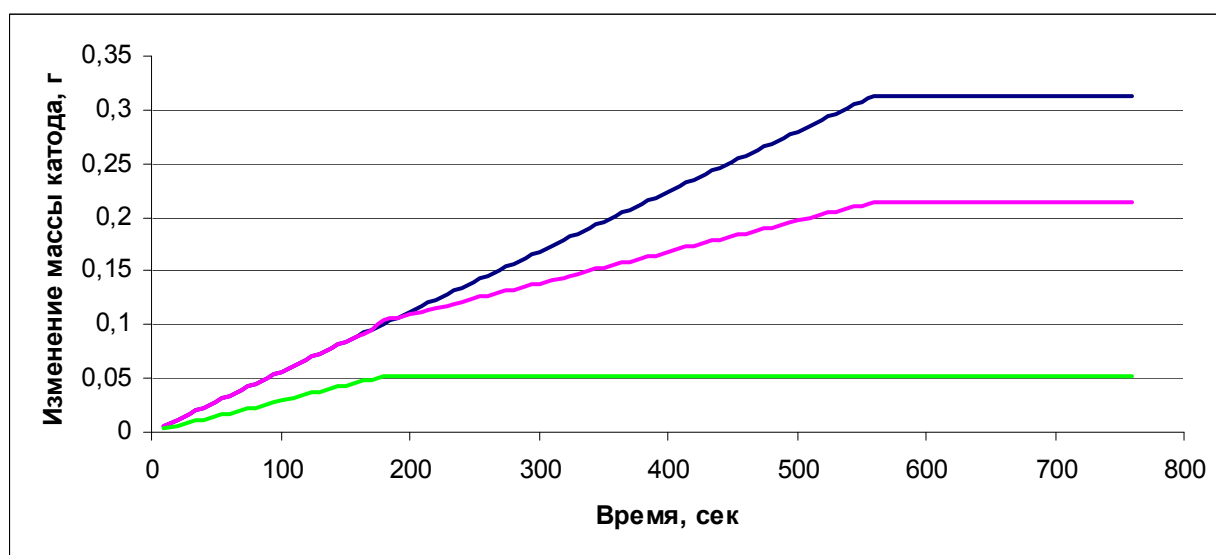
4. Из других источников Центр знает о том, что обработка искомого олигопептида химотрипсином [гидролизует пептидные связи, образованные карбоксильными группами фенилаланина (F) или лейцина (L)] приводит к образованию, помимо свободных аминокислот, двух дипептидов.
5. Определите аминокислотную последовательность зашифрованного пептида.

Максимальная оценка – 10 баллов

10. Холмс и наночастицы (10 баллов)

Злобный гений преступного мира профессор Мориарти решил отравить Шерлока Холмса. Для этого он аккуратно проколол куриное яйцо, предназначавшееся Холмсу, и впрыснул в него раствор соли неизвестного металла. Холмс, однако, так увлёкся распутыванием очередного дела, что забыл даже про еду. Когда же он решил приготовить яичницу, яйцо заметно испортилось. Разбив его, Холмс обнаружил внутри красновато - оранжевую жижу, которая заметно светилась при облучении ультрафиолетом. Это явление, равно как и отсутствие запаха явно испортившегося яйца его весьма заинтересовало. Добавляя к аликвоте окрашенной жижи нитрат серебра или сульфат меди, Холмс неизменно получал чёрную массу. При добавлении солей цинка или бария никаких видимых изменений не наблюдалось.

Холмс взял 10 г испорченного яйца, добавил 10 г 5% раствора нитрата серебра, перемешал и подверг смесь электролизу при силе тока 0.5 А. В качестве сравнения, он электролизовал исходный раствор нитрата серебра. В качестве второго сравнения он взял ещё 10 г яичной жижи и также подверг её электролизу. Результаты электролиза приведены на графике.



Изломы на графике соответствовали временам 193, 181, 567,5 секунд соответственно. (цифры соответствуют изломам по графикам снизу вверх)

Полученных данных Холмсу хватило не только для того, чтобы установить тип и количество яда, но и определить страну его поставщика. Получившаяся же в ходе хранения яйца жижа была эффективно им использована для нанесения секретных меток на документы.

1. Какое вещество и в каком количестве было внесено в яйцо?
2. Опишите процессы, происходившие в яйце. Приведите уравнения реакций.
3. Почему жижа светилась под действием ультрафиолета?
4. Насколько однородны частицы, ответственные за свечение? Как они называются? Ответ поясните.

5. Удалась бы затея Мориарти, если бы он использовал соли ртути?
Ответ поясните.

Максимальная оценка – 10 баллов

11. Выжить любой ценой... но нанотехнологически! (10 баллов)

В популярном цикле телепередач “Выжить любой ценой” известный путешественник Беар Гриллс показывает на своём примере, как выбраться к цивилизации, имея при себе лишь минимум вещей. По сценарию передачи он ест всякую мало-мальски съедобную гадость, пьёт воду, кое-как очищенную подручными средствами, ночует в самодельных укрытиях, сугробах, пещерах. Хотя это остаётся за кадром, тем не менее очевидно, что к каждой экспедиции он тщательно готовится: прокладывает маршрут, консультируется по поводу съедобных растений и насекомых, правил их приготовления. В одном из последних циклов подобных передач Гриллс начал брать расширенный комплект выживания, существенно упрощающий его задачу.

Ваша задача состоит в описании нанотехнологических приспособлений, необходимых для следующих операций: получение чистой воды из любого пресного источника; получение пищи из любой органики, исключая откровенно ядовитую; метод добычи огня; укрытие от непогоды, защищающее от ветра и воды, но пропускающее воздух, что позволяет использовать его как элемент одежды; непрерывно работающую грелку-горелку, способную после розжига использовать любое подручное топливо типа смол, жиров, растительных масел, плавких полимеров. **(по 2 балла за каждый пункт, всего 10 баллов)** Приведите рисунок-схему устройства, где подпишите его компоненты и их назначение.

Не ограничивайте свою фантазию только экологически чистыми материалами. Скажем, самый ёмкий и удобный источник водорода – это амальгама алюминия, реагирующая с водой. Самое калорийное топливо – металлический бериллий и элементарный бор. Нельзя использовать материалы и конструкции непрерывно опасные для жизни, такие как изотопные источники; летучие высокотоксичные материалы, типа ракетного топлива (ртуть, кстати, к таковым не относится, несмотря на всю пропаганду СМИ).

Максимальная оценка – 10 баллов