



Решения и критерии оценивания заданий **полуфинала заключительного** этапа  
 Всероссийской олимпиады студентов «Я – профессионал»  
 по направлению «Химия»

Категория участия «Бакалавриат»

Время выполнения заданий – 180 минут

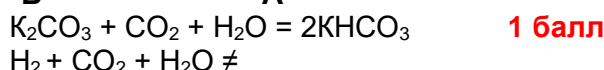
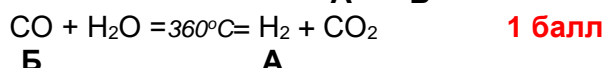
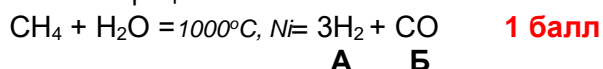
Задание №1 (20 баллов)



*Задание подготовлено совместно с партнерами по методической части*

В результате парогазовой конверсии метана был получен газ **А**: сначала при нагревании метана с парами воды при 1000° С была получена смесь газов **А** и **Б**, затем дополнительное количество газа **А** образовалось при 360° С при взаимодействии **Б** с парами воды. Для отделения газа **А** образовавшаяся газовая смесь была пропущена через раствор поташа.

1. Определите вещества **А** и **Б**, напишите уравнения реакций, протекающих при этих промышленных процессах.



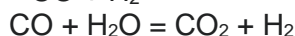
2. Кто и как впервые получил газ **А** в лаборатории? Приведите уравнение соответствующей реакции. Какие еще промышленные способы получения газа **А** (кроме приведенного выше) Вы знаете? Приведите не менее 3 способов.

Водород впервые был получен в XVI веке Парацельсом при растворении железных опилок в серной кислоте:



Другие промышленные способы получения водорода:

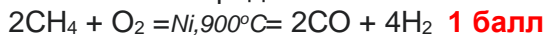
Пропускание паров воды над раскалённым коксом (1000°С):



Электрохимический способ (получение «зеленого водорода»):

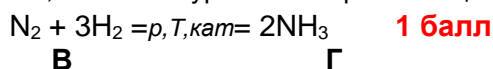


Каталитическое окисление метана кислородом:

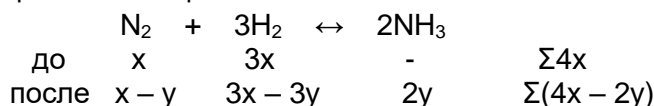


Смесь газа **А** и атмосферного газа **В**, взятых в стехиометрическом соотношении, при повышенном давлении и нагревании пропустили в колонне синтеза над катализатором (Fe), а образовавшееся при этом газообразное вещество **Г** было отделено охлаждением.

3. Определите вещества **В** и **Г**, напишите уравнение протекающей реакции.



4. Рассчитайте выход (в %) вещества **Г** при однократном прохождении исходной газовой смеси через колонну синтеза, если известно, что суммарное количество газов в реакционной смеси (до охлаждения) уменьшилось при этом в 1.1 раза.





$4x/(4x - 2y) = 1.1$ ,  $x = 5.5y$ , выход аммиака  $(2y/2x) \cdot 100\% \approx 18\%$ .

**2 балла**

5. Приведите общепринятое название описанного промышленного процесса получения газа Г.

Общепринятое название процесса промышленного получения аммиака - процесс Габера (или Габера-Боша), разработчиками которого являются немецкие химики Фриц Габер и Карл Бош.

**1 балл**

Минерал сильвинит, содержащий 20 мас.% сильвина, галит и 5 мас.% нерастворимых примесей, на обогатительной фабрике ПАО «Уралкалий» был переработан галургическим методом, при этом был получен хлористый калий высокой чистоты и галитовые отходы.

6. Каковы основные принципы галургического метода разделения сильвинита?

Галургический метод — выщелачивание и селективная кристаллизация, основанная на различной растворимости солевых составляющих руды в зависимости от температуры.

**1 балл**

Галитовые отходы и водный раствор Г используются для получения средней соли Д, необходимой, в частности, для производства стекла.

7. Напишите уравнения реакций, протекающих при промышленном получении Д, укажите условия их проведения.

Получение соды по Сольве:  $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$  **1 балл**

Раствор NaCl – насыщенный (~300 г/л)

Раствор  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – ~8-10%

Давление  $\text{CO}_2$  - ~ 2,5 атм

Температура - ~ 30°C

Получение  $\text{CO}_2$ :  $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{900-1000^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2$

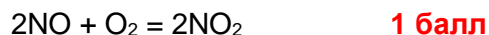
Кальцинация:  $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

**1 балл**

**Д**

При окислении газа Г кислородом воздуха на платиновом катализаторе была получена смесь оксидов, которую пропустили в концентрированный раствор соли Д. Образовавшаяся при этом в растворе соль Е была частично отделена упариванием и кристаллизацией. Оставшаяся в маточном растворе соль Е была окислена азотной кислотой, а образовавшаяся при этом соль Ж была также отделена кристаллизацией.

8. Определите вещества Е и Ж, напишите уравнения реакций, протекающих при этих промышленных процессах. Укажите название минерала – природной формы соли Ж.



**Е**



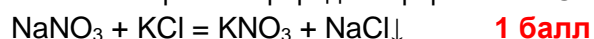
**Ж**

Минерал соли Ж – чилийская селитра.

**0.5 балла**

Для получения важного промышленного продукта 3 смесь растворов хлорида калия и соли Ж была помещена в выпарной аппарат. При обменной реакции (конверсии) вещество 3 осталось в растворе, раствор был отделен от осадка, а при упаривании его было получено вещество 3 в кристаллическом виде.

9. Определите вещество 3, напишите уравнение реакции. Назовите основную область применения 3. Укажите название минерала – природной формы соли 3.



**3**

$\text{KNO}_3$  – азотное удобрение, применяется в сельском хозяйстве. **1 балл**

Минерал соли 3 – индийская селитра.

**0.5 балла**



## Задание №2 (20 баллов)

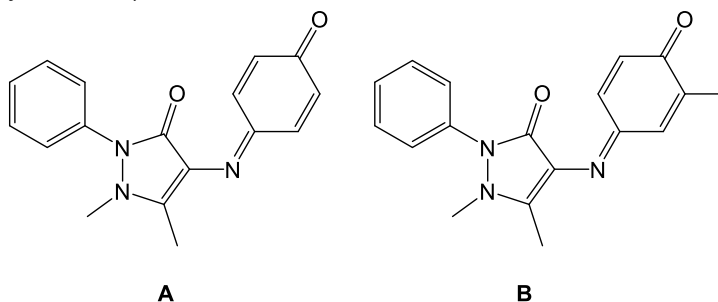
Раствор **X** (pH = 5.22) содержит 3-метилфенол (pK<sub>a</sub> = 10.01), фенол (pK<sub>a</sub> = 10.00), индигокармин (pK<sub>a</sub> = 12.5) и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (pK<sub>a</sub> = 9.24).

1. Предположим, что раствор **X** не содержит индигокармина. Можно ли оттитровать сумму кислот 0.1 М раствором NaOH в присутствии: а) фенолфталеина (ΔpH = 8.2 — 10.0); б) метилового оранжевого (ΔpH = 3.1 — 4.4)? Ответ обоснуйте.

а) Нет, нельзя, так как при ΔpH = 8,2 — 10 для фенолфталеина, фенол и 3-метилфенол депротонированы не полностью (**1 балл**).

б) Нет, так как ΔpH = 3,1 — 4,4 для метилоранжа не будет достигнут при титровании раствора с исходным значением pH = 5,22 с помощью щелочи (**1 балл**).

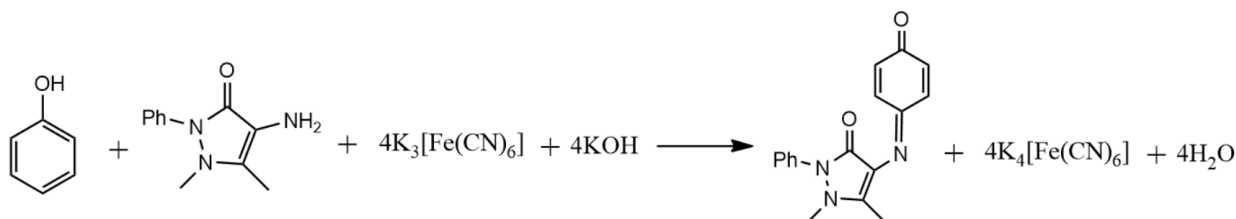
Определить концентрации фенола, 3-метилфенола и индигокармина можно спектрофотометрически. В присутствии красной кровяной соли фенол и 3-метилфенол образуют с 4-аминоантипирином окрашенные соединения **A** и **B** (см. рисунок ниже). Добавив к 10.0 мл исходного раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и 4-аминоантипирин (считайте, что объем не изменился), была проведена экстракция **A**, **B** и индигокармина с помощью 30.0 мл хлороформа (K<sub>D</sub><sup>A</sup> =  $\frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = 4$ , K<sub>D</sub><sup>B</sup> = 4.5, K<sub>D</sub><sup>Ind</sup> = 0.037). Далее, фотометрируя разбавленный в 1·10<sup>4</sup> раз раствор на длинах волн 610, 560 и 500 нм, были получены значения оптической плотности A<sub>610</sub> = 0.556, A<sub>560</sub> = 0.824, A<sub>500</sub> = 0.953 (длина оптического пути – 1 см).



Значения молярных коэффициентов поглощения, см<sup>-1</sup>·M<sup>-1</sup>

Длина волны, нм	<b>A</b>	<b>B</b>	Индигокармин
610	41670	87500	221160
560	104000	106000	123820
500	132400	116900	33800

2. Запишите уравнение реакции фенола с 4-аминоантипирином в присутствии красной кровяной соли в щелочной среде.



(2 балла)

3. Определите концентрации фенола, 3-метилфенола и индигокармина в органической фазе до разбавления.

Используя закон Бугера-Ламберта-Бера легко показать, что

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}^A \cdot l \cdot C_A + \varepsilon_{\lambda}^B \cdot l \cdot C_B + \varepsilon_{\lambda}^{Ind} \cdot l \cdot C_{Ind}$$

Так как длина оптического пути — 1 см, получаем систему уравнений:



$$\begin{cases} \varepsilon_{610}^A \cdot C_A + \varepsilon_{610}^B \cdot C_B + \varepsilon_{610}^{Ind} \cdot C_{Ind} = A_{610} \\ \varepsilon_{560}^A \cdot C_A + \varepsilon_{560}^B \cdot C_B + \varepsilon_{560}^{Ind} \cdot C_{Ind} = A_{560} \\ \varepsilon_{500}^A \cdot C_A + \varepsilon_{500}^B \cdot C_B + \varepsilon_{500}^{Ind} \cdot C_{Ind} = A_{500} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 41670 \cdot C_A + 87500 \cdot C_B + 221160 \cdot C_{Ind} = 0,556 \\ 104000 \cdot C_A + 106000 \cdot C_B + 123820 \cdot C_{Ind} = 0,824 \\ 132400 \cdot C_A + 116900 \cdot C_B + 33800 \cdot C_{Ind} = 0,953 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_A = 3,080 \cdot 10^{-6} M \\ C_B = 4,635 \cdot 10^{-6} M \\ C_{Ind} = 9,991 \cdot 10^{-8} M \end{cases}$$

Значит, концентрации веществ в органической фазе до разбавления в  $1 \cdot 10^4$  раз:

$$\begin{aligned} C_A &= 3,080 \cdot 10^{-2} M \\ C_B &= 4,635 \cdot 10^{-2} M \\ C_{Ind} &= 9,991 \cdot 10^{-4} M \end{aligned}$$

(по 2 балла за каждую концентрацию, всего 6 баллов, допустима погрешность не более 5%)

4. Определите концентрации фенола, 3-метилфенола и индигокармина в растворе X.

$$K_D^A = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = 4, \text{ значит } [A]_{aq} = \frac{[A]_{org}}{K_D^A} = \frac{3,080 \cdot 10^{-2}}{4} = 7,7 \cdot 10^{-3} M$$

Аналогично для  $[B]_{aq}$ :

$$[B]_{aq} = \frac{[B]_{org}}{K_D^B} = \frac{4,635 \cdot 10^{-2}}{4,5} = 1,03 \cdot 10^{-2} M$$

Аналогично для  $[Ind]_{aq}$ :

$$[Ind]_{aq} = \frac{[Ind]_{org}}{K_D^{Ind}} = \frac{9,991 \cdot 10^{-4}}{0,037} = 2,7 \cdot 10^{-2} M$$

$$n_i^0 = n_i^{aq} + n_i^{org}$$

$$C_i^0 V_i^{aq} = C_i^{aq} V_i^{aq} + C_i^{org} V_i^{org}$$

$$C_i^0 = \frac{C_i^{aq} V_i^{aq} + C_i^{org} V_i^{org}}{V_i^{aq}} = C_i^{aq} + 3 \cdot C_i^{org}$$

$$[A]_0 = [A]_{aq} + 3 \cdot [A]_{org} = 7,7 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 3,080 \cdot 10^{-2} = 0,1 M$$

$$[B]_0 = [B]_{aq} + 3 \cdot [B]_{org} = 1,03 \cdot 10^{-2} + 3 \cdot 4,635 \cdot 10^{-2} = 0,15 M$$

$$[Ind]_0 = [Ind]_{aq} + 3 \cdot [Ind]_{org} = 2,7 \cdot 10^{-2} + 3 \cdot 9,991 \cdot 10^{-4} = 0,03 M \text{ (2 балла)}$$

$$[PhOH]_0 = [A]_0 = 0,1 M \text{ (2 балла)}$$

$$[p - Me - C_6H_4OH]_0 = [B]_0 = 0,15 M \text{ (2 балла)}$$

(всего 6 баллов, допустима погрешность не более 5%)

5. Используя значение pH раствора X, определите концентрацию  $H_3BO_3$  в растворе. Запишем ионный баланс, пренебрегая  $[OH^-]$ :

$$[H^+] = [PhO^-] + [p - Me - C_6H_4O^-] + [Ind^-] + [B(OH)_4^-]$$



$$[H^+] = \frac{K_a^1[PhOH]}{[H^+]} + \frac{K_a^2[p - Me - C_6H_4OH]}{[H^+]} + \frac{K_a^3[HInd]}{[H^+]} + \frac{K_a^4[H_3BO_3]}{[H^+]}$$

Так как константы кислотности для всех четырех кислот достаточно малы, то можно сказать, что при pH = 5,22 концентрация протонированной примерно равна начальной концентрации:

$$[H^+] = \frac{K_a^1[PhOH]_0}{[H^+]} + \frac{K_a^2[p - Me - C_6H_4OH]_0}{[H^+]} + \frac{K_a^3[HInd]_0}{[H^+]} + \frac{K_a^4[H_3BO_3]_0}{[H^+]}$$

$$[H_3BO_3]_0 = \frac{[H^+]^2 - K_a^1[PhOH]_0 - K_a^2[p - Me - C_6H_4OH]_0 - K_a^3[HInd]_0}{K_a^4}$$

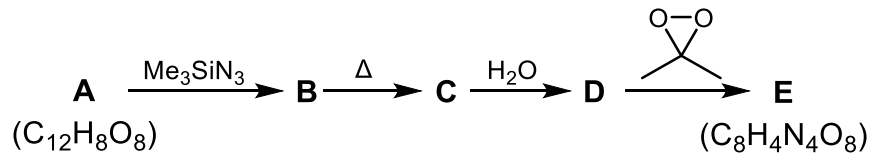
$$= \frac{10^{-5.22 \cdot 2} - 10^{-10} \cdot 0.1 - 10^{-10.01} \cdot 0.15 - 10^{-12.5} \cdot 0.03}{10^{-9.24}} = 0.02M$$

(всего 4 балла, допустима погрешность не более 5%)

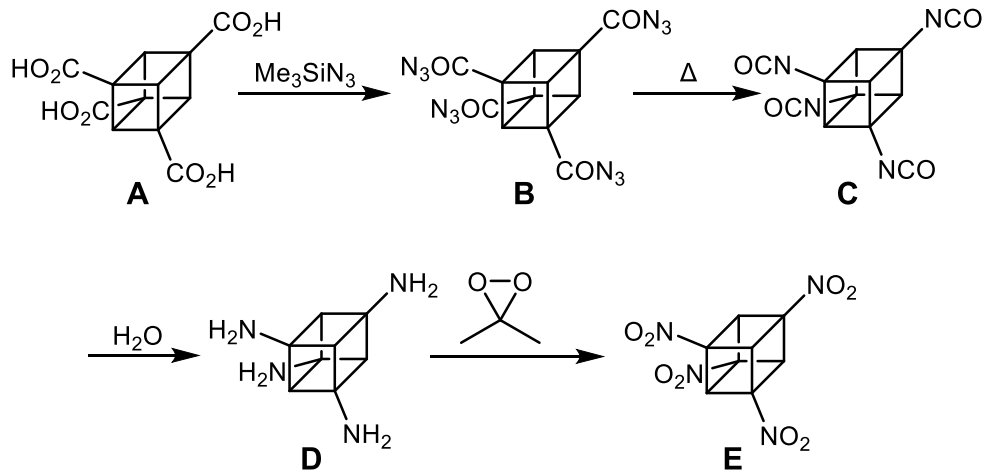
### Задание №3 (20 баллов)

Нитросоединения часто используются в качестве высокоэнергетических взрывчатых соединений. Из широко известных примеров – тринитротолуол, нитроглицерин, гексоген и не только. Синтез одного из таких нитросоединений представлен в данной задаче.

На первом этапе синтеза получают соединение **E**, молекула которого, как и молекула соединения **A**, имеет симметрию  $T_d$  (здесь и далее в задаче считайте, что относительная ориентация  $NO_2$ -группы не влияет на симметрию). Диметилдиоксиран используется при получении вещества **E** как окислитель.

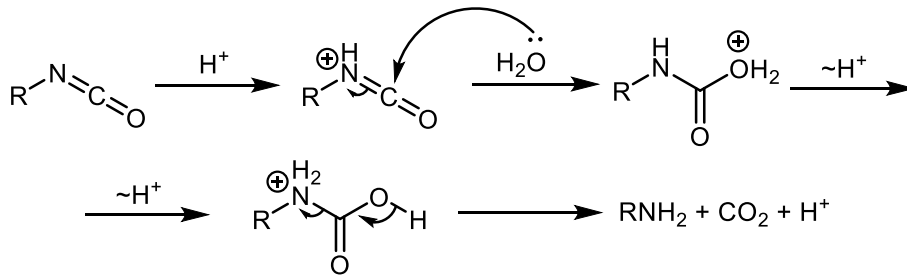


1. Приведите структурные формулы веществ **A – E**.



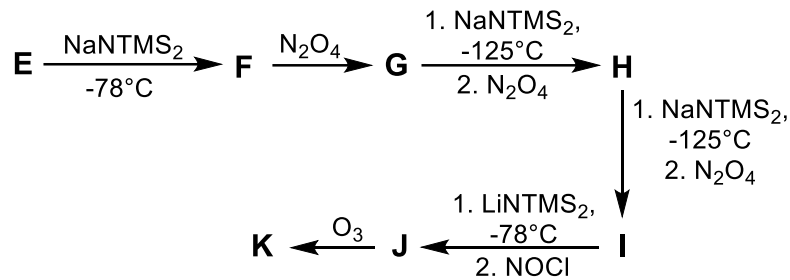
(по 1 баллу за структуры **A–E**, всего 5 баллов)

- Приведите название именной реакции, протекающей на стадии **B → C**.  
 В превращении **B → C** протекает перегруппировка Курциуса. (0.5 балла)
- Нарисуйте механизм для стадии **C → D**.

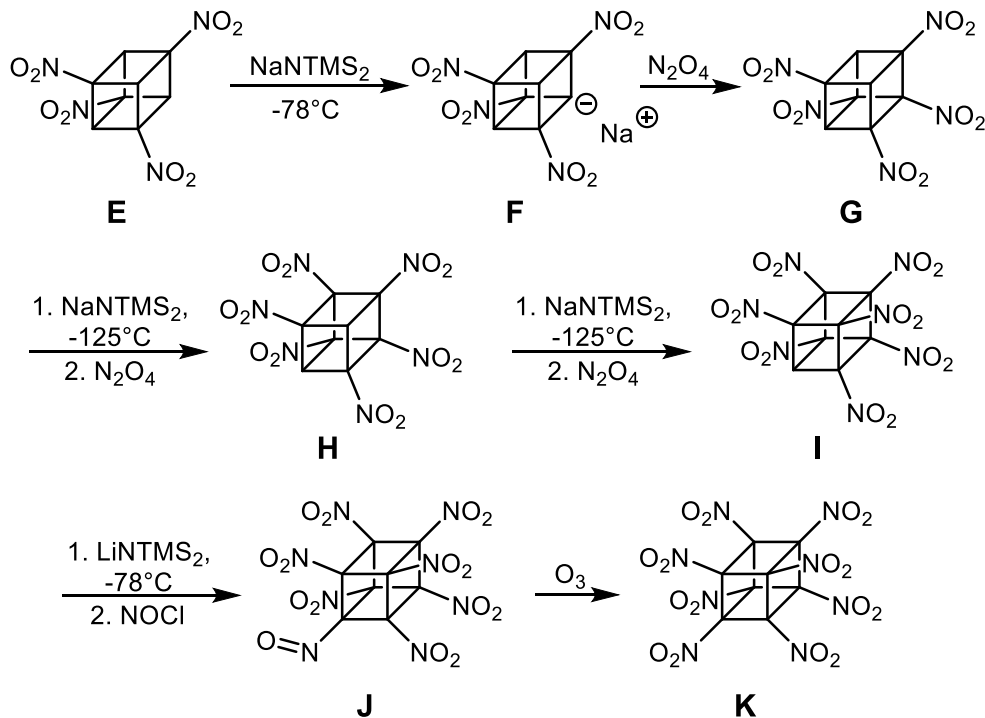


(1 балл)

Дальнейшие стадии синтеза позволяют получить более замещенные нитросоединения.

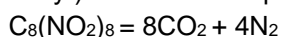


4. Приведите структурные формулы веществ **Е – К**.



(по 1 баллу за структуры **F–К**, всего 6 баллов)

5. Напишите реакцию, которая протекает при термическом разложении вещества **К**, если известно, что в качестве продуктов образуется всего два газа и один из них – простое вещество. Рассчитайте, во сколько раз объем выделяющихся газов больше объема исходного вещества (при н.у.). Плотность **К** равна 2.1 г·см<sup>-3</sup>.



1 моль октанитрокубана дает 12 моль газов суммарным объемом 12·22.4 = 268.8 л.

Объем исходного вещества: 464/2.1 = 221 см<sup>3</sup>. Объем увеличился в 268800/221 = 1216 раз.

(по 0.5 балла за уравнение реакции, 0.5 балла за расчет увеличения объема, всего 1 балл)

6. Определите точечную группу симметрии для однозарядного аниона вещества **Ф** и молекул **Н**, **И**, **К**.

Анион **Ф** – C<sub>3v</sub>

**Н** – C<sub>2v</sub>

**И** – C<sub>3v</sub>

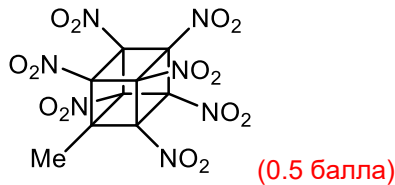


**K** –  $O_h$

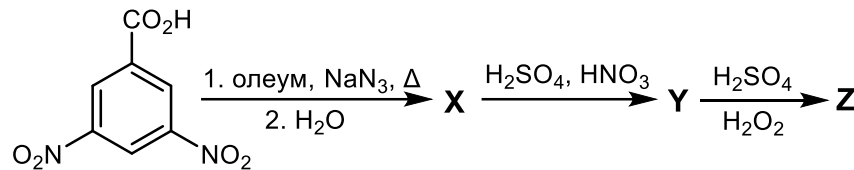
(по 0.5 балла за группы симметрии для аниона **F** и молекул **H**, **I**, **K**, всего 2 балла)

7. Предположите, какой продукт может образоваться из вещества **I**, если его обработать сначала  $\text{NaNTMS}_2$ , а после метилтрифлатом.

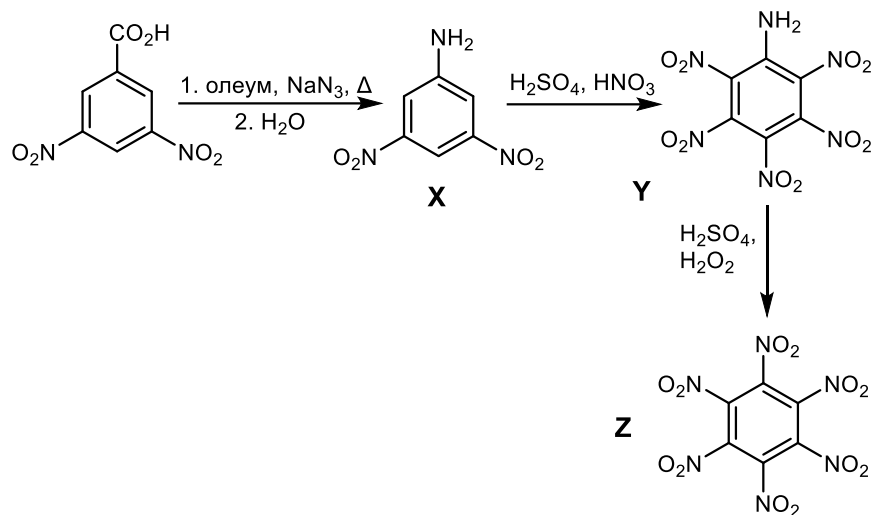
Сначала образуется моноанион, который выступает в качестве нуклеофила и метилируется метилтрифлатом. Продукт представлен ниже.



Помимо **K** существуют и другие высокосимметричные нитросоединения, например, вещество **Z**, молекула которого содержит поворотную ось симметрии шестого порядка. Его синтез начинается с 3,5-динитробензойной кислоты и продемонстрирован ниже:



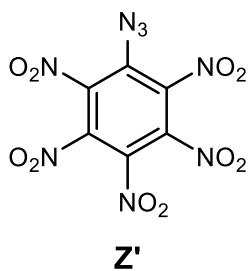
8. Приведите структурные формулы веществ **X** – **Z**.



(по 1 баллу за структуры **X–Z**, всего 3 балла)

9. Вещество **Z** при взаимодействии с водным раствором азидата натрия образует вещество **Z'**. Приведите структурную формулу **Z'** и напишите название механизма, по которому это вещество образуется.

Из-за наличия большого количества электроноакцепторных групп в бензольном кольце возможно протекание нуклеофильного ароматического замещения, при этом образуется пентанитрофенилазид.



(0.5 балла за название механизма, 0.5 балла за вещество **Z'**, всего 1 балл)



### Задание №4 (20 баллов)

При стандартных условиях кремний имеет кристаллическую структуру типа алмаза ( $d$ -Si): кубическая гранецентрированная ячейка с  $a = 0.5431$  нм при 298 К. Линейный коэффициент термического расширения этой фазы равен  $2.56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и практически не зависит от температуры. Стандартная точка плавления кремния — 1687 К. Химические потенциалы твёрдой и жидкой фаз, согласно базе данных термодинамических свойств чистых веществ SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), имеют следующую температурную зависимость (в качестве уровня отсчёта энтальпия  $d$ -Si при 298.15 К принята равной нулю):

$$\mu_{Si}^{o,d} = -8162.609 + 137.236859 \cdot T - 22.8317533 \cdot T \cdot \ln T - 1.912904 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.003552 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 176667 \cdot T^{-1} \quad (298 \text{ K} < T < 1687 \text{ K})$$

$$\mu_{Si}^{o,d} = -9457.642 + 167.281367 \cdot T - 27.196 \cdot T \cdot \ln T - 420.369 \cdot 10^{28} \cdot T^{-9} \quad (1687 \text{ K} < T < 3600 \text{ K})$$

$$\mu_{Si}^{o,l} = 42533.751 + 107.13742 \cdot T - 22.8317533 \cdot T \cdot \ln T - 1.912904 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0.003552 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 209.307 \cdot 10^{-23} \cdot T^7 + 176667 \cdot T^{-1} \quad (298 \text{ K} < T < 1687 \text{ K})$$

$$\mu_{Si}^{o,l} = 40370.523 + 137.722298 \cdot T - 27.196 \cdot T \cdot \ln T \quad (1687 \text{ K} < T < 3600 \text{ K})$$

Рассчитайте:

1. энтропию фазового перехода в стандартной точке плавления;
2. теплоту фазового перехода в стандартной точке плавления;
3. разницу изобарных теплоёмкостей твёрдой и жидкой фаз в стандартной точке плавления;
4. изменение мольного объёма при фазовом переходе в стандартной точке плавления;
5. тангенс угла наклона зависимости  $p$  от  $T$  для равновесия твёрдый – жидкий кремний в стандартной точке плавления;
6. величины  $\Delta_{cr}G^\circ$ ,  $\Delta_{cr}H^\circ$  и  $\Delta_{cr}S^\circ$  при неравновесной кристаллизации переохлаждённого до 1500 К жидкого кремния;
7. давление, при котором процесс кристаллизации переохлаждённого до 1500 К жидкого кремния будет идти равновесно.

Атомная масса кремния —  $28.0855 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Плотность жидкого кремния при температуре плавления —  $2.57 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Примите, что твёрдый и жидкий кремний не сжимаемы.

#### Решение

1. Для оценки изменения энтропии при фазовом переходе  $тв \rightarrow ж$  необходимо знать энтропии каждой из фаз:

$$\Delta_{fus}S_{Si}^o = S_{Si}^{o,l} - S_{Si}^{o,d}$$

Поскольку для однокомпонентной системы мольная энергия Гиббса тождественно равна химическому потенциалу ( $G_m = \mu$ ), по рассчитать величину энтропии отдельной фазы можно по следующей формуле:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S.$$

Для твёрдой фазы кремния энтропия вплоть до точки плавления равна:

$$S_{Si}^{o,d} = -137.236859 + 22.8317533(1 + \ln T) + 3.825808 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.010656 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 176667 \cdot T^{-2}.$$

$$S_{Si}^{o,d}(1687 \text{ K}) = 61.80 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Для жидкой фазы кремния энтропия после точки плавления равна:

$$S_{Si}^{o,l} = -137.722298 + 27.196(1 + \ln T)$$

$$S_{Si}^{o,l}(1687 \text{ K}) = 91.53 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Таким образом, изменение энтропии при фазовом переходе составляет:

$$\Delta_{fus}S_{Si}^o(T_{fus}) = 91.53 - 61.80 = 29.73 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

*По 1 баллу за расчёт энтропии каждой фазы и нахождение их разницы. Либо 1 балл за нахождение разницы химических потенциалов фаз и 2 балла за расчёт энтропии перехода из неё.*

*Математические ошибки — минус 1 балл.*





*Комментарий: для расчётов можно использовать любую из двух данных в условии зависимостей для  $\mu_{Si}^{o,d}$  и  $\mu_{Si}^{o,l}$ , поскольку в точке фазового перехода они термодинамически согласованы.*

2. Для обратимого фазового перехода  $\Delta_{tr}G = 0$ . Отсюда:

$$\Delta_{fus}H_{Si}^o = T_{fus}\Delta_{fus}S_{Si}^o = 1687 \cdot 29.73 = 50.15 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

*2 балла за расчёт энтальпии перехода.*

*Комментарий: альтернативный путь решения — нахождение энтальпии через уравнение Гиббса*

*– Гельмгольца  $\left(\frac{\partial(G_m/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$ . В этом случае используются либо химические*

*потенциалы каждой фазы с последующим вычитанием результатов дифференцирования друг из друга, либо сразу их разность с последующим дифференцированием.*

*Математические ошибки — минус 1 балл.*

3. Для расчёта разницы изобарных теплоёмкостей твёрдой и жидкой фаз кремния сначала определим энтальпию по уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$-T^2 \left( \frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} \right)_p = H.$$

Для твёрдой фазы кремния энтальпия вплоть до точки плавления равна:

$$H_{Si}^{o,d} = -8162.609 + 22.8317533 \cdot T + 1.912904 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0.007104 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 353334 \cdot T^{-1}.$$

Для жидкой фазы кремния энтальпия после точки плавления равна:

$$H_{Si}^{o,l} = 40370.523 + 27.196 \cdot T.$$

Изобарная теплоёмкость связана с энтальпией следующим образом:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = c_p.$$

Для твёрдой фазы кремния изобарная теплоёмкость вплоть до точки плавления равна:

$$c_{p,Si}^{o,d} = 22.8317533 + 3.825808 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.021312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - \frac{353334}{T^2}$$

$$c_{p,Si}^{o,d}(1687 \text{ K}) = 29.22 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Для жидкой фазы кремния изобарная теплоёмкость после точки плавления равна:

$$c_{p,Si}^{o,l} = 27.196 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ и не зависит от температуры.}$$

Разница теплоёмкостей в точке плавления:

$$\Delta_{fus}c_{p,Si}^o(T_{fus}) = c_{p,Si}^{o,l} - c_{p,Si}^{o,d} = 27.20 - 29.22 = -2.02 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

*Комментарий: по условию в качестве уровня отсчёта энтальпия d-Si при 298.15 K принята равной нулю.*

*По 1 баллу за расчёт теплоёмкости каждой фазы и нахождение их разницы. Либо 1 балл за нахождение разницы энтальпий фаз и 2 балла за расчёт разницы теплоёмкостей из неё.*

*Математические ошибки — минус 1 балл.*

4. По известному значению параметра кристаллической ячейки кремния можно рассчитать элементарный объём при 298 K. Для d-Si он равен:

$$V_{яч} = a^3 = 0.1602 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3.$$

Кратность элементарной ячейки кремния равна алмазной, то есть число атомов внутри неё  $Z = 8$  (по 1/8 атома в каждой из 8 вершин куба, по 1/2 атома в середине каждой из 6 граней куба и 4 атома в тетраэдрических пустотах). Тогда мольный объём d-Si при 298 K составляет:

$$V_{m,d-Si}(298 \text{ K}) = \frac{V_{яч} \cdot N_A}{Z} = \frac{0.1602 \cdot 10^{-27} \cdot 6.022141 \cdot 10^{23}}{8} = 1.2059 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При нагревании до температуры плавления происходит изменение объёма твёрдой фазы:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha_V \cdot V,$$

где  $\alpha_V$  — объёмный коэффициент термического расширения, который для изотропного кристалла почти точно в 3 раза больше линейного коэффициента термического расширения:



$$\alpha_V = 3\alpha_L = 3 \cdot 2.56 \cdot 10^{-6} = 7.68 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

По условию он не зависит от температуры. Тогда объём твёрдой фазы при 1687 К:

$$\frac{dV}{V} = \alpha_V dT,$$

$$\ln V = \alpha_V T + \text{const},$$

$$V_{m,d-Si}(1687 \text{ К}) = V_{m,d-Si}(298 \text{ К}) \cdot \exp(\alpha_V \cdot (1687 - 298)) = 1.21883 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Мольный объём жидкой в точке плавления определяется через её плотность:

$$V_{m,Si(l)} = \frac{M(Si)}{\rho_{Si(l)}} = \frac{28.0855}{2.57} = 10.9282 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = 1.09282 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Тогда изменение мольного объёма при фазовом переходе в стандартной точке плавления:

$$\Delta_{fus} V_{Si}(T_{fus}) = V_{m,Si(l)} - V_{m,d-Si} = 1.09282 \cdot 10^{-5} - 1.21883 \cdot 10^{-5} = -1.2601 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = -1.26 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

*1 балл за переход к объёмному коэффициенту термического расширения.*

*1 балл за расчёт мольного объёма твёрдой фазы в точке плавления.*

*По 0.5 балла за расчёт мольного объёма жидкой фазы и нахождение изменения мольного объёма в точке фазового перехода.*

*Математические ошибки — минус 1 балл.*

5. Согласно уравнению Клаузиуса вдоль линии фазового перехода:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr} S}{\Delta_{tr} V}.$$

Тогда для плавления d-Si при 1 бар и 1687 К:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{29.73}{-1.2601 \cdot 10^{-6}} = -2.359 \cdot 10^7 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = -23.59 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}.$$

*1 балл за корректную запись уравнения Клаузиуса.*

*1 балл за верное значение dp/dT.*

*Математические ошибки — минус 1 балл.*

6. Поскольку энергия Гиббса, энтальпия и энтропия являются функциями состояния, их изменение в любом процессе будет однозначно определено через их начальное и конечное значения вне зависимости от того, как проведён сам процесс.

Представим неравновесную кристаллизацию переохлаждённого до 1500 К жидкого кремния в виде суммы трёх равновесных стадий:

- (1) нагрев жидкого кремния до стандартной точки плавления (1687 К),
- (2) его кристаллизация в d-Si при указанной температуре,
- (3) охлаждение d-Si до 1500 К.

Для первой стадии:

$$\Delta_1 G_{m,Si}^o = \mu_{Si}^{o,l}(1687 \text{ К}) - \mu_{Si}^{o,l}(1500 \text{ К}) = -68210.2 + 51383.1 = -16827.1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_1 S_{m,Si}^o = S_{Si}^{o,l}(1687 \text{ К}) - S_{Si}^{o,l}(1500 \text{ К}) = 91.53 - 88.34 = 3.19 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_1 H_{m,Si}^o = H_{Si}^{o,l}(1687 \text{ К}) - H_{Si}^{o,l}(1500 \text{ К}) = 86250.2 - 81130.3 = 5119.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для второй стадии:

$$\Delta_2 G_{m,Si}^o = 0.$$

$$\Delta_2 S_{m,Si}^o = -\Delta_{fus} S_{Si}^o(T_{fus}) = -29.73 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_2 H_{m,Si}^o = -\Delta_{fus} H_{Si}^o = -T_{fus} \Delta_{fus} S_{Si}^o = -1687 \cdot 29.73 = -50154.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для третьей стадии:

$$\Delta_3 G_{m,Si}^o = \mu_{Si}^{o,d}(1500 \text{ К}) - \mu_{Si}^{o,l}(1687 \text{ К}) = -56966 + 68210.2 = 11244.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_3 S_{m,Si}^o = S_{Si}^{o,d}(1500 \text{ К}) - S_{Si}^{o,l}(1687 \text{ К}) = 58.41 - 61.80 = -3.39 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_3 H_{m,Si}^o = H_{Si}^{o,d}(1500 \text{ К}) - H_{Si}^{o,l}(1687 \text{ К}) = 30648.6 - 36042.2 = -5393.6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Итого для неравновесной кристаллизации переохлаждённого до 1500 К жидкого кремния:

$$\Delta_{cr}^{uneq} G_{m,Si}^o = \Delta_1 G_{m,Si}^o + \Delta_2 G_{m,Si}^o + \Delta_3 G_{m,Si}^o = -5582.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = -5.583 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_{cr}^{uneq} S_{m,Si}^o = \Delta_1 S_{m,Si}^o + \Delta_2 S_{m,Si}^o + \Delta_3 S_{m,Si}^o = -29.93 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$



$$\Delta_{cr}^{uneq} H_{m,Si}^o = \Delta_1 H_{m,Si}^o + \Delta_2 H_{m,Si}^o + \Delta_3 H_{m,Si}^o = -50428.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = -50.43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

По 0.33 балла за расчёт (указание расчёта) термодинамических функций перехода на каждой стадии и за итоговые значения каждой термодинамической функции.

Математические ошибки — минус 1 балл.

7. Чтобы кристаллизация переохлаждённого до 1500 К жидкого кремния шла равновесно, необходимо добиться нулевого значения изменения энергии Гиббса в этом процессе. Согласно п. 6  $\Delta_{cr}^{uneq} G_{m,Si}^o(1500 \text{ К}) = -5582.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Внешнее давление влияет на значение энергии Гиббса фазы следующим образом:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,$$

а для функции перехода:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{cr} G}{\partial p}\right)_T = \Delta_{cr} V.$$

Считая жидкий и твёрдый кремний несжимаемыми ( $V \neq V(p)$ ), запишем:

$$\Delta_{cr} G_{m,Si}(p_2) - \Delta_{cr} G_{m,Si}^o(p_1 = 1 \text{ бар}) = \Delta_{cr} V(1500 \text{ К}) \cdot (p_2 - p_1)$$

$$\Delta_{cr} V_{Si}(1500 \text{ К}) = V_{m,d-Si}(1500 \text{ К}) - V_{m,Si(l)}(1500 \text{ К}) = V_{m,d-Si}(298 \text{ К}) \cdot \exp(\alpha_V \cdot (1500 - 298)) - 1.09282 \cdot 10^{-5} = 1.21708 \cdot 10^{-5} - 1.09282 \cdot 10^{-5} = 1.2426 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Мольный объём жидкой фазы при 1500 К принимаем равным объёму в стандартной точке плавления в отсутствие дополнительных сведений.

$$0 + 5582.9 = 1.2426 \cdot 10^{-6} \cdot (p_2 - 10^5)$$

$$p_2 = 4493 \text{ МПа}.$$

1 балл за верную связь энергии Гиббса с приложенным давлением.

1 балл за интегральное выражение зависимости энергии Гиббса перехода от внешнего давления.

1 балл за расчёт равновесного внешнего давления.

Альтернативное решение:

1 балл за расчёт равновесного давления по уравнению Клаузиуса

1 балл за учёт в решение температурной зависимости энтропии фазового перехода при расчёте по уравнению Клаузиуса

1 балл за учёт в решение температурной зависимости объёма фазового перехода при расчёте по уравнению Клаузиуса

Математические ошибки — минус 1 балл.

### Задание №5 (10 баллов)

Органическое вещество **A** содержит 53.33 мас.% серы. Оказалось, что при плавлении оно самопроизвольно образует высокомолекулярное соединение с молекулярной массой порядка 300000. Добавление в систему 1% бензилмеркаптана приводит к существенному уменьшению молекулярной массы продукта – до 100000.

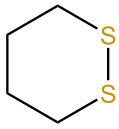
1. Предложите и обоснуйте возможную структуру вещества **A**.
2. Предположите механизмы описанных реакций и структуру продуктов.
3. Запишите реакции, посредством которых можно синтезировать **A** из дибромбутана.

#### Решение

Определим простейшую формулу вещества **A** в предположении, что оно содержит помимо серы также углерод и водород. Молекулярная масса **A** в расчёте на один атом серы составляет  $32/0,5333=60$ . Это соответствует простейшей формуле  $C_2H_4S$ .

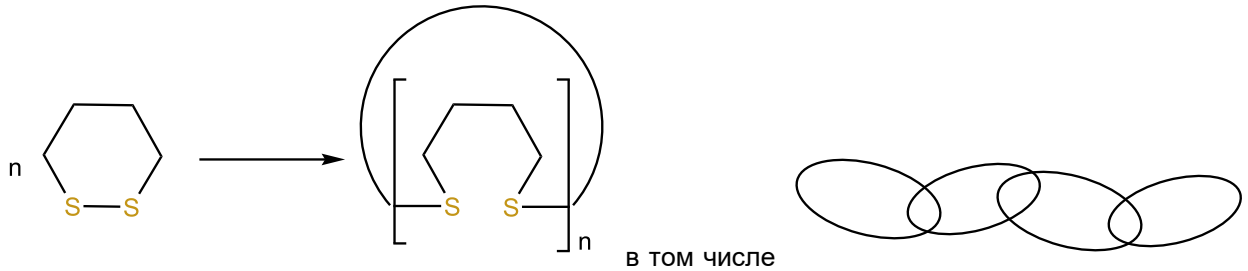
Учитывая заключительный вопрос задачи про получение из дибромбутана предположим, что молекула **A** содержит, как и дибромбутан, 4 атома углерода и имеет брутто-формулу  $C_4H_8S_2$ . (2 балла)

Самопроизвольной полимеризации в процессе плавления может подвергнуться, например, вещество с циклической структурой, обладающей лабильными связями. Такими связями, в частности, являются S-S связи. Составим возможную структурную формулу вещества **A** (1,2-дитиан):



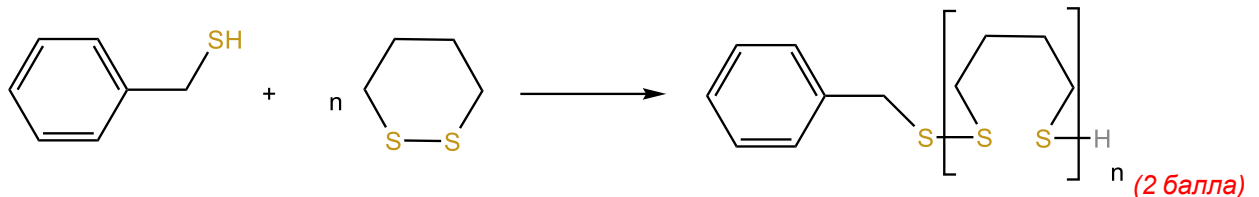
(2 балла структура с обоснованием)

Каков возможный механизм реакции полимеризации в отсутствие бензилмеркаптана? Происходит гомолитический разрыв связей S-S с образованием свободных бирадикалов. Затем эти бирадикалы рекомбинируют и в итоге образуют замкнутый цикл или топологически связанные замкнутые циклы (катенаны). Также возможны процессы раскрытия цикла в мономере при атаке бирадикала на цикл (более вероятно при низких температурах). Впрочем, схожие процессы могут происходить и при гетеролитическом разрыве S-S связи.

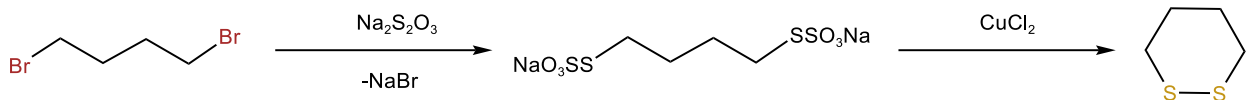


(2 балла)

В присутствии бензилмеркаптана инициировать процесс будет тиол, а продукт получается линейным. Чем больше бензилмеркаптана взять тем меньше молекулярная масса продукта будет получаться:



В условиях не указано, какой именно дибромбутан нужно взять. Выберем 1,4-дибромбутан. Путь получения 1,2-дителиана:



(2 балла за любой разумный вариант)

Endo, Kiyoshi; Shiroy, Tomotsugu; Murata, Naoki; Kojima, Goshi; Yamanaka, Taku (2004). Synthesis and Characterization of Poly(1,2-dithiane). *Macromolecules*, 37(9), 3143–3150. doi:10.1021/ma021237d

### Задание №6 (10 баллов)

Бета-вольтаические атомные батареи преобразуют энергию бета-излучения в электричество и могут быть использованы для создания долговременных источников энергии малой интенсивности. В состав такой батареи входят радионуклиды с достаточно большим периодом полураспада и энергией бета-излучения ниже порога образования дефектов в полупроводниковых преобразователях.

Рассмотрите возможность использования трития в устройстве, представляющем собой герметичный баллон, содержащий пористый полупроводниковый материал на основе кремния массой 0.1 г, поры которого заполнены газообразным тритием. Объем пор 1 см<sup>3</sup>. Коэффициент полезного действия батареи (доля энергии бета-излучения, преобразующейся в электричество) составляет 2.5 %.

Для этого ответьте на следующие вопросы.

1. Рассчитайте радиоактивность трития, которая будет обеспечивать электрическую мощность батареи 0.5 мкВт;

Энергия распада трития, обеспечивающая работу батареи с к.п.д. 2,5%:

$$0,5 \text{ мкВт} / 2,5\% = 20 \text{ мкВт} = 2,0 \text{E-}5 \text{ Дж/с}$$



Такое энерговыделение создается радиоактивностью трития

$$2,0\text{E}-5 \text{ Дж/с} / (5600 \text{ эВ} \cdot 1,60\text{E}-19 \text{ Дж/эВ}) = 2,23\text{E}+10 \text{ расп/с} = 22,3 \text{ ГБк} \text{ (2 балла)}$$

2. Какое давление газа будет в рассматриваемом устройстве при температуре 22° С?

Из активности трития находим количество его атомов

$$2,23\text{E}+10 \text{ расп/с} / 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1} = 1,254\text{E}+19 \text{ атомов трития}$$

В молекуле водорода (трития) 2 атома, поэтому молекул в 2 раза меньше, чем атомов: находим

$$1,254\text{E}+19 / 2 = 6,270\text{E}+18 \text{ молекул трития} = 1,04\text{E}-05 \text{ моль } T_2$$

Из уравнения состояния идеального газа находим давление:

$$(8,314 \text{ Дж/моль град}) \cdot (273+22 \text{ град К}) \cdot (1,04\text{E}-05 \text{ моль}) / (1\text{E}-6 \text{ м}^3) = 2,55\text{E}+04 \text{ Па или } 0,25 \text{ атм}$$

– при полном распаде трития давление вырастет в 2 раза, но будет ниже атмосферного! (3 балла)

3. Как изменится электрическая мощность батареи через 15 лет работы (считайте, что к.п.д. преобразователя не изменился)?

За счет радиоактивного распада количество атомов трития и его радиоактивность уменьшится:

$$A/A_0 = \exp(-\lambda t) = \exp(-(1,78 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}) \cdot (15 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ с})) = \exp(-0,841) = 0,431$$

Мощность батареи составит 43,1 % от первоначальной или  $0,5 \cdot 0,431 = 0,216 \text{ мВт}$  (2 балла)

4. Какое давление газа будет в устройстве через 15 лет работы?

Давление увеличится до  $4,0 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

Давление трития уменьшится с  $2,55 \cdot 10^4 \text{ Па}$  до  $0,431 \cdot 2,55 \cdot 10^4 = 1,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .

Из трития образуется одноатомный гелий, его давление составит  $2 \cdot (2,55 \cdot 10^4 - 1,1 \cdot 10^4) = 2,9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ .  
Суммарное давление  $1,1 \cdot 10^4 \text{ Па} + 2,9 \cdot 10^4 \text{ Па} = 4,0 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . (3 балла)

Для решения задачи может потребоваться (а может быть и нет 😊!) следующие данные.

*Тритий – радиоактивный изотоп водорода.*

*Постоянная распада трития  $1,78 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ .*

*Пробег бета-частиц трития в воздухе при атмосферном давлении 0.6 см.*

*Плотность кремния  $2,33 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .*

*Средняя энергия бета-частиц трития 5.6 кэВ.*

*$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ .*

*Универсальная газовая постоянная  $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .*



Периодическая Таблица химических элементов Д. И. Менделеева

1											18						
1 H 1.008	2										13	14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -