

**Спецификация для заключительного (очного) этапа Олимпиады «Я – профессионал»
по направлению «Физическая химия и катализ»**

**Категория участия: «Магистратура/специалитет»
(для поступающих в аспирантуру/ординатуру)**

Название направления	«Физическая химия и катализ»
Указание уровня подготовки	Демонстрация заданий заключительного (очного) этапа. Категория участия: «Специалитет/магистратура» (для поступающих в аспирантуру/ординатуру)
Описание целевой аудитории	Данный комплект заданий подготовлен в рамках олимпиады «Я – профессионал» и предназначен для оценки знаний и навыков студентов магистратуры и специалитета, обучающихся в первую очередь по направлениям: <ul style="list-style-type: none"> • Химия • Физика • Геология • Материаловедение
Максимальное количество баллов за задание	100 баллов
Время на выполнение заданий	240 минут
Список ресурсов для самостоятельной подготовки.	<p>Печатные издания:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990. 2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. 3. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. М.: Мир, 1982. 4. Хаускрофт К. Е., Констебл Э. К. Современный курс общей химии. М.: Мир, 2002. 5. Бажин Н.М., Пармон В.Н. Начала физической химии. Новосибирск: НГУ, 2006. 6. Чупахин А. П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества. Новосибирск: НГУ, 2003. 7. Чупахин А. П. Химический процесс: энергетика и равновесие. Новосибирск: НГУ, 2006. 8. Чупахин А. П., Ионные процессы в водных растворах. Ч. 1. Кислоты, основания, соли. Новосибирск: НГУ, 2014. 9. Чупахин А. П. Ионные процессы в водных растворах. Ч. 2. Осаждение, окислительно-восстановительные и обменные реакции. Новосибирск: НГУ, 2015. <p>Интернет-ресурсы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Интернет-представительство факультета естественных наук НГУ http://fen.nsu.ru, раздел «Методические пособия». 2. Электронная библиотека учебных материалов по химии химического факультета МГУ: http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary 3. Интернет-портал фундаментального химического образования России: www.chem.msu.ru
Формат состязаний. Требования к содержанию и оформлению заданий.	Формат состязаний: письменный Каждый участник получает бумажный бланк с условиями задач, бланк для решения и ответов, а также Периодическую систему химических элементов. Возможно использование черновика. Обязательна запись всех этапов решения: порядок

	и верность этапов решения также будет оцениваться.
Дополнительная информация/инструкции для участников, которые не вошли в Регламент по вашему направлению	Нет
Краткое описание структуры задания и его основные характеристики. Система оценивания заданий.	<p>Задание состоит из пяти задач, в каждой задаче есть несколько (от двух до пяти) вопросов различной трудности. Каждая задача максимально может быть оценена в 20 баллов. Каждое задание требует написания развернутого решения и получения численных ответов.</p> <p>Первое задание состоит из семи вопросов средней трудности по тематикам: основы строения вещества, ядерные реакции, кинетические расчеты.</p> <p>Второе задание состоит из пяти вопросов средней (вопросы 1-3) и выше средней (вопросы 4 и 5) трудности по тематикам: равновесия в растворах электролитов, расчет по данным констант равновесия.</p> <p>Третье задание состоит из пяти вопросов средней (вопросы 1-3) и выше средней (вопрос 4 и 5) трудности по тематикам: термодинамика химических процессов, термохимические расчеты, установление равновесного состава смеси.</p> <p>Четвертое задание состоит из пяти вопросов средней (вопросы 1-3) и выше средней (вопросы 4 и 5) трудности по тематикам: основы строения вещества, фазовые равновесия, расчеты параметров состояния системы.</p> <p>Пятое задание состоит из двух вопросов средней трудности по тематикам: общие понятия электрохимии и электрохимические процессы, расчеты по уравнению Нернста.</p>
Информация об элементах практикоориентированности в заданиях (участие работодателей в составлении заданий)	<p>Задание 1 подготовлено при участии Института химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН (задание сформировано на основе представленных материалов из практики)</p> <p>Задания 3 и 4 подготовлены при участии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (задания сформированы на основе представленных материалов из практики)</p>
Критерии оценивания	<p><u>Задание 1:</u></p> <p>1. Наибольшая проникающая способность 1 балл</p> <p>Неэффективность использования α-излучения 1 балл</p> <p>2. Уравнения ядерных реакций [1-4] 1 б. $\times 4 = 4$ балла</p> <p>Значение буквы «т» в обозначении изотопа 1 балл</p> <p>3. Уравнения ядерных реакций [5, 6] 1 б. $\times 2 = 2$ балла</p> <p>4. Периоды полураспада галлия 2 б. + 2 б. = 4 балла</p> <p>5. Расчет количества иода через сутки 4 балла</p> <p>6. Причина изоляции пациента 1 балл</p> <p>7. Уравнения ядерных реакций [7, 8] 1 б. $\times 2 = 2$ балла</p> <p>Всего 20 баллов</p>

Задание 2:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. Уравнение реакции получения фосфатного буферного раствора | 2 балла |
| 2. Расчет значения pH полученного фосфатного буферного раствора
(учет разбавления – 2 балла; уравнение Гендерсона – 2 балла; расчет – 2 балла) | 6 баллов |
| 3. Уравнения реакций, происходящих с гидрокарбонат-ионом в водном растворе | 2 б. \times 2 = 4 балла |
| 4. Расчет константы гидролиза K_h гидрокарбонат-иона
(запись K_h – 2 балла; расчет – 2 балла) | 4 балла |
| 5. Расчет отношения концентраций $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ в крови человека
(уравнение Гендерсона – 2 балла; расчет – 2 балла) | 4 балла |

Всего**20 баллов****Задание 3:**

- | | |
|---|----------|
| 1. Определение стандартной энтальпии сгорания углеводорода | 1 балл |
| 2. Расчет стандартной энтальпии реакции разложения | 6 баллов |
| 3. Определение изомера C_4H_8 | 1 балл |
| Структурная формула транс-бутена-2 | 1 балл |
| 4. Верный выбор изомера, дающего максимальный КПД с пояснениями | 3 балла |
| 5. Расчет удельной теплоты сгорания смеси | 8 баллов |

Всего**20 баллов****Задание 4:**

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. Определение X и Y | 2 балла |
| Пространственное строение X (с объяснением) | 2 балла |
| 2. Отнесение областей I-IV | 1 б. \times 4 = 4 балла |
| Агрегатное состояние и аллотропная модификация в ст. усл. | 2 балла |
| 3. Состав и вариантность системы | 2 б. \times 2 = 4 балла |
| 4. Фазовый состав | 1 б. \times 3 = 3 балла |
| 5. Оценка энтальпии перехода | 3 балла |

Всего**20 баллов****Задание 5:**

- | | |
|---|---------------------------|
| 1. Уравнения полуреакций на катоде и аноде | 1 б. \times 2 = 2 балла |
| Суммарное уравнение реакции | 1 балл |
| Расчет ЭДС | 4 балла |
| 2. Расчет K_c через ЭДС | 3 балла |
| Расчет концентраций $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{I}^-]$ | 4 балла |
| Расчет массы пластин | 4 балла |
| Расчет массы иодида серебра | 2 балла |

Всего**20 баллов**

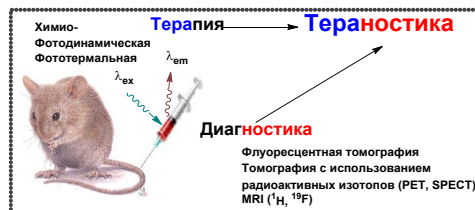
Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Строение и состояние атома, строение многоатомных частиц, химическая связь	Знание базовых фактов по строению атома, понятие об элементарных частицах Умение написания уравнений ядерных реакций Геометрическое строение молекул Представления об образовании и видах химической связи	Задание 1 с представлением ответа Задание 4 с представлением ответа	Применение и анализ. 20 баллов Применение. 20 баллов Применение и анализ. 20 баллов
Термодинамика химического процесса	Знание основных понятий и применение базовых законов термодинамики Энергетика химических реакций Термодинамика фазовых переходов в однокомпонентной системе Расчет равновесного состава в реакциях	Задания 3-4 с описанием алгоритма решения и представлением численного ответа Задание 5 с описанием алгоритма решения и представлением численного ответа	Применение, анализ и навыки оформления 20 баллов Применение, анализ и навыки оформления 20 баллов
Термодинамика растворов и кислотно-основные равновесия в растворах электролитов, равновесия «раствор – осадок»	Знание основных понятий Расчет pH растворов сильных и слабых электролитов Гидролиз солей Буферные системы	Задание 2 с описанием алгоритма решения и представлением численного ответа	Применение, анализ и навыки оформления 20 баллов
Окислительно-восстановительные равновесия	Знание основных понятий Расчеты с применением уравнения Нернста Гальванический элемент, ЭДС и направление окислительно-восстановительных реакций	Задание 5 с описанием алгоритма решения и представлением численного ответа	Применение, анализ и навыки оформления 20 баллов
Химическая кинетика и катализ	Знание основных понятий химической кинетики и катализа Запись кинетических уравнений и их решение	Задание 1 с описанием алгоритма решения и представлением численного ответа	Применение, анализ и навыки оформления 20 баллов
Задания, составленные с привлечением работодателей	Знание основных понятий и применение базовых законов теории строения вещества, законов термодинамики Энергетика химических реакций	Задания 1, 3 и 4 с описанием алгоритма решения и представлением численного ответа	Применение, анализ и навыки оформления 20 баллов

**Демонстрация заданий Заключительного этапа Олимпиады «Я – профессионал»
по направлению «Физическая химия и катализ»**

**Категория участия: «Магистратура/специалитет»
(для поступающих в аспирантуру/ординатуру)**

Задание 1. «Тераностика заболеваний радиоактивными изотопами»

Среди разнообразия методов диагностики и лечения, использующих радиоактивное излучение, можно выделить однофотонную эмиссионную компьютерную томографию (SPECT) и позитронно-эмиссионную томографию (PET). Достоинствами этих методов являются высокая чувствительность и большая глубина детекции. В зависимости от локализации болезненного процесса и его характера можно использовать α -, β - и γ -излучения.



1. Как Вы думаете, какой из представленных видов излучения может проникать на наибольшую глубину? Какой вид излучения по этим причинам Вы бы не рекомендовали использовать? Свой ответ аргументируйте.

Для проведения диагностических процедур SPECT наиболее часто используется изотоп ^{99m}Tc . Этот изотоп может быть получен при β^- распаде изотопа ^{99}Mo [реакция 1], который получают при бомбардировке устойчивого изотопа ^{98}Mo нейтронами [реакция 2]. Изотоп ^{99m}Tc , испуская гамма квант [реакция 3], превращается в радионуклид, который испускает β^- частицу [реакция 4].

2. Напишите уравнения ядерных реакций [1–4]. Как Вы думаете, что означает буква «m» рядом с массовым числом изотопа ^{99m}Tc ?

Для метода PET используют обычно изотопы с очень коротким временем жизни, что приводит к большей чувствительности по сравнению с томографией SPECT. При проведении диагностики PET в последнее время возрос интерес к изотопу ^{68}Ga . Период полураспада радионуклида ^{68}Ga составляет 67,7 минут. Известно, что этот изотоп распадается по двум параллельным ядерным реакциям: позитронный распад (доля протекания этого процесса составляет 89 %) [реакция 5] и захват орбитального электрона ядром (доля протекания этого процесса – 11%) [реакция 6].

3. Напишите уравнения ядерных реакций [5, 6].

4. Рассчитайте периоды полураспада ^{68}Ga по двум параллельным направлениям отдельно.

Наибольшее применение для диагностики и лечения рака щитовидной железы среди всех радиоактивных изотопов галогенов нашел ^{131}I с периодом полураспада 8 суток. Этот изотоп может испускать два вида излучения: одно используется для лечения, а другое – для диагностики. Для проведения радиотерапии этим методом пациенту дают принять капсулу препарата, содержащего 50 мг изотопно-меченного ^{131}I иодида натрия.

5. Какое количество моль изотопа ^{131}I останется в организме пациента через сутки после приема препарата, если допустить, что радионуклид не будет выводиться из организма?

6. При упомянутой радиотерапии пациента рекомендовано изолировать от других людей как минимум на сутки. Поясните, с чем это может быть связано?

Недавно для лечения опухолей была предложена оригинальная методика, в рамках которой радиоактивное излучение образуется непосредственно в опухоли. Речь идет о бор-нейтронозахватной терапии, основанной на доставке соединений со стабильным изотопом ^{10}B в опухоль. Изотоп ^{10}B при облучении захватывает нейтрон и превращается в свой нестабильный изотоп [реакция 7], который тут же распадается с образованием α -частицы

[реакция 8]. Образующиеся при этом α -частицы быстро тормозятся и выделяют большое количество энергии, что приводит к разрушению клетки.

7. Напишите уравнения ядерных реакций [7, 8].

Задание 2. «Буферные растворы в биологии и химии»

Буферные растворы присутствуют во многих биологических системах, поскольку резкое изменение pH способно мгновенно нарушить происходящие в них процессы. В биологических исследованиях для работы с клетками находят применение натрий-фосфатный буфер (PBS) – промышленно выпускаемый готовый буферный раствор, имеющий довольно сложный состав.

В химических исследованиях в лабораторной практике используется более простой по составу аналог. В лаборатории приготовили фосфатный буферный раствор при смешивании 70 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М раствора ортофосфата натрия и 30 мл $7 \cdot 10^{-3}$ М раствора ортофосфорной кислоты. Константы диссоциации H_3PO_4 : $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$.

1. Напишите уравнение реакции, происходящей при приготовлении упомянутого фосфатного буферного раствора.

2. Рассчитайте значение pH полученного фосфатного буферного раствора.

Кровь человека имеет pH = 7,4. В поддержании этого значения pH наибольший вклад вносит гидрокарбонатная буферная система. Среднюю температуру тела здорового человека принято считать равной 36,6 °C (для расчетов в этой задаче мы округлим это значение до 37 °C).

3. Какие процессы могут протекать с гидрокарбонат-ионом в водном растворе? Запишите уравнения соответствующих реакций.

4. Рассчитайте значение константы гидролиза K_h гидрокарбонат-иона при 37 °C, если при этой температуре константы диссоциации угольной кислоты равны $K_{a1} = 4,9 \cdot 10^{-7}$ и $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-11}$, а ионное произведение воды $K_w = 2,1 \cdot 10^{-14}$.

5. Определите отношение концентраций $[HCO_3^-] / [H_2CO_3^*]$ в крови человека, необходимое для поддержания постоянного уровня pH = 7,4 при температуре тела 37 °C.

Задание 3. «Теплотворная способность топлива»

Методы калориметрии широко применяют в промышленности для определения так называемой «теплотворной способности топлива». Под этим понятием подразумевают удельную теплоту сгорания топлива – физическую величину, показывающую, сколько теплоты выделяется при полном сгорании топлива массой 1 кг.

При полном сгорании 28 г углеводорода X (C_4H_8 (газ)) с образованием CO_2 (газ) и H_2O (ж.) в стандартных условиях выделилось 1353 кДж.

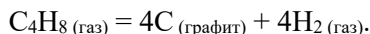
В приведенной ниже таблице представлены справочные термодинамические величины, которые Вам могут понадобиться при ответе на вопросы задания.

Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	ΔG_f° , кДж/моль	Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	ΔG_f° , кДж/моль
CO_2 (газ)	–393,51	–394,37	Бутен-1 (газ)	–0,13	71,26
H_2O (ж.)	–285,83	–237,23	Цис-бутен-2 (газ)	–6,99	65,82
Циклобутан (газ)	26,65	110,03	Транс-бутен-2 (газ)	–11,17	62,94
2-метилпропен (газ)	–16,90	58,07			

ΔH_f° и ΔG_f° – изменение стандартных энтальпии и энергии Гиббса при образовании данного вещества

1. Найдите стандартную энтальпию полного сгорания углеводорода X.

2. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции разложения углеводорода X:



3. Определите, какой из пяти возможных изомеров является углеводородом X. Изобразите его структурную формулу.

4. Какой из пяти возможных изомеров C_4H_8 , приведенных выше в таблице, при применении его в качестве топлива будет давать самый высокий КПД двигателя? Кратко (2-3 предложения) поясните свой ответ.

Известно, что при долгом хранении *цис*-бутен-2 способен самопроизвольно изомеризоваться в *транс*-бутен-2. В замкнутую систему поместили 5,6 л (при ст. у.) *цис*-бутена-2 и оставили его на продолжительное время до установления равновесия. Полученную в результате этого смесь газов полностью сожгли в избытке кислорода.

5. Вычислите удельную теплоту сгорания (в кДж) газовой смеси, полученной после долгого хранения указанного объема *цис*-бутена-2 до установления равновесия. Универсальная газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

Задание 4. «Фазовые превращения»

Вашему вниманию на рисунке предложена фазовая диаграмма состояний простого вещества X, которое было известно еще до нашей эры. X может существовать в виде двух аллотропных модификаций. Большая часть природного X идет на производство наиболее востребованной неорганической кислоты, на одной из стадий получения которой образуется газообразное при ст. у. соединение Y с резким характерным запахом.

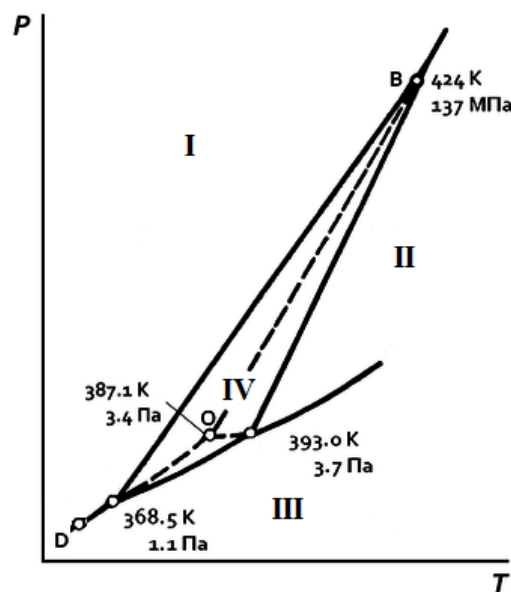
1. О каких веществах X и Y идет речь в задаче? Каково пространственное строение молекулы соединения Y? Подтвердите свой ответ, руководствуясь теорией Гиллеспи-Найхольма.

2. В каком агрегатном состоянии и/или аллотропной модификации находится X при ст. у.? Соотнесите области I-IV, обозначенные на рисунке, с агрегатными состояниями и аллотропными модификациями вещества X. Поясните свой ответ.

3. Установите фазовый состав и вариантность системы в точках B и D в состоянии равновесия.

4. Двухфазную систему (образец 1) с температурой выше 151°C быстро охладили до 114°C (точка O, образец 2), который оставили до установления равновесия (образец 3). Опишите фазовый состав упомянутых образцов.

5. Оцените энтальпию фазового перехода из III в IV, считая, что она не зависит от температуры. Универсальная газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.



Задание 5. «Гальванический элемент»

Гальванический элемент состоит из двух электродов:

– медная пластина массой 0,92 г, погруженная в 0,1 л 0,09 М раствора нитрата меди(II);

– серебряная пластина массой 3,84 г, покрытая слоем 2,38 г иодида серебра в 0,2 л 0,2 М раствора иодида калия.

1. Напишите уравнения полуреакций на катоде и аноде, а также суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе. Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента в начальный момент времени.

2. Определите концентрации $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{I}^-]$, а также массу медной и серебряной пластин и иодида серебра после достижения значения ЭДС = 0.

$T = 298 \text{ K}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,337 \text{ В}$; $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}^0, \text{I}^-) = -0,152 \text{ В}$.

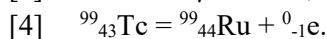
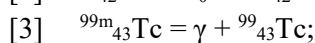
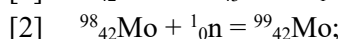
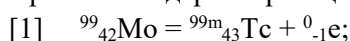
**Решения демоверсии заданий Заключительного этапа Олимпиады «Я – профессионал»
по направлению «Физическая химия и катализ»**

**Категория участия: «Специалитет/магистратура»
(для поступающих в аспирантуру/ординатуру)**

Решение задания 1

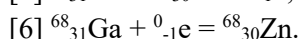
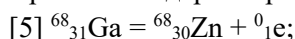
1. Глубина проникновения частиц в основном зависит от их вида, а также энергии. Если же взять частицы, образующиеся при ядерных реакциях изотопов, применяемых в медицине, то наибольшей степенью проникновения будет обладать γ -излучение, наименьшей α -частицы (можно воспользоваться эмпирическим правилом: чем больше размер (масса), тем меньше степень проникновения). По этим причинам α -частицы не используют для диагностики из-за малой чувствительности.

2. Уравнения ядерных реакций:



Буква «m» рядом с массовым числом изотопа ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ означает метастабильный. Изотоп ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ имеет очень короткий период полураспада (~6 часов), что вынуждает получать его непосредственно на месте проведения медицинской процедуры.

3. Уравнения ядерных реакций:



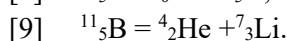
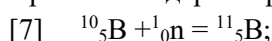
4. Согласно условию период полураспада ${}^{68}\text{Ga}$ составляет 67,7 минут. Доля распада по одному из путей определяет скорость реакции. Таким образом, $W_1/(W_1+W_2) = 0,89$, где W_1 скорость реакции позитронного распада. Получим, что $W_2=0,124W_1$; $k_2=0,124k_1$; $T_1=0,124T_2$, где k и T – константа и период полураспада соответственно. Полная скорость реакции $W=W_1+W_2=k_{\text{eff}}C$, тогда $T=\ln 2/k_{\text{eff}} = T_1T_2/(T_1+T_2) = 0,11T_2$. Тогда T_1 (позитронный распад) = 76,3 минут, T_2 (захват орбитального электрона) = 615,5 минут.

5. Уравнения зависимости концентрации вещества в реакции первого порядка: $C = C_0 \cdot e^{-kt}$.

В организм ввели 50 мг изотопно-меченного иодида натрия или 333 мкмоль. Известно, что период полураспада составляет 8 суток, тогда $k = \ln 2 / T_{1/2}$, т.е. $k = 0,087 \text{ сут}^{-1}$. Подставляя эти данные в приведенное выше уравнение зависимости концентрации вещества в реакции первого порядка, получим 305 мкмоль (при условии, что радионуклид не будет выводиться из организма).

6. Изоляция человека на сутки связана с остаточным радиоактивным излучением, что может привести к облучению окружающих людей.

7. Уравнения ядерных реакций:



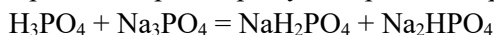
Система оценивания задания 1

1. Наибольшая проникающая способность	1 балл
Неэффективность использования α -излучения	1 балл
2. Уравнения ядерных реакций [1-4]	1 б. $\times 4 = 4$ балла
Значение буквы «m» в обозначении изотопа	1 балл
3. Уравнения ядерных реакций [5, 6]	1 б. $\times 2 = 2$ балла
4. Периоды полураспада галлия	2 б. $+ 2$ б. = 4 балла
5. Расчет количества иода через сутки	4 балла
6. Причина изоляции пациента	1 балл
7. Уравнения ядерных реакций [7, 8]	1 б. $\times 2 = 2$ балла
Всего	20 баллов

Решение задания 2

1-2. При сливании растворов необходимо учесть разбавление: сразу после сливания концентрации составят $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При этом в растворе будет проходить реакция:

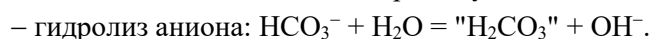


Так как исходные концентрации соли и кислоты были одинаковые, то после протекания реакции концентрации гидрофосфата и дигидрофосфата натрия будут равны $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л каждой.

Полученный раствор является буферным, так как содержит слабую кислоту и соль этой кислоты. Тогда для расчета pH необходимо воспользоваться уравнением Гендерсона:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \lg([\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) = \text{pK}_{a2} = 7,21.$$

3. Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 – кислая соль, при попадании в раствор диссоциирует нацело с образованием катиона Na^+ и аниона HCO_3^- . HCO_3^- является одновременно кислотой и основанием, поэтому в водном растворе могут протекать две реакции:



4. Значение константы гидролиза K_h гидрокарбонат-иона может быть рассчитано следующим образом:

$$K_h = K_w / K_{a1} = 2,1 \cdot 10^{-14} / 4,9 \cdot 10^{-7} = 4,3 \cdot 10^{-8}.$$

5. Для нахождения отношения кислотно-основных форм в составе гидрокарбонатного буфера необходимо воспользоваться уравнением Гендерсона:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \lg([\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]) = 7,4.$$

Откуда получаем, что $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 12,3$.

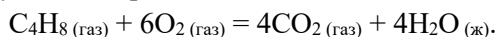
Система оценивания задания 2

1. Уравнение реакции получения фосфатного буферного раствора	2 балла
2. Расчет значения pH полученного фосфатного буферного раствора (учет разбавления – 2 балла; уравнение Гендерсона – 2 балла; расчет – 2 балла)	6 баллов
3. Уравнения реакций, происходящих с гидрокарбонат-ионом в водном растворе	2 б. \times 2 = 4 балла
4. Расчет константы гидролиза K_h гидрокарбонат-иона (запись K_h – 2 балла; расчет – 2 балла)	4 балла
5. Расчет отношения концентраций $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$ в крови человека (уравнение Гендерсона – 2 балла; расчет – 2 балла)	4 балла
Всего	20 баллов

Решение задания 3

1. Тепловой изобарный эффект был измерен при сжигании $\nu = 28 \text{ г} / 56 \text{ г/моль} = 0,5$ моля углеводорода C_4H_8 , т.е. при сжигании 1 моля углеводорода выделится в 2 раза больше тепла. Таким образом, стандартная энтальпия сгорания данного углеводорода $\text{C}_4\text{H}_{8(\text{газ})}$ составляет $\Delta H_{298}^\circ = 2 \times Q_p = -2706 \text{ кДж/моль}$.

2. Реакция сжигания выглядит следующим образом:



Изменение энтальпии в данной реакции равно:

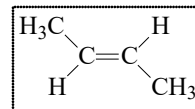
$$\begin{aligned} 2 \times Q_p = \Delta_r H_{298}^\circ &= 4 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(\text{газ})}) + 4 \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) - 6 \Delta H_f^\circ (\text{O}_{2(\text{газ})}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{8(\text{газ})}) \\ -2706 &= 4 \times (-393,51) + 4 \times (-285,83) - 6 \times 0 - \Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{8(\text{газ})}) \end{aligned}$$

Откуда получаем, что $\Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{8(\text{газ})}) = -11,36 \text{ кДж/моль}$.

Для реакции разложения $\text{C}_4\text{H}_{8(\text{газ})} = 4\text{C}_{(\text{графит})} + 4\text{H}_{2(\text{газ})}$ стандартная энтальпия реакции составит:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 4 \Delta H_f^\circ (\text{C}_{(\text{графит})}) + 4 \Delta H_f^\circ (\text{H}_{2(\text{газ})}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_4\text{H}_{8(\text{газ})}) = 4 \times 0 + 4 \times 0 - (-11,36) = 11,36 \text{ кДж/моль}.$$

3. Сопоставление полученной при решении пункта 2 стандартной энтальпии образования $\text{C}_4\text{H}_{8(\text{газ})}$ с данными, приведенными в таблице, позволяет сделать вывод, что это значение наиболее близко для *транс*-бутена-2 ($-11,17 \text{ кДж/моль}$).



4. При варьировании топлив максимальный КПД будет получен при использовании вещества с максимальной удельной теплотой сгорания. Так как у всех пяти возможных изомеров одинаковая молярная масса, то

наибольшая теплота сгорания будет у вещества с наименьшим значением изменения энтальпии реакции сгорания, что будет достигаться при наибольшем значении энтальпии образования вещества:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = 4 \Delta_f H^{\circ} (\text{CO}_2 (\text{газ})) + 4 \Delta_f H^{\circ} (\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})) - 6 \Delta_f H^{\circ} (\text{O}_2 (\text{газ})) - \Delta_f H^{\circ} (\text{C}_4\text{H}_8 (\text{газ})) =$$

$$= 4 \times (-393,51) + 4 \times (-285,83) - 6 \times 0 - \Delta_f H^{\circ} (\text{C}_4\text{H}_8 (\text{газ})) = -2717,36 - \Delta_f H^{\circ} (\text{C}_4\text{H}_8 (\text{газ})).$$

Т.е., чем больше величина $\Delta_f H^{\circ} (\text{C}_4\text{H}_8 (\text{газ}))$, тем меньше будет значение $\Delta_r H_{298}^{\circ}$, что означает максимальное выделение теплоты. Из анализа табличных данных видно, что наибольшая энтальпия образования у циклобутена (газ).

5. Для реакции изомеризации *цис*-бутен-2 = *транс*-бутен-2 можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса, используя данные таблицы:

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = \Delta_f G^{\circ} (\text{транс-бутен-2}) - \Delta_f G^{\circ} (\text{цис-бутен-2}) = 62,94 - 65,82 = -2,88 \text{ кДж/моль.}$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции константа равновесия данной реакции K_p может быть рассчитана как: $K_p = \exp(-\Delta_r G_{298}^{\circ} / RT) = 3,2$.

Найдем равновесный состав: $K_p = 3,2 = x / (1-x)$, где x – мольная доля *транс*-бутена-2. Решая это уравнение, находим $x = 0,76$.

Энтальпии сгорания *транс*- и *цис*-бутена-2 соответственно равны:

$$\Delta_r H_{\text{сгорания}}^{\circ} (\text{транс-бутен-2}) = 4 \times (-393,51) + 4 \times (-285,83) - 6 \times 0 - (-11,17) = -2706,19 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_r H_{\text{сгорания}}^{\circ} (\text{цис-бутен-2}) = 4 \times (-393,51) + 4 \times (-285,83) - 6 \times 0 - (-6,99) = -2710,37 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда при сжигании 1 моля смеси изомеров выделится:

$$\Delta_r H_{\text{сгорания}}^{\circ} (\text{смеси}) = 0,76 \times (-2706,19) + 0,24 \times (-2710,37) = -2707,2 \text{ кДж/моль.}$$

Количество равновесной газовой смеси равно $v = 5,6 \text{ л} / 24,5 \text{ л/моль} = 0,23$ моля. Следовательно, удельная теплота сгорания равна $0,23 \times (-2707,2) = -622,6 \text{ кДж}$.

Система оценивания задания 3

1. Определение стандартной энтальпии сгорания углеводорода	1 балл
2. Расчет стандартной энтальпии реакции разложения	6 баллов
3. Определение изомера C_4H_8	1 балл
Структурная формула <i>транс</i> -бутена-2	1 балл
4. Верный выбор изомера, дающего максимальный КПД с пояснениями	3 балла
5. Расчет удельной теплоты сгорания смеси	8 баллов
Всего	20 баллов

Решение задания 4

- Из описания в условии задачи нетрудно догадаться, что речь идет о **сере** (вещество **X**), которая существует в виде двух аллотропных модификаций и является сырьем при производстве серной кислоты. Газ с характерным запахом – SO_2 (вещество **Y**), его пространственное строение: угловая молекула. Согласно правилу Гиллеспи в дополнении Найхольма – у атома S: 2 σ -связи + 1 НП = 3 (СЧ), т.е. sp^2 -гибридизация, геометрия – угловая.
- Из фазовой диаграммы видно, что область **I** относится к высоким давлениям и низким температурам, а значит соответствует твердому агрегатному состоянию. В области **III** наоборот сера является газообразной. Область **II** относится к жидкости (расплав). Оставшаяся область **IV** также относится к твердой сере, поскольку известно, что она представлена двумя аллотропными модификациями. Так как наиболее устойчивой кристаллической модификацией серы является ромбическая, а стандартные температура (25 °С) и давление (1 атм) находятся в области **I**, можно сделать вывод, что область **I** соответствует ромбической сере, а **II** – моноклинной.
- Точка **B**: 3 фазы (расплав, ромбическая и моноклинная модификации), $N_F = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$;
Точка **D**: 2 фазы (ромбическая модификация и газ), $N_F = 1 - 2 + 2 = 1$.
- Образец 1: 2 фазы (ромбическая модификация и расплав),
Образец 2 (метастабильное состояние): 3 фазы (ромбическая модификация, расплав и газ),
Образец 3: 1 фаза (моноклинная модификация).
- Запишем уравнение Клапейрона-Клаузиуса в интегральной форме:

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

подставим значения $\ln\left(\frac{3.7}{1.1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{368.5} - \frac{1}{393.0} \right)$, получим $\Delta H = 60 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Система оценивания задания 4

1. Определение X и Y	2 балла
Пространственное строение X (с объяснением)	2 балла
2. Отнесение областей I-IV	1 б. $\times 4 = 4$ балла
Агрегатное состояние и аллотропная модификация в ст. усл.	2 балла
3. Состав и вариантность системы	2 б. $\times 2 = 4$ балла
4. Фазовый состав	1 б. $\times 3 = 3$ балла
5. Оценка энтальпии перехода	3 балла
Всего	20 баллов

Решение задания 5

1. Рассчитаем значения электродных потенциалов медного и серебряного электродов:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + (0,059/2) \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,337 + (0,059/2) \lg(0,09) = 0,306 \text{ В.}$$

$$E_{\text{AgI}/\text{Ag}, \text{I}^-} = E^{\circ}_{\text{AgI}/\text{Ag}, \text{I}^-} + (0,059/1) \lg(1/[\text{I}^-]) = -0,152 + (0,059/1) \lg(1/0,2) = -0,111 \text{ В.}$$

Поскольку $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ больше, чем $E_{\text{AgI}/\text{Ag}, \text{I}^-}$, медный электрод будет катодом, на котором идет восстановление: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$.

Серебряный электрод будет анодом, на котором идет окисление: $\text{Ag} + \text{I}^- - \text{e}^- = \text{AgI}$.

В элементе будет протекать реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag} + 2\text{I}^- = \text{Cu} + 2\text{AgI}$.

Значение ЭДС элемента $\Delta E = 0,306 - (-0,111) = 0,417 \text{ В.}$

2. $\Delta E = 0$ характеризует состояние равновесия. Для определения равновесных концентраций нужно знать константу равновесия K_c , которую можно вычислить из электрохимических данных при 298 К: $\Delta E^{\circ} = (0,059/2) \lg K_c$. Стандартная ЭДС рассматриваемого элемента $\Delta E^{\circ} = 0,337 + 0,152 = 0,489 \text{ В}$; $K_c = 3,8 \cdot 10^{16}$. Поскольку K_c велика, реакция будет идти вправо до тех пор, пока один из реагентов (Cu^{2+} , Ag или I^-), находящийся в недостатке, не израсходуется практически полностью.

В 0,1 л 0,09 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ содержится 0,009 моль Cu^{2+} ; количество металлического серебра равно $3,84 \text{ г} / 108 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,036 \text{ моль}$; количество иодид-ионов равно 0,04 моль. Таким образом, катионы Cu^{2+} находятся в недостатке, следовательно, реакция будет идти практически до полного исчезновения Cu^{2+} в растворе. При этом растворится 0,018 моль металлического серебра и столько же иодид-ионов перейдет в осадок иодида серебра. Конечные концентрации компонентов в растворе будут:

$$[\text{I}^-] = 0,2 - 0,018 / 0,2 = 0,11 \text{ М};$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1 / K_c / [\text{I}^-]^2 = 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ М.}$$

Массы металлических пластин: $m(\text{Cu}) = 0,92 \text{ г} + 0,009 \text{ моль} \cdot 63,5 \text{ г} / \text{моль} = 1,49 \text{ г}$;

$m(\text{Ag}) = 3,84 \text{ г} - 0,018 \text{ моль} \cdot 108 \text{ г} / \text{моль} = 1,90 \text{ г.}$

Масса иодида серебра $m(\text{AgI}) = 2,38 \text{ г} + 0,018 \text{ моль} \cdot 235 \text{ г} / \text{моль} = 6,61 \text{ г.}$

Система оценивания задания 5

1. Уравнения полуреакций на катоде и аноде	1 б. $\times 2 = 2$ балла
Суммарное уравнение реакции	1 балл
Расчет ЭДС	4 балла
2. Расчет K_c через ЭДС	3 балла
Расчет концентраций $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{I}^-]$	4 балла
Расчет массы пластин	4 балла
Расчет массы иодида серебра	2 балла
Всего	20 баллов