

# Композитные технологии

2022/23 учебный год

## Заключительный этап

### Предметный тур

Физика. 8–9 классы

#### Задача VI.1.1.1. Углеволокно (15 баллов)

##### Условие

Одним из перспективных типов современных материалов являются аэрогели, фактически представляющие собой композит газа и твёрдого оксида. Одним из их примечательных свойств является чрезвычайно низкая плотность. Брусок из аэрогеля взвесили под колоколом в нормальных условиях при плотности воздуха  $\rho_0 = 1,2 \text{ г/м}^3$ . Затем половину воздуха откачали и взвесили тот же брусок снова. Определите плотность  $\rho$  этого материала, если весы стали показывать на  $\eta = 2,5\%$  больший вес. Микроскопические поры в аэрогеле можно считать закрытыми.

##### Решение

Рассмотрим нить с длиной  $l$  и площадью поперечного сечения  $S$ . Её масса может быть выражена в виде

$$m = \rho l S.$$

Возникающее для удержания этой массы внутреннее напряжение (отношение силы натяжения к площади)

$$\sigma = \frac{mg}{S} = \frac{\rho g l S}{S}.$$

Приравняв данное напряжение к пределу прочности, выразим искомую длину:

$$l = \frac{\sigma_0}{\rho g}.$$

Ответ:  $l = \frac{\sigma_0}{\rho g} \approx 167 \text{ км}$ .

##### Критерии оценивания

Выражена масса или линейная плотность участка нити	5 баллов
Выражена сила натяжения или внутреннее напряжение	5 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	15 баллов

## Задача VI.1.1.2. Аэрогель (18 баллов)

### Условие

Следствием низкой плотности аэрогелей является также их рекордно малая теплопроводность. Теплоизоляционная обшивка лабораторной установки выполнена из аэрогеля с теплопроводностью  $\kappa_a = 25 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Однако для крепления блоков аэрогеля приходится использовать керамические штифты с теплопроводностью  $\kappa_k = 1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  и площадью сечения  $S = 1 \text{ см}^2$ , пронзающие аэрогель перпендикулярно изолируемой поверхности (см. рисунок). Какое максимальное число таких штифтов можно использовать на квадратный метр покрытия, чтобы поток тепла через покрытие в целом не превышал  $\alpha = 11/10$  от потока тепла только через аэрогель? Длина штифтов равна толщине блоков аэрогеля.

### Решение

Поскольку плотность аэрогеля очень мала, на его вес оказывает существенное влияние сила Архимеда в воздухе. В общем случае измеренный вес бруска будет равен

$$P = mg - F_A = \rho gV - \rho_v gV = (\rho - \rho_v)gV,$$

где  $V$  — объём бруска (и вытесненного им воздуха),  $\rho_v$  — плотность окружающего воздуха. При этом в первом измерении  $\rho_v = \rho_0$ , а во втором  $\rho_v = \rho_0/2$ . Тогда, сравнивая два измеренных значения веса, получим

$$(\rho - \rho_0/2)gV = (1 + \eta)(\rho - \rho_0)gV.$$

Раскроем скобки:

$$\rho - \rho_0/2 = \rho - \rho_0 + \eta\rho - \eta\rho_0 \Rightarrow \eta\rho = \rho_0 \left( \eta + \frac{1}{2} \right).$$

Отсюда легко выражается ответ:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\eta} \left( \eta + \frac{1}{2} \right) = \rho_0 \left( 1 + \frac{1}{2\eta} \right).$$

Указание: величину  $\eta$  необходимо подставлять как 0.025.

**Ответ:**  $\rho = \rho_0 \left( 1 + \frac{1}{2\eta} \right) \approx 25 \text{ г}/\text{см}^3$ .

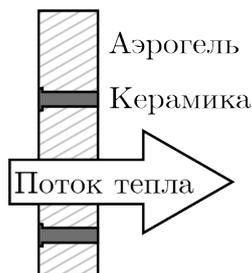
### Критерии оценивания

Продемонстрировано понимание роли силы Архимеда в изменении веса бруска	3 балла
Записано выражение для веса бруска только в одном случае	5 баллов
Записано выражение для веса бруска в обоих случаях	10 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	18 баллов

### Задача VI.1.1.3. Теплоизоляция (22 баллов)

#### Условие

Следствием низкой плотности аэрогелей является также их рекордно малая теплопроводность. Теплоизоляционная обшивка лабораторной установки выполнена из аэрогеля с теплопроводностью  $\kappa_a = 25 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Однако для крепления блоков аэрогеля приходится использовать керамические штифты с теплопроводностью  $\kappa_k = 1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  и площадью сечения  $S = 1 \text{ см}^2$ , пронзающие аэрогель перпендикулярно изолируемой поверхности (см. рисунок). Какое максимальное число таких штифтов можно использовать на квадратный метр покрытия, чтобы поток тепла через покрытие в целом не превышал  $\alpha = 11/10$  от потока тепла только через аэрогель? Длина штифтов равна толщине блоков аэрогеля.



#### Решение

Величина потока тепла  $\Phi$  через препятствие с площадью  $S$  и толщиной  $d$  определяется соотношением

$$\Phi = \frac{\kappa S}{d} \Delta t,$$

где  $\Delta t$  — разница температур по разные стороны препятствия. Аэрогель и керамика представляют для тепла два альтернативных пути через границу, поэтому общий поток  $\Phi_0$  проходящего через неё тепла может быть представлен в виде суммы независимых потоков  $\Phi_a$  через аэрогель и  $\Phi_k$  через керамику. Таким образом,

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_a} = \alpha \Rightarrow \frac{\Phi_k}{\Phi_a} = \alpha - 1$$

Поскольку  $d$  и  $\Delta t$  — общие величины для обеих компонент теплоизоляции, справедливо отношение

$$\frac{\Phi_a}{\Phi_k} = \frac{\kappa_a S_a}{\kappa_k S_k} \Rightarrow \frac{S_k}{S_a} = \frac{\Phi_k \kappa_a}{\Phi_a \kappa_k} = \frac{\kappa_a}{\kappa_k} (\alpha - 1).$$

Общая площадь керамических штифтов  $S_k$  равна произведению их числа  $n$  на площадь одного из них  $S$ . При этом в качестве  $S_a$  по условиям задачи должен использоваться  $1 \text{ м}^2$ . Тогда

$$n \kappa_k S = (1 - \alpha) \kappa_a S_a \Rightarrow n = \frac{\kappa_a S_a}{\kappa_k S} (\alpha - 1).$$

**Ответ:**  $n = \frac{\kappa_a S_a}{\kappa_k S} (\alpha - 1) \approx 25$ .

---

### Критерии оценивания

Записано определение коэффициента теплопроводности или эквивалентное ему выражение для теплового потока	8 баллов
Продемонстрировано понимание того, что общий тепловой поток равен сумме тепловых потоков через две компоненты теплоизоляции	6 баллов
Получен правильный ответ	8 баллов
Всего	22 балла

### Задача VI.1.1.4. Хрустальный шар (25 баллов)

#### Условие

Тонкое серебряное напыление на оптических стёклах позволяет изготавливать материалы, при падении света на которые 50% световой энергии отражается от границы раздела, а 50% преломляется в ней. На шар из такого стекла падает узкий в сравнении с радиусом шара пучок света, середина которого направлена ровно на центр шара, а ширина значительно меньше радиуса этого шара. Каким должен быть показатель преломления  $n$  материала шара, чтобы действительное и мнимое изображения этого пучка оказались расположены на одинаковых расстояниях от центра шара?

Указание: используйте соотношение  $\sin \alpha \approx \alpha \approx \operatorname{tg} \alpha$  для малых углов.

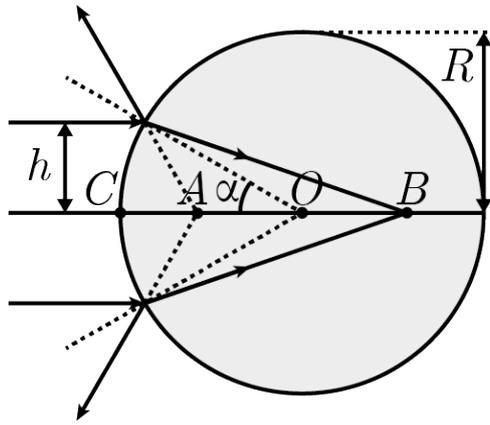
#### Решение

Описанный в задаче шар действует одновременно как линза и сферическое зеркало (см. рисунок). При этом зеркало создаёт мнимое изображение в некоторой точке  $A$ , а линза — действительное в точке  $B$  с обратной стороны от центра шара. Пускай область, освещённая пучком света, видна из центра шара под углом  $2\alpha$ . Пусть также ширина пучка равна  $2h$ , а радиус шара  $R$  (ширина на рисунке гипертрофирована для наглядности). Условие  $h \ll R$  позволяет использовать параксиальное приближение:

$$\frac{h}{R} = \frac{h}{OC} \approx \operatorname{tg} \alpha \approx \alpha.$$

Тогда из закона отражения непосредственно вытекает, что продолжение отражённого луча составляет с оптической осью системы угол  $2\alpha$ , откуда следует

$$\frac{h}{AC} \approx \operatorname{tg} \alpha \approx 2\alpha \approx 2\frac{h}{R} \Rightarrow AC \approx \frac{R}{2}.$$



Таким образом, мнимое изображение всегда находится от центра шара на расстоянии  $AO = CO - AC \approx R/2$ . Тогда  $OB$  также должно быть равно  $R/2$ , откуда можно записать в том же приближении

$$\frac{h}{BC} = \frac{2h}{3R} \approx \operatorname{tg} \beta \approx \beta,$$

где  $\beta$  — угол преломления, для которого из закона Снеллиуса

$$\sin \beta = \frac{\sin \alpha}{n} \Rightarrow \beta \approx \frac{\alpha}{n}.$$

Подставляя оба выражения для углов, получим окончательно

$$\frac{2h}{3R} \approx \frac{h}{nR} \Rightarrow n \approx 3/2.$$

**Ответ:**  $n \approx 3/2$ .

Примечание: коэффициент преломления горного хрусталя  $n_{\text{гх}} \approx 1,55$ , поэтому название задачи близко к истине.

### Критерии оценивания

Верно изображён ход лучей в системе	5 баллов
Записан или сформулирован закон отражения	5 баллов
Записан закон Снеллиуса	5 баллов
Хотя бы один раз корректно использовано параксиальное приближение	5 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	25 баллов

Указание: верный ответ также может быть получен с использованием формулы тонкой линзы

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{f} + \frac{1}{g},$$

а также применением как известных выражений для оптической силы или фокусного расстояния сферического зеркала

$$F = R/2$$

и плоской линзы

$$\frac{1}{F} = (n - 1) \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

При таком решении каждое из этих соотношений тоже оценивается в 5 баллов.

### Задача VI.1.1.5. Напыление (20 баллов)

#### Условие

В вакуумной камере на медную пластинку тонким слоем напыляется серебро. Для этого ионы серебра  $\text{Ag}^+$ , масса каждого из которых равна  $m = 1,8 \cdot 10^{-25}$  кг, осаждаются на неё из газообразного состояния. Для равномерного осаждения на пластинке необходимо поддерживать постоянный отрицательный заряд, для чего она включена в одну цепь с источником ионов серебра. Сколько времени уйдёт на напыление  $M = 2$  мг серебра если ток, проходящий в этой цепи, равен  $I = 1,5$  А? Модуль заряда электрона  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, иону  $\text{Ag}^+$  недостаёт до нейтрального атома одного электрона.

#### Решение

Поскольку иону  $\text{Ag}^+$  недостаёт только одного электрона, каждый ион серебра увеличивает заряд пластины на величину  $e$ . Следовательно, ток в цепи может быть выражен как

$$I = \frac{\Delta n}{\Delta t} e,$$

где  $\Delta n / \Delta t$  — число ионов, оседающее в единицу времени. Оно может быть легко связано с искомым временем  $t$  через приток массы:

$$M = m \frac{\Delta n}{\Delta t} t \Rightarrow t = \frac{M}{m} / \frac{\Delta n}{\Delta t},$$

что с учётом первого уравнения даёт окончательный ответ

$$t = \frac{Me}{mI}.$$

**Ответ:**  $t = \frac{Me}{mI} \approx 1,2 \cdot 10^3$  с  $\approx 20$  мин.

#### Критерии оценивания

Верно определён заряд, приносимый каждым ионом серебра	5 баллов
Записано определение силы тока или его прямое следствие	5 баллов
Найдена связь массы, времени и скорости осаждения	5 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	20 баллов

## Физика. 10–11 классы

### Задача VI.1.2.1. Ионная пушка (15 баллов)

#### Условие

В установке ионного травления пучок ионов  $\text{F}^+$  ( $\mu = 19$  г/моль) разгоняется разностью потенциалов  $U = 5$  кВ. Во сколько раз энергия ионов после разгона превы-

---

шает их среднюю тепловую энергию при комнатной температуре  $T = 300 \text{ К}$ ? Заряд электрона  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ , постоянная Больцмана  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ .

### Решение

Иону фтора  $F^+$  недостаёт одного электрона до нейтрального атома, следовательно, его заряд равен  $e$ . При ускорении напряжением он получает энергию

$$E_e = eU.$$

В то же время до разгона пары этих ионов могут быть описаны как идеальный одноатомный газ со средней тепловой энергией

$$E_\theta = \frac{3}{2}kT.$$

Сравнивая эти выражения, непосредственно получаем ответ

$$\frac{E_e}{E_\theta} = \frac{2eU}{3kT}.$$

**Ответ:**  $\frac{E_e}{E_\theta} = \frac{2eU}{3kT} \approx 1,3 \cdot 10^5$ .

### Критерии оценивания

Записано выражение для энергии ускоренного иона	5 баллов
Записано выражение для средней тепловой энергии иона	5 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	15 баллов

### Задача VI.1.2.2. Тонкая плёнка (20 баллов)

#### Условие

Вакуумная камера представляет собой сферу радиуса  $r = 40 \text{ см}$ . Из камеры откачан воздух, после чего внутри испарён небольшой образец золота ( $\mu = 197 \text{ г/моль}$ ). Какой толщины плёнка металла осядет на поверхности камеры после её охлаждения, если в начале осаждения пары золота имели парциальное давление  $p = 10 \text{ Па}$  и температуру  $T = 1500 \text{ К}$ ? Универсальная газовая постоянная  $R = 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ; плотность твёрдого золота  $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$ .

#### Решение

Запишем закон Менделеева – Клапейрона

$$pV = \frac{m}{\mu}RT.$$

Объём в данном выражении может быть найден по формуле объёма шара

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

а масса — связана с искомой толщиной плёнки  $d$ , площадью поверхности сферы  $S = 4\pi r^2$  и плотностью золота:

$$m = 4\pi r^2 d \rho.$$

С учётом этих подстановок уравнение Менделеева–Клапейрона принимает вид

$$\frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{4\pi r^2 d \rho}{\mu} RT,$$

откуда окончательно

$$d = \frac{p\mu r}{3\rho RT}.$$

Ответ:  $d = \frac{p\mu r}{3\rho RT} \approx 1,1$  нм.

### Критерии оценивания

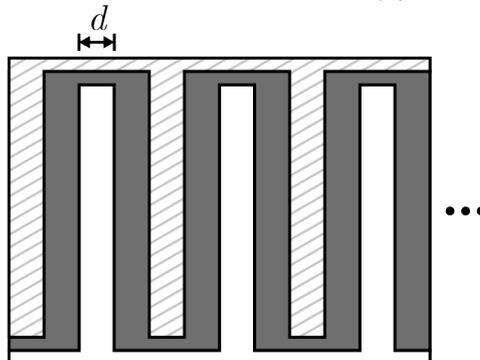
Записано уравнение Менделеева – Клапейрона	5 баллов
Найден объём вакуумной камеры	5 баллов
Найдена связь массы и толщины золотой плёнки	5 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	20 баллов

### Задача VI.1.2.3. Конденсатор (20 баллов)

#### Условие

Композитный конденсатор изготовлен при помощи чередования большого числа тонко нанесённых слоёв диэлектрика с проницаемостью  $\epsilon = 100$  и металла, каждый из которых имеет толщину  $d = 150$  мкм. Все чётные слои металла соединены друг с другом проводником с малой паразитной ёмкостью; так же соединены все нечётные слои металла. Определите объёмную плотность электрической ёмкости куба, выполненного из этого композита (слои располагаются параллельно одной из пар граней куба). Диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

Положительная обкладка



Отрицательная обкладка

## Решение

Электрический заряд в металле распределяется на его поверхности, поэтому описанный материал эквивалентен большому числу параллельно соединённых конденсаторов с чередующейся полярностью, обкладками которых являются поверхности металлических слоёв; при этом количество таких конденсаторов равно количеству слоёв диэлектрика. В кубе со стороной  $a$  оно равно

$$n = \frac{a}{2d},$$

при этом ёмкость каждого из конденсаторов может быть найдена по известной формуле

$$C_0 = \frac{a^2 \epsilon \epsilon_0}{d}.$$

С учётом того, что ёмкость системы параллельных конденсаторов равна сумме их ёмкостей, выразим

$$C = nC_0 = \frac{a^2 \epsilon \epsilon_0}{d} \cdot \frac{a}{2d} = \frac{a^3 \epsilon \epsilon_0}{2d^2}.$$

Объёмная плотность ёмкости  $c = C/a^3$ , соответственно, равна

$$c = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2d^2}.$$

**Ответ:**  $c = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2d^2} \approx 20 \text{ мФ/м}^3$ .

## Критерии оценивания

Показано, что материал может быть представлен в виде набора параллельных конденсаторов	5 баллов
Записано выражение для электроёмкости одного плоского конденсатора	5 баллов
Записано выражение для общей ёмкости системы параллельно соединённых конденсаторов	5 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	20 баллов

## Задача VI.1.2.4. Эффект Поккельса (18 баллов)

### Условие

Электрооптический эффект Поккельса состоит в изменении показателя преломления некоторых кристаллов при приложении к ним электрического поля. Композиты, содержащие такие кристаллы, используются в лазерных резонаторах. При этом величина изменения  $\Delta n$  показателя преломления прямо пропорциональна напряжённости поля:  $\Delta n = \alpha E$ . Узкий луч света падает нормально на пластинку толщиной  $l = 20 \text{ см}$  из такого кристалла, зажатую между обкладками плоского конденсатора. Известно, что в отсутствие напряжения на конденсаторе свет проходит пластинку за время  $\tau_0 = 10^{-9} \text{ с}$ , а при напряжённости поля  $E = 6 \text{ кВ/м}$  — за время  $\tau = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ . Определите значение коэффициента  $\alpha$ . Скорость света в вакууме  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ .

### Решение

Из условий задачи непосредственно следует выражение для показателя преломления

$$n = n_0 + \alpha E.$$

Из определения показателя преломления через скорость света в кристалле  $v$  следует

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{ln}{c} = \frac{l(n_0 + \alpha E)}{c}.$$

Аналогично, в отсутствие напряжения,

$$\tau_0 = \frac{ln_0}{c}.$$

Сравнение этих двух выражений позволяет получить

$$\tau - \tau_0 = \frac{l\alpha E}{c} \Rightarrow \alpha = \frac{c(\tau - \tau_0)}{El}.$$

Ответ:  $\alpha = \frac{c(\tau - \tau_0)}{El} \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/В}.$

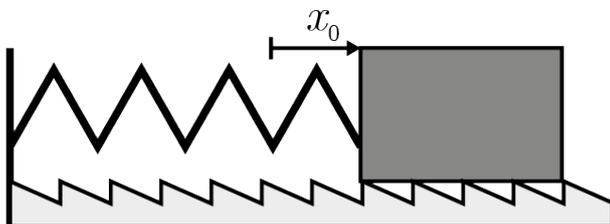
### Критерии оценивания

Записана связь скорости света и показателя преломления	5 баллов
Записано время движения света через кристалл только в одном случае	4 баллов
Записано время движения света через кристалл в обоих случаях	8 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	18 баллов

### Задача VI.1.2.5. Гребёнка (27 баллов)

#### Условие

На листе металла вытравлена микроразмерная гребёнка, благодаря которой коэффициент трения скольжения бруска по этому листу равен  $\mu_+ = 0,15$ , если брусок проскальзывает направо, и  $\mu_- = 0,1$ , если он скользит налево. Такие же значения имеют коэффициенты трения покоя при попытке привести брусок в движение в соответствующем направлении. Брусок массы  $m = 2 \text{ кг}$  укреплен на пружине жёсткостью  $k = 80 \text{ Н/м}$ , растянутой на  $x_0 = 10 \text{ см}$  длиннее своего расслабленного состояния как изображено на рисунке. Брусок отпускают без начальной скорости. Каково будет растяжение пружины  $x$  после прекращения колебаний бруска? Считать ускорение свободного падения  $g \approx 10 \text{ Н/м}$ . Полное решение в общем виде не обязательно.



## Решение

Прежде всего, убедимся, что брусок придёт в движение. В начальный момент на него действует сила трения, не превосходящая  $F_- = \mu_- mg \approx 2$  Н и сила упругости пружины  $kx_0 \approx 8$  Н. Поскольку вторая сила больше, пружина начнёт сжиматься. После прохождения бруском расстояния  $l_1$  пружина окажется сжата до удлинения  $x_1 = x_0 - l_1$ , а сила трения совершит работу  $A_1 = \mu_- mgl_1$ . Закон изменения механической энергии позволяет записать в момент остановки бруска

$$\frac{kx_1^2}{2} = \frac{kx_0^2}{2} - \mu_- mgl_1.$$

Подставляя в это уравнение выражение для  $x_1$  и раскрывая скобки, можно получить квадратное уравнение

$$\frac{k}{2}l_1^2 + (\mu_- mg - kx_0)l_1 = 0,$$

положительный корень которого

$$l_1 = 2 \frac{kx_0 - \mu_- mg}{k} \approx -15 \text{ см}$$

соответствует расстоянию, пройденному до следующей остановки блока. Отсюда можно найти

$$x_1 = x_0 - l_1 \approx -5 \text{ см},$$

то есть в момент первой остановки пружина окажется сжата на 5 см.

Повторяя ход размышлений от нового начального положения, заметим, что теперь на брусок действует сила трения  $F_+ = \mu_+ mg \approx 3$  Н и сила упругости  $kx_1 \approx 4$  Н, вновь превосходящая силу трения, поэтому пружина начинает распрямляться. Полностью аналогичным образом, изменив знаки сил и индексы, где необходимо, запишем выражение

$$l_2 = 2 \frac{-kx_1 - \mu_+ mg}{k} \approx 2,5 \text{ см}.$$

На сей раз тело останавливается раньше, чем успевает пройти положение равновесия, поэтому направление силы трения покоя остаётся положительным и можно уверенно сказать, что больше тело не выходит из состояния равновесия. Таким образом, ответ

$$x = x_1 + l_2 \approx -2,5 \text{ см}.$$

**Ответ:**  $x \approx -2,5$  см (пружина сжата).

## Критерии оценивания

Показаны условия, при которых тело продолжает двигаться после очередной остановки	5 баллов
Записан закон изменения механической энергии при движении в одном направлении	7 баллов
Записан закон изменения механической энергии при движении в обоих направлениях	12 баллов
Верно найдены координаты первой остановки (в общем виде или числом)	5 баллов
Получен правильный ответ	5 баллов
Всего	27 баллов

---

Указание: возможно также решение на основании отыскания промежуточных точек равновесия для полупериодов колебания пружины. В случае такого решения корректное отыскание каждой из таких точек приравнивается по баллам к закону сохранения энергии.

---

## Химия. 8–9 классы

### Константы

Число Авогадро  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>

Постоянная Больцмана  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>

Универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/(К·моль)

Постоянная Планка  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  Дж·с

Число Фарадея  $F = 9,6485 \times 10^4$  Кл·моль<sup>-1</sup>

Масса электрона  $m_e = 9,1093 \times 10^{-31}$  кг

Атмосферное давление  $P_{atm} = 1,01325 \times 10^5$  Па = 760 *mmHg* = 760 *Torr*

Ноль по шкале Цельсия 273,15 К

1 пикометр (пм)  $10^{-12}$  м

1 ангстрем (Å)  $10^{-10}$  м

1 нанометр (нм)  $10^{-9}$  м

1 кал = 4,184 Дж

Заряд электрона  $1,602 \times 10^{-19}$  Кл

### Задача VI.1.3.1. Композиционный кроссворд (20 баллов)

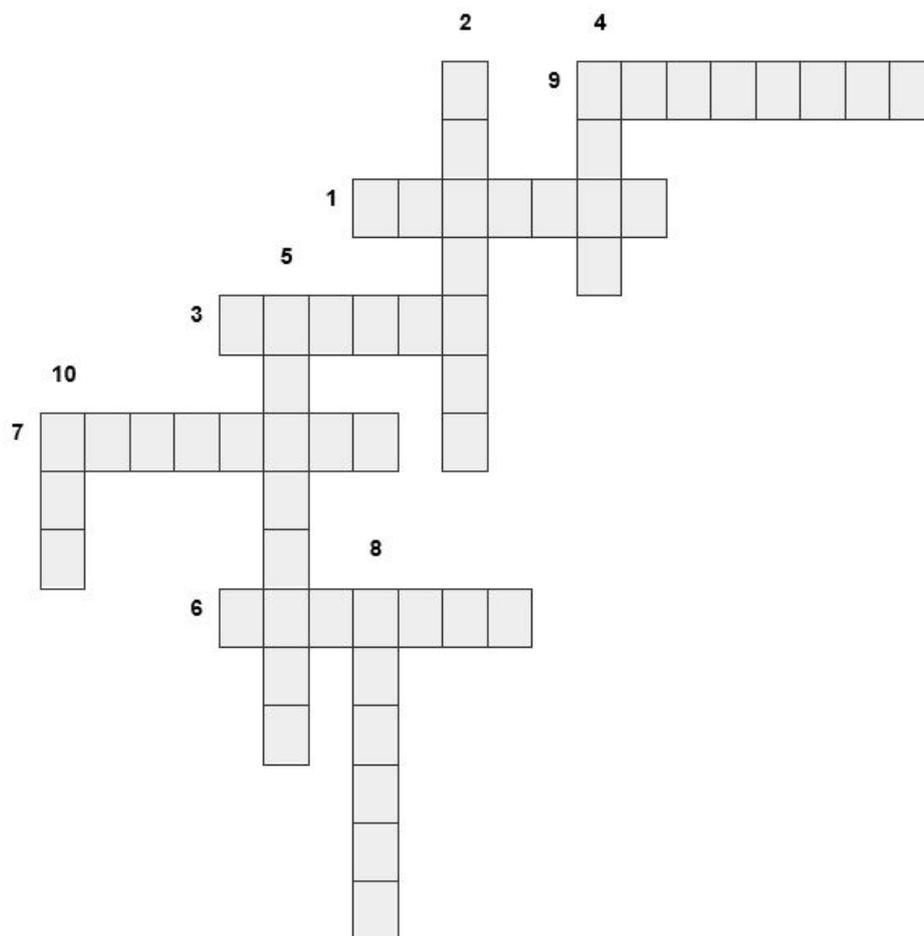
#### Условие

В этой задаче вам предлагается разгадать кроссворд и ответить на дополнительные вопросы.

1. Для получения электропроводящих композитов полимерные матрицы можно армировать различными аллотропными модификациями этого элемента, который можно также встретить, например, в основе карандашного грифеля.
2. Кость — естественный композит, в котором в органическом коллагене встроены нанокристаллы соли этого металла.
3. Композиции с матрицей из этого тяжелого металла, соединения которого токсичны, армированные углеродными волокнами, применяют при производстве батарей и аккумуляторов, а также для защиты от радиации.
4. Соединения различных элементов с этим неметаллом зачастую особо прочны, поэтому они находят применение как наполнители композитов, а в реакцию с 1 л (н. у.) водорода может вступить 0,417 г. его простого вещества.
5. В качестве армирующего наполнителя для композитов, используемых при высоких температурах, применяют волокна из этого тугоплавкого металла, который до сих пор можно найти в некоторых лампах.
6. Наполнителем стоматологических композиций обычно является оксид этого элемента, который является главным компонентом большинства горных пород.
7. Композиты на основе этого металла предназначены для работы при высоких температурах, а 1 его атом имеет массу  $14,9 \cdot 10^{-24}$  г.
8. В аэрокосмической технике, в частности, для изготовления конструкционных

элементов спутников используют композиты на основе этого металла, сгорающим ослепительным пламенем, что применялось в фотографии как источник света.

9. Широкое применение нашли композиты на основе этого самого распространенного в земной коре металла, упрочненные частицами его оксида, поскольку при температурах выше  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  они значительно прочнее сплавов этого металла.
10. Волокна этого неметалла и его соединений широко используются для увеличения прочности, жесткости, жаростойкости композитов, а его атом содержит в 4 раза больше  $s$ -электронов, чем  $p$ -электронов.



1. Перепишите в лист решений ответы в формате «номер — слово». Где возможно, подтвердите расчетом.
2. Какие аллотропные модификации элемента п. 1 вы знаете (не менее 2 шт)?
3. Установите формулу соли, о которой говорится в п. 2, если известны массовые доли элементов в её составе:  $\omega(\text{металл}) = 39,68\%$ ;  $\omega(\text{P}) = 18,45\%$ ;  $\omega(\text{O}) = 38,10\%$ ;  $\omega(\text{F}) = 3,77\%$ . Запишите формулу соли в традиционной форме с указанием катионов и анионов.
4. Приведите формулу оксида, о котором говорится в п. 6.
5. Приведите уравнение реакции, о которой говорится в п. 8.

### *Решение*

1. Ответы на кроссворд:

- 1 — углерод;
- 2 — кальций;
- 3 — свинец;
- 4 — азот;
- 5 — вольфрам;
- 6 — кремний;
- 7 — бериллий;
- 8 — магний;
- 9 — алюминий;
- 10 — бор.

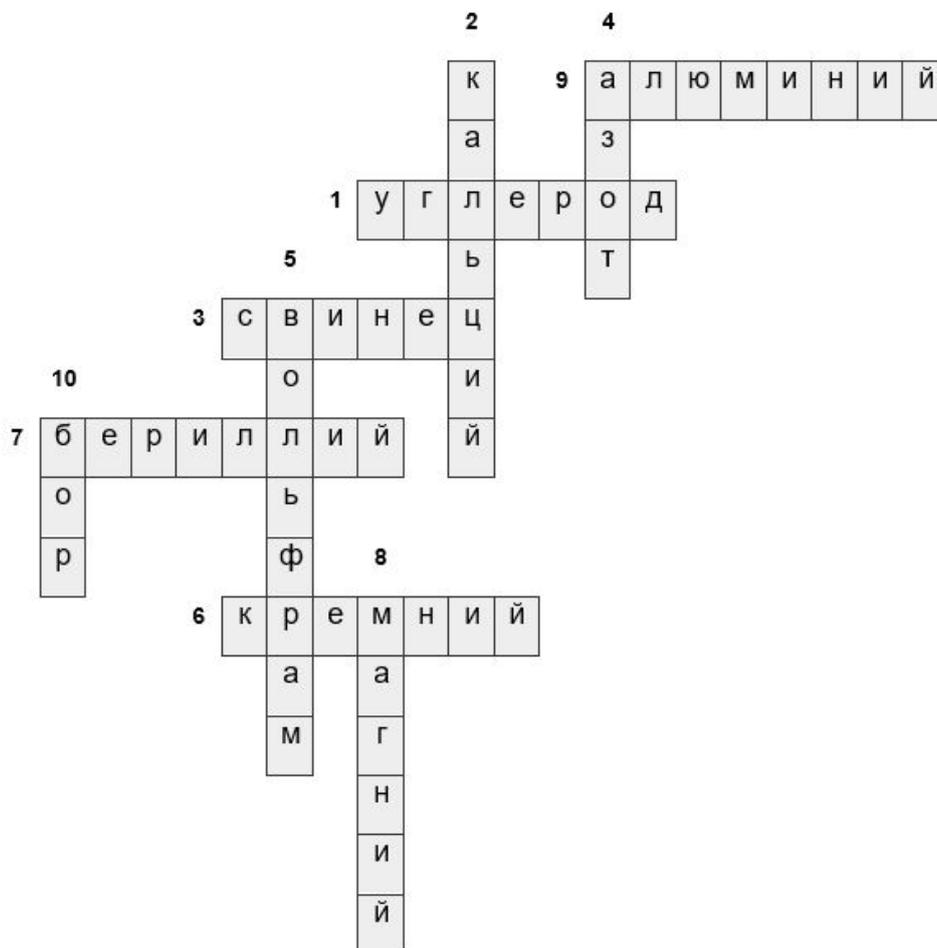
2. Углерод образует большое количество аллотропных модификаций: алмаз, графит, фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна, карбин и т. д.
3. Для массы 100 г. количества моль элементов составят: 39,68 г кальция; 18,45 г фосфора; 38,10 г кислорода; 3,77 г фтора. Тогда

$$n_i = \frac{m_i}{A_{r_i}}; n_{Ca} = 0,992 \text{ моль}; n_P = 0,605 \text{ моль}; n_O = 2,381 \text{ моль}; n_F = 0,198 \text{ моль};$$

$$n_{Ca} : n_P : n_O : n_F = 5 : 3 : 12 : 1,$$

формула соли  $Ca_5(PO_4)_3F$ .

4. Оксид кремния (IV)  $SiO_2$ .
5.  $2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$ .



### Критерии оценивания

1.	10 элементов по 1,5 балла	15 баллов
2.	Две модификации по 0,5 балла	1 балл
3.	Расчет соотношения 1 балл Формула соли 1 балл	2 балла
4.	Формула оксида	1 балл
5.	Реакция	1 балл
<b>Итого:</b>		20 баллов

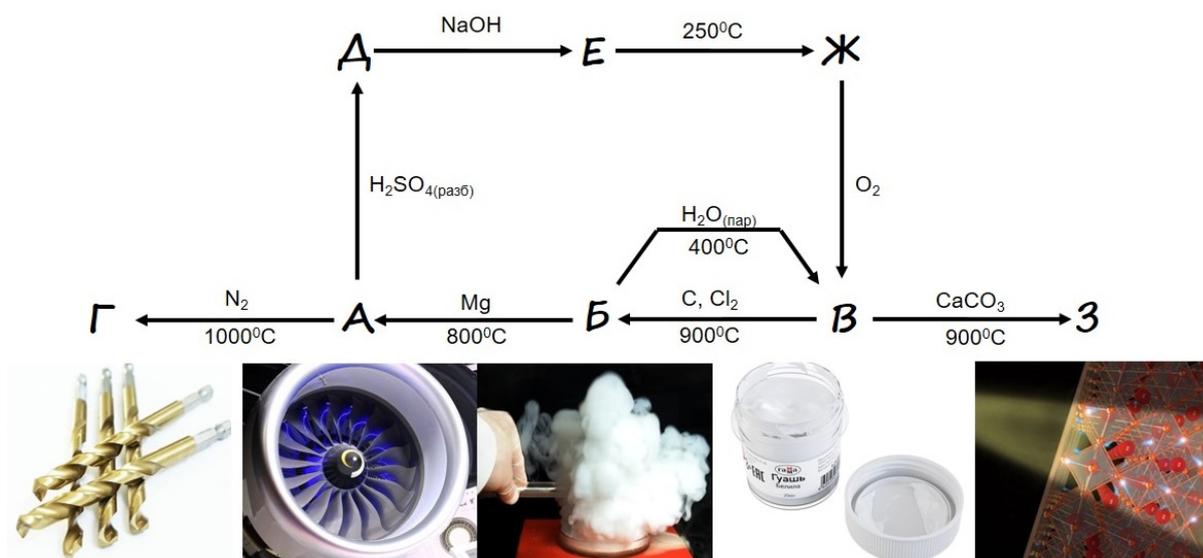
### Задача VI.1.3.2. Многоликий А: от самолета и сверла до краски и дыма (45 баллов)

#### Условие

Металл **А** и сплавы на его основе легки, устойчивы к коррозии и обладают привлекательными механическими свойствами — поэтому их используют при изготовлении реакторов и другого оборудования, а также протезов. Быстро растет спрос на использование в автомобилях и самолетах композитов с матрицей на основе **А**. В этой задаче вам предлагается расшифровать цепочку превращений веществ, содержащих элемент **А**.

Сырьём для производства **А** может выступать бинарный минерал **В**, содержащий 40,0% масс. кислорода. По одному из способов, концентрат руды **В** подвергают двухступенчатому хлорированию совместно с коксом. Пары образующегося бинарного вещества **В** (относительная плотность по аргону 4,75) пропускают над магнием, в результате чего получают губчатую массу **А**. Насыщением порошка **А** азотом получают вещество **Г** желто-коричневого цвета, содержащее 50% мольн. **А**, покрытие из которого применяют как износостойкое (на металлорежущем инструменте) и в декоративных целях (на куполах и зубных коронках). Растворением **А** в серной кислоте можно получить соль **Д**, которая при реакции со щелочью образует коричнево-фиолетовый осадок **Е**. Разложением **Е** при нагревании можно получить бинарное вещество **Ж**, содержащее 33,3% кислорода по массе. Жидкий **Б** легко гидролизует с образованием **В**, применяемого в качестве основы белых красок. Туман **В** при гидролизе **Б** также используют для создания дымовых завес. Спеканием **В** и карбоната кальция можно получить **И**, который используют как компонент некоторых керамических составов. Вещества, обладающие аналогичной **И** кристаллической структурой, применяют как основу одного из классов солнечных батарей.

1. Расшифруйте схему: приведите формулы, названия веществ **А–З** и напишите уравнения реакций. Подтвердите расчетом.



### Решение

Поскольку вещество **B** является бинарным, логично предположить, что это оксид вида **A<sub>2</sub>O<sub>n</sub>**. Тогда массовая доля кислорода составит:

$$\omega(\text{O}) = \frac{n \cdot A_r(\text{O})}{n \cdot A_r(\text{O}) + 2 \cdot A_r(\text{A})} = \frac{16n}{16n + 2 \cdot A_r(\text{A})} = 0,400 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 16n + 2 \cdot A_r(\text{A}) = \frac{16}{0,4}n \Rightarrow A_r(\text{A}) = 12,0n \text{ г/моль.}$$

Адекватный результат достигается при  $n = 2$ , элемент **A** = Mg, магний, и при  $n = 4$ , **A** = Ti, титан (углерод и криптон — неметаллы, степень окисления +6 для германия в природном соединении сложно допустить). Осадок **E**, образующийся при взаимодействии сульфата **D** и щелочи, — гидроксид, а продукт его разложения **Ж**, видимо, оксид. Выбор помогает сделать состав другого оксида, **Ж**: массовая доля кислорода соответствует Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (степени окисления менее +2 для магния не характерны). Это согласуется с приведенными в задаче областями применения. Состав **B** можно установить на основе его относительной плотности:

$$D_{\text{Ar}}(\text{B}) = \frac{M(\text{B})}{M(\text{Ar})}, \quad M(\text{B}) = M(\text{Ar}) \cdot D_{\text{Ar}}(\text{B}) = 40 \cdot 4,75 = 190 \text{ г/моль,}$$

что отвечает TiCl<sub>4</sub>.

Мольная доля титана в **Г** указывает на нитрид титана, TiN. Осадок **E**, образующийся при взаимодействии сульфата **D** и щелочи, — гидроксид, а продукт его разложения оксид **Ж**. Степень окисления титана в **E** и **D** соответствует **Ж**. Поскольку **Z** образуется при окислении **Ж** кислородом, понятно, что это оксид TiO<sub>2</sub>, сплавление которого с карбонатом кальция образует титанат кальция CaTiO<sub>3</sub>.

Уравнения реакций:

1.  $\text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}.$
2.  $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \longrightarrow 2 \text{MgCl}_2 + \text{Ti}.$
3.  $2 \text{Ti} + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{TiN}.$
4.  $2 \text{Ti} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2.$

5.  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Ti}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
6.  $2\text{Ti}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
7.  $2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 4\text{TiO}_2$ .
8.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$ .
9.  $\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaTiO}_3 + \text{CO}_2$ .

Формулы веществ:

**А** – Ti, титан.

**Б** –  $\text{FeTiO}_3$ , титанат железа (III).

**В** –  $\text{TiCl}_4$ , хлорид титана (IV).

**Г** – TiN, нитрид титана.

**Д** –  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , сульфат титана (III).

**Е** –  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , гидроксид титана.

**Ж** –  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , оксид титана (III).

**З** –  $\text{TiO}_2$ , оксид титана (IV).

**И** –  $\text{CaTiO}_3$ , титанат кальция.

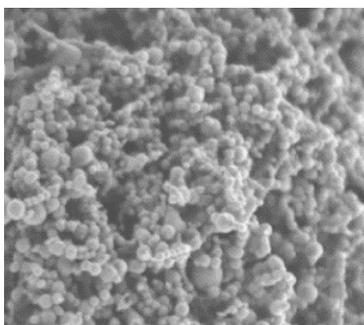
### Критерии оценивания

1.	Формулы веществ <b>А–И</b> по 1,5 балла, названия веществ <b>А–И</b> по 1,5 балла	27 баллов
	Реакции 1–9 по 2 балла	18 баллов
<b>Итого:</b>		45 баллов

### Задача VI.1.3.3. Физхимия магнитоэластов (35 баллов)

#### Условие

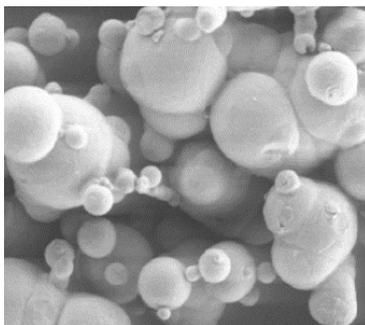
Включение магнитных наночастиц в эластичные полимерные матрицы позволяет получать нанокомпозиты – магнитоэласты, которые деформируются под действием магнитного поля. Такие материалы могут использоваться в магнитных клапанах, приводах, уплотнителях и даже в кодовых замках.



Магнитные наночастицы на основе железа можно получать методом электрического взрыва проволоки. Для этого взрывную камеру объемом 69 л (приведен к н. у.) с предварительно установленной проволокой заполняют газом **Z** (привес составляет 123,1 г). Высоковольтным электрическим разрядом проволоку испаряют и при

конденсации образуются сферические наночастицы  $X_1$ . Если же в данных условиях использовать смесь  $Z$  с газом  $Y$ , в котором вспыхивает тлеющая лучина, в объемном соотношении 4 : 1, то образуются наночастицы бинарных веществ  $X_2$  и  $X_3$ , содержащие 30,0% и 27,6% масс. кислорода соответственно.

1. Найдите состав  $X_1$ – $X_3$ ,  $Z$ ,  $Y$ ; приведите уравнения реакций. Подтвердите расчетом.
2. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций способов получения  $Y$ :
  - а)  $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + Y$ .
  - б)  $KClO_3 \longrightarrow KCl + Y$ .
  - в)  $KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + Y$ .
3. Рассчитайте плотность, г/л, смеси  $Z$  и  $Y$  при н. у.
4. Какое минимальное число атомов теоретически может содержать частица железа, чтобы хотя бы один из её размеров попал в нанодиапазон? Радиус атома железа примите 132 пм.
5. Рассчитайте теплоту, выделяющуюся при образовании  $X_2$  из 1 г железа, если теплота образования  $X_2$  составляет 822 кДж/моль. Диспергирование в случае  $X_2$  даже при относительно небольшом поступлении энергии протекает лучше, и диаметр наночастиц  $X_2$  оказывается меньше, чем диаметр  $X_1$ . Объясните этот результат, если теплота сублимации железа составляет 7480 Дж/г.
6. Синтезированные частицы хранят в инертном растворителе. Почему?



Свойства композита зависят от взаимодействия наполнителя и матрицы, о характере которого можно судить по тепловому эффекту смешения при образовании композита. Однако измерить эту теплоту непосредственно не получается, ведь порошки самопроизвольно с полимером не смешиваются. В расчете используют закон, открытый российским химиком Г.И. Гессом: «Тепловой эффект химической реакции при  $p = const$  или  $V = const$  зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания».

Так можно вычислить теплоту любого процесса без непосредственного измерения, если известны теплоты процессов, комбинированием которых его можно представить. В данном случае для расчета определяют теплоту растворения полимера  $Q_1$  и композита  $Q_2$  в хлороформе, теплоту смачивания наночастиц хлороформом  $Q_3$ . Теплоту смешения раствора полимера и суспензии наночастиц обычно считают равной нулю. В лаборатории исследовали взаимодействие матрицы — полихлоропренового каучука — и наполнителя — частиц железа сферической формы диаметрами 3,8 мкм ( $X_4$ ) и 80 нм ( $X_5$ ). Результаты микрокалориметрических измерений приведены в таблице.

Теплота растворения каучука $Q_1$ , Дж/г	Теплота смачивания поверхности частиц $Q_3$ , Дж/г		Теплота растворения композита, содержание частиц 40% масс. $Q_2$ , Дж/г		Плотность частиц, г/см <sup>3</sup>
	$X_4$	$X_5$	$X_4$	$X_5$	
5,00	0,52	1,10	2,77	2,38	7,87

- Сколько атомов содержат частицы  $X_4$  и  $X_5$ ? Какова их удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г?  
*Справка: площадь сферы  $S = 4\pi r^2$ , объём сферы  $V = 4/3\pi r^3$ .*
- Выразите теплоту смешения наночастиц и матрицы (теплоту межфазового взаимодействия) при образовании композита с массовой долей частиц  $\omega$ , Дж/г, через  $Q_1$ – $Q_3$ .
- Рассчитайте теплоты взаимодействия для композитов  $X_4$  и  $X_5$ , объясните результат.

### Решение

- Рассчитаем молярную массу  $Z$ :

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{69}{22,4} = 3,08 \text{ моль}, \quad M = \frac{m}{n} = \frac{123,1}{3,08} = 40 \text{ г/моль},$$

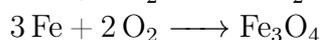
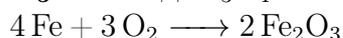
что соответствует аргону Ar — т. е. используют инертную атмосферу. Понятно, что в этих условиях наночастицы  $X_1$  состоят из железа. Газ, в котором вспыхивает тлеющая лучина, — кислород  $O_2$ . В таких условиях стоит ожидать образования оксидов железа  $Fe_nO_m$ , состав которых можно определить по массовой доле железа:

$$\omega(Fe) = \frac{56n}{56n + 16m} = 0,7 \Rightarrow 80n = 56n + 16m \Rightarrow n : m = 2 : 3,$$

$X_2$  — оксид  $Fe_2O_3$

$$\omega(Fe) = \frac{56n}{56n + 16m} = 0,724 \Rightarrow 77,4n = 56n + 16m \Rightarrow n : m = 3 : 4,$$

$X_3$  — оксид  $Fe_3O_4$



- $2 H_2O_2 \longrightarrow 2 H_2O + O_2$
  - $2 KClO_3 \longrightarrow 2 KCl + 3 O_2$
  - $2 KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$
- Определим среднюю молярную массу смеси газов в соответствии с составом смеси:

$$M_{cp} = \chi_1 M_1 + \chi_2 M_2 = 0,8 \cdot 40 + 0,2 \cdot 32 = 38,3 \text{ г/моль},$$

где  $\chi_i$  — молярные доли компонентов. Отсюда  $\rho = \frac{38,3}{22,4} = 1,71 \text{ г/л}$ .

- Минимальное число атомов будет наблюдаться для линейной структуры. Поскольку диаметр атома железа  $2 \cdot 132 = 264 \text{ пм}$ , необходимо

$$\frac{1 \text{ нм}}{264 \text{ пм}} = \frac{10^{-9}}{264 \cdot 10^{-12}} = 3,7 \approx 4 \text{ атома}.$$

5. 1 г железа составляет  $n(\text{Fe}) = 1/56 = 0,018$  моль, т. е. образуется 0,009 моль оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что соответствует 7398 Дж/г. Видно, что это 99% теплоты, необходимой для сублимации, вследствие чего небольшой поступающей энергии достаточно для запуска процесса, и размер промежуточно образующихся частиц железа оказывается меньше.
6. Вследствие малого размера частицы являются пирофорными, то есть способны самовоспламениться на воздухе.
7. Определим количество атомов в частице по её массе:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{3,8 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^3 = 914 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3,$$

$$m = \rho V = 914 \cdot 10^{-20} \cdot (7,87 \cdot 10^6) = 72 \cdot 10^{-12} \text{ г},$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{m}{M} = \frac{72 \cdot 10^{-12}}{56} = 1,29 \cdot 10^{-12} \text{ моль},$$

$$N_4(\text{Fe}) = n \cdot N_A = 1,29 \cdot 10^{-12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,7 \cdot 10^{11} \text{ шт.}$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{80 \cdot 10^{-9}}{2}\right)^3 = 268 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3,$$

$$m = \rho V = 268 \cdot 10^{-24} \cdot (7,87 \cdot 10^6) = 21 \cdot 10^{-16} \text{ г},$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{m}{M} = \frac{21 \cdot 10^{-16}}{56} = 3,77 \cdot 10^{-17} \text{ моль},$$

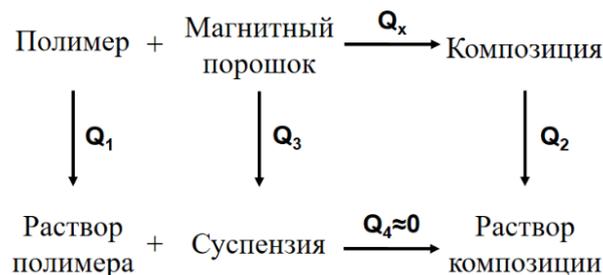
$$N_5(\text{Fe}) = n \cdot N_A = 3,77 \cdot 10^{-17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,3 \cdot 10^7 \text{ шт.}$$

Удельная поверхность — поверхность единицы массы:

$$S_{\text{уд}4} = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{3}{\frac{3,8 \cdot 10^{-6}}{2} \cdot 7,87 \cdot 10^6} = 0,2 \text{ м}^2/\text{г};$$

$$S_{\text{уд}5} = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{3}{\frac{80 \cdot 10^{-9}}{2} \cdot 7,87 \cdot 10^6} = 9,53 \text{ м}^2/\text{г}.$$

8. Исходя из измеряемых тепловых эффектов понятно, что промежуточным состоянием является раствор композита растворителе, получаемый смешением суспензии порошка и раствора полимера — составим термохимический цикл. Теплоту смешения наночастиц и матрицы в общем виде можно представить как  $Q_x = Q_1 + Q_3 - Q_2$ . Однако, учитывая, что для образования композита необходимо  $\omega$  г. наполнителя и  $(1 - \omega)$  г. полимера, получаем  $Q_x = (1 - \omega)Q_1 + \omega Q_3 - Q_2$ .



9. Подставляем значения в полученную формулу:

$$Q_{X4} = 0,7 \cdot 5,00 + 0,3 \cdot 0,52 - 2,77 = 0,89 \text{ Дж/г.}$$

$$Q_{X5} = 0,7 \cdot 5,00 + 0,3 \cdot 1,10 - 2,38 = 1,45 \text{ Дж/г.}$$

Теплота смешения для частиц меньшего размера более чем в 1,5 раза больше, что связано с их большей площадью поверхности и обуславливает более прочное взаимодействие: снижение величины удлинения при разрыве и увеличение значений модуля упругости и разрывного напряжения (для ответа достаточно указания на большую площадь поверхности взаимодействия).

### Критерии оценивания

1.	<b>Z, Y</b> по 2 балла, состав <b>X<sub>1</sub>–X<sub>3</sub></b> по 1 баллу, уравнения по 1 баллу	9 баллов
2.	3 уравнения реакций по 1 баллу	3 балла
3.	Расчет плотности	2 балла
4.	Расчет минимального числа атомов	2 балла
5.	Теплота, выделяющаяся при образовании <b>X<sub>2</sub></b> 2 балла Объяснение 1 балл	3 балла
6.	Объяснение	1 балл
7.	Количество атомов частиц по 2 балла Значения удельной поверхности по 2 балла	8 баллов
8.	Формула	2 балла
9.	Теплоты взаимодействия для композитов <b>X<sub>4</sub></b> и <b>X<sub>5</sub></b> по 2 балла Объяснение 1 балл	5 баллов
<b>Итого:</b>		<b>35 баллов</b>

## Химия. 10–11 классы

### Константы

Число Авогадро  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

Постоянная Больцмана  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$

Универсальная газовая постоянная  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$

Постоянная Планка  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$

Число Фарадея  $F = 9,6485 \times 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$

Масса электрона  $m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ кг}$

Атмосферное давление  $P_{atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ ммHg} = 760 \text{ Торр}$

Ноль по шкале Цельсия 273,15 К

1 пикометр (пм)  $10^{-12} \text{ м}$

1 ангстрем (Å)  $10^{-10} \text{ м}$

1 нанометр (нм)  $10^{-9} \text{ м}$

1 кал = 4,184 Дж

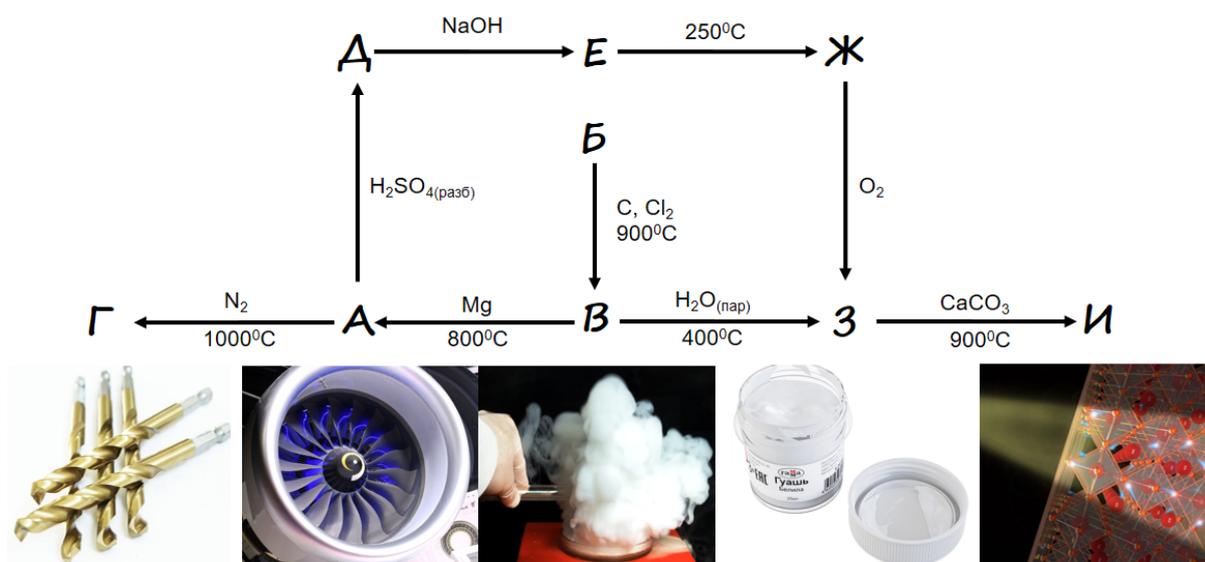
Заряд электрона  $1,602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$

### Задача VI.1.4.1. Многоликий А: от самолета и сверла до краски и дыма (33 баллов)

Металл **А** и сплавы на его основе легки, устойчивы к коррозии и обладают привлекательными механическими свойствами — поэтому их используют при изготовлении реакторов и другого оборудования, а также протезов. Быстро растёт спрос на использование в автомобилях и самолетах композитов с матрицей на основе **А**. В этой задаче вам предлагается расшифровать цепочку превращений веществ, содержащих элемент **А**.

Сырьём для производства **А** может выступать минерал **Б**, содержащий 31,6% масс. **А** и 36,8% масс. железа. По одному из способов, концентрат руды **Б** подвергают двухступенчатому хлорированию совместно с коксом с последующим разделением образующейся смеси фракционной перегонкой. Пары бинарного вещества **В** (плотность при 150 °С и 1 атм. составляет 5,47 г/л) пропускают над магнием, в результате чего получают губчатую массу **А**. Насыщением порошка **А** азотом получают вещество **Г** желто-коричневого цвета, покрытие из которого применяют как износостойкое (на металлорежущем инструменте) и в декоративных целях (на куполах и зубных коронках). Растворением **А** в серной кислоте можно получить соль **Д**, которая при реакции со щелочью образует коричнево-фиолетовый осадок **Е**. Разложением **Е** при нагревании можно получить бинарное вещество **Ж**, содержащее 66,67% **А** по массе. Жидкий **В** легко гидролизуется с образованием **З**, применяемого в качестве основы белых красок. Туман **З** при гидролизе **В** также используют для создания дымовых завес. Спеканием **З** и карбоната кальция можно получить **И**, который используют как компонент некоторых керамических составов. Вещества, обладающие аналогичной **И** кристаллической структурой, применяют как основу одного из классов солнечных батарей.

1. Расшифруйте схему: приведите формулы, названия веществ **А–И** и напишите уравнения реакций.
2. Коричнево-фиолетовый осадок **Е** на воздухе белеет. Приведите уравнение этой реакции.



## Решение

1. Подойти к определению **A** можно разными способами. Например, если рассмотреть вещество **B**, то понятно, что оно содержит, помимо прочего, металл **A** и железо в некотором соотношении  $A_aFe_b$ , причем  $a$  и  $b$  относятся друг к другу как целые числа. Тогда на 1 атом железа приходится  $a/b$  атомов **A**, что соответствует

$$\frac{A_r(\text{Fe})}{\omega(\text{Fe})} \cdot \omega(\text{A}) = \frac{56}{0,368} \cdot 0,316 = 48 \text{ г/моль.}$$

Для различных простых вариантов  $a$  и  $b$  получаем следующие варианты  $A_r(\text{A})$ :

a \ b	1	2	3	4
1	48 г/моль, Ti	96 г/моль, Mo	144 г/моль, Nd	192 г/моль, Ir
2	24 г/моль, Mg		72 г/моль, Ge	
3	16 г/моль, —	32 г/моль, —		64 г/моль, Cu?
4	12 г/моль, —		36 г/моль	

Плотность паров **B** позволяет определить молярную массу на основе уравнения состояния идеального газа:

$$pV = nRT, \quad pV = \frac{m}{M}RT, \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{R}T,$$

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{5,47 \cdot 8,314 \cdot (150 + 273)}{101,325} = 189,9 \text{ г/моль.}$$

Поскольку **B** является бинарным, логично предположить, что это хлорид  $ACl_n$ . Тогда для различных степеней окисления **A** получим:

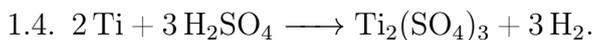
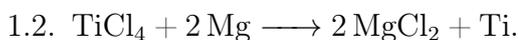
n	1	2	3	4	5
$A_r(\text{A})$ , г/моль	154,4	118,9	83,4	47,9	12,4

Сопоставляя степень окисления металла  $n$  и результаты расчета вещества **B**, получаем только один адекватный результат при  $A_r(\text{A}) = 48$  г/моль, **A** — титан, Ti. Тогда для минерала **B** на одну формульную единицу (на 1 атом железа и титана) приходится 48 г/моль, что соответствует 3 атомам кислорода, **B** — ильменит  $FeTiO_3$ . Следовательно, **Г** — нитрид титана,  $TiN$ . Осадок **Е**, образующийся при взаимодействии сульфата **Д** и щелочи, — гидроксид, а продукт его разложения **Ж**, видимо, оксид. Тогда по массовой доле титана подходит  $Ti_2O_3$ :

$$\omega(\text{Ti}) = \frac{48 \cdot 2}{48 \cdot 2 + 16 \cdot 3} = 0,66,$$

что указывает на степень окисления металла в **Д** и **Е**. Поскольку **З** образуется при окислении **Ж** кислородом, понятно, что это оксид  $TiO_2$ , сплавление которого с карбонатом кальция образует титанат кальция  $CaTiO_3$ .

Уравнения реакций:



- 1.6.  $2 \text{Ti}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .  
 1.7.  $2 \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{TiO}_2$ .  
 1.8.  $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 + 4 \text{HCl}$ .  
 1.9.  $\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaTiO}_3 + \text{CO}_2$ .

Формулы веществ:

**А** — Ti, титан.

**Б** —  $\text{FeTiO}_3$ , титанат железа (III).

**В** —  $\text{TiCl}_4$ , хлорид титана (IV).

**Г** —  $\text{TiN}$ , нитрид титана.

**Д** —  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ , сульфат титана (III).

**Е** —  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , гидроксид титана.

**Ж** —  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , оксид титана (III).

**З** —  $\text{TiO}_2$ , оксид титана (IV).

**И** —  $\text{CaTiO}_3$ , титанат кальция.

2.  $4 \text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{TiO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

### Критерии оценивания

1.	Формулы веществ <b>А–И</b> по 1,5 балла, названия веществ <b>А–И</b> по 1 баллу Реакции 1–9 по 1 баллу	31,5 балл
2.	Уравнение реакции	1,5 балла
<b>Итого:</b>		33 баллов

### Задача VI.1.4.2. «Шарнирные» полиимиды для композитной 3D-печати (42 баллов)

#### Условие

Полиимиды успешно применяют как композиционные полимеры благодаря высокой стойкости к нагреву, радиации, обработке едкими реагентами и прочности при разрыве. Но их использование осложняется технологическими проблемами: из-за высокой жесткости цепи температура стеклования таких полимеров слишком высока и это не позволяет проводить изготовление изделий из расплава. Проблему решают, вводя в структуру:

- группы с высокой степенью вращения («шарнирные») для повышения гибкости цепи,
- асимметричные группы (орто- и мета- замещенные ароматические кольца) для уменьшения межмолекулярных взаимодействий.

Ниже приведены схемы синтеза полимеров I–III, применяемых для изготовления зубчатых колёс, шестерней, втулок, насосов, фильтров, изоляции электродвигателей и генераторов, подложек биосенсоров. Один из полимеров используют в 3D-печати.



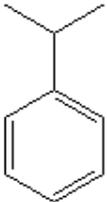
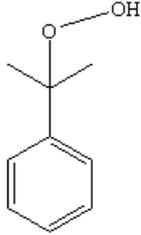
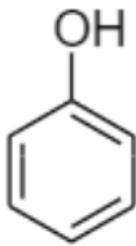
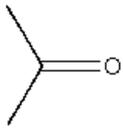
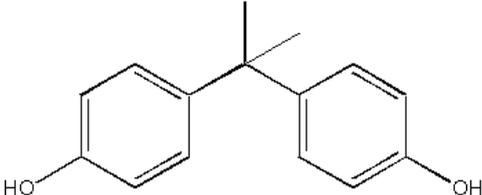
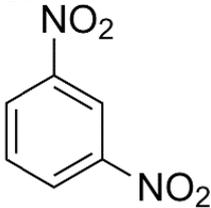
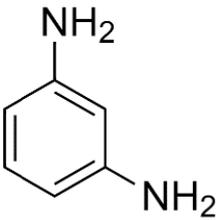
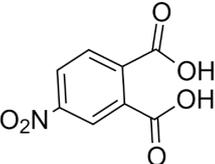
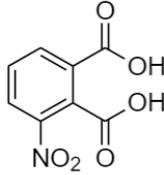
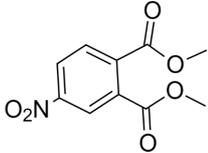
**А** отвечает формуле  $C_nH_n$ :  $\frac{n}{12n+n} = 0,077$ . Структура **Г** и жидкое агрегатное состояние указывают на бензол. Тогда часть **А–Д** – кумольный метод синтеза фенола **Г** и ацетона **Д**, который используют для снятия лака, через изопропилбензол **Б** и гидропероксид кумола **В**. Способность **Е** реагировать со щелочью и натрием указывает, вероятно, на фенольную группу, что в совокупности с молекулярной формулой и структурой **Г** указывает на бисфенол **А**. Образование **Г** из нитрофталевого ангидрида, бисфенола **А** и вещества **З** указывает на то, что **З** – м-фенилендиамин, получаемый гидрированием соответствующего м-динитробензола. Это согласуется с количеством типов атомов водорода в **Ж**: нитробензол содержит **З** типа протонов в соотношении 2 : 2 : 1; о-динитробензол – 2 типа; п-динитробензол – 1 тип; м-динитробензол – 3 типа в соотношении 1 : 2 : 1. Установим структуру **И** по данным титрования:

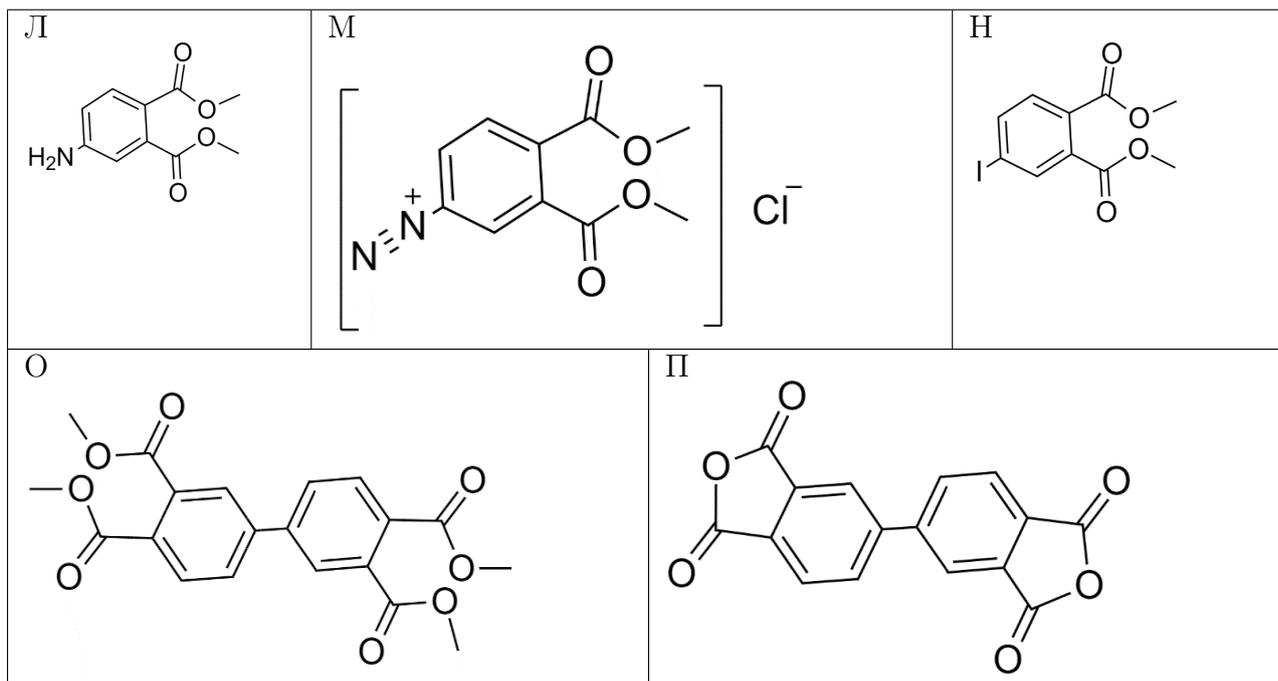


$$n(NaOH) = C \cdot V = 0,079 \cdot 12,0 \cdot 10^{-3} = 0,948 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, \quad n(HA) = \frac{n(NaOH)}{n}$$

$$M(HA) = \frac{m(HA)}{n(HA)} = \frac{0,100n}{0,948 \cdot 10^{-3}} = 105,5n \text{ г/моль.}$$

Учитывая структуру фталевого ангидрида логично предположить двухосновность кислоты, тогда молярная масса 211 г/моль отвечает нитрофталевой кислоте  $C_8H_5O_6N$ . Понять, что **И** соответствует 4-изомеру, а **Й** – 3-изомеру, можно по структурам **II** и **III**, содержащим связь между кольцами в 4 положении. Далее следует этерификация кислоты, её восстановление до амина с последующим образованием соли диазония и иодированием. Предположить реакцию димеризации при образовании **О** можно по количеству циклов и структурам **II** и **III**. Образование ангидрида **II** после гидролиза также подтверждается количеством циклов.

<p><b>А</b></p> 	<p><b>Б</b></p> 	<p><b>В</b></p> 	<p><b>Г</b></p> 
<p><b>Д</b></p> 	<p><b>Е</b></p> 		<p><b>Ж</b></p> 
<p><b>З</b></p> 	<p><b>И</b></p> 	<p><b>Й</b></p> 	<p><b>К</b></p> 



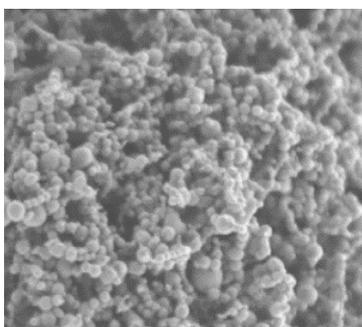
### Критерии оценивания

1.	Верный порядок полимеров по температурам стеклования <i>1 балл</i> Указание на использование I в 3D-печати <i>1 балл</i>	2 балла
2.	Формулы веществ А–П по 2,5 балла	40 баллов
<b>Итого:</b>		42 баллов

### Задача VI.1.4.3. Физхимия магнитоэластов (25 баллов)

#### Условие

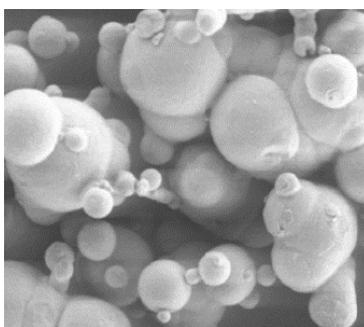
Включение магнитных наночастиц в эластичные полимерные матрицы позволяет получать нанокомпозиты — магнитоэласты, которые деформируются под действием магнитного поля. Такие материалы могут использоваться в магнитных клапанах, приводах, уплотнителях и даже в кодовых замках.



Магнитные наночастицы на основе железа можно получать методом электрического взрыва проволоки. Для этого взрывную камеру объемом 10 л с предварительно установленной проволокой заполняют газом **Z** до давления 750 кПа при комнатной

температуре 20 °С (привес составляет 123,1 г). Высоковольтным электрическим разрядом проволоку испаряют и при конденсации образуются сферические наночастицы  $X_1$ . Если же в данных условиях использовать смесь  $Z$  с газом  $Y$  в объемном соотношении 4 : 1, то привес камеры составляет 118,1 г. и образуются наночастицы  $X_2$  и  $X_3$ , содержащие 70,0% и 72,4% масс. железа соответственно.

1. Найдите  $Z$ ,  $Y$ , состав  $X_1$ – $X_3$ ; приведите уравнения реакций. Подтвердите расчетом.
2. Рассчитайте теплоту, выделяющуюся при образовании  $X_2$  из 1 г железа, если теплота образования  $X_2$  составляет 822 кДж/моль. Диспергирование в случае  $X_2$  даже при относительно небольшом поступлении энергии протекает лучше, и диаметр наночастиц  $X_2$  оказывается меньше, чем диаметр  $X_1$ . Объясните этот результат, если теплота сублимации железа составляет 7480 Дж/г.
3. Синтезированные частицы хранят в гексане. Почему?



Свойства композита зависят от взаимодействия наполнителя и матрицы, о характере которого можно судить по тепловому эффекту смешения при образовании композита. Однако измерить эту теплоту непосредственно не получается, ведь порошки самопроизвольно с полимером не смешиваются. В расчете используют закон, открытый российским химиком Г.И. Гессом: «Тепловой эффект химической реакции при  $p = const$  или  $V = const$  зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания».

Так можно вычислить теплоту любого процесса без непосредственного измерения, если известны теплоты процессов, комбинированием которых его можно представить. В данном случае для расчета определяют теплоту растворения полимера  $Q_1$  и композита  $Q_2$  в хлороформе, теплоту смачивания наночастиц хлороформом  $Q_3$ . Теплоту смешения раствора полимера и суспензии наночастиц обычно считают равной нулю. В лаборатории исследовали взаимодействие матрицы — полихлоропренового каучука — и наполнителя — частиц железа сферической формы диаметрами 3,8 мкм ( $X_4$ ) и 80 нм ( $X_5$ ). Результаты микрокалориметрических измерений приведены в таблице.

Теплота растворения каучука $Q_1$ , Дж/г	Теплота смачивания поверхности частиц $Q_3$ , Дж/г		Теплота растворения композита, содержание частиц 40% масс. $Q_2$ , Дж/г		Плотность частиц, г/см <sup>3</sup>
	$X_4$	$X_5$	$X_4$	$X_5$	
5,00	0,52	1,10	2,77	2,38	7,87

4. Сколько атомов содержат частицы  $X_4$  и  $X_5$ ? Какова их удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г?

Справка: площадь сферы  $S = 4\pi r^2$ , объём сферы  $V = 4/3\pi r^3$ .

- 5 Выразите теплоту смешения наночастиц и матрицы (теплоту межфазового взаимодействия) при образовании композита с массовой долей частиц  $\omega$ , Дж/г, через  $Q_1$ – $Q_3$ .
- 6 Рассчитайте теплоты взаимодействия для композитов  $X_4$  и  $X_5$ , объясните результат.

### Решение

1. Рассчитаем молярную массу  $Z$ , основываясь на уравнении состояния идеального газа:

$$pV = nRT, \quad n = \frac{pV}{RT} = \frac{750 \cdot 10}{8,314 \cdot (20 + 273)} = 3,08 \text{ моль},$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{123,1}{3,08} = 40 \text{ г/моль},$$

что соответствует аргону Ar — т. е. используют инертную атмосферу. Понятно, что в этих условиях наночастицы  $X_1$  состоят из железа.

Аналогично определим среднюю молярную массу смеси газов:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{118,1}{3,08} = 38,3 \text{ г/моль}.$$

В соответствии с составом смеси:

$$M_{\text{ср}} = \chi_1 M_1 + \chi_2 M_2 = 0,8 \cdot 40 + 0,2 \cdot M_2 = 38,3,$$

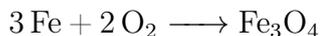
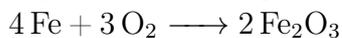
где  $\chi_i$  — молярные доли компонентов. Отсюда  $M_2 = 31,7 \approx 32$  г/моль, что соответствует кислороду  $O_2$ . В таких условиях стоит ожидать образования оксидов железа  $Fe_n O_m$ , состав которых можно определить по массовой доле железа:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{56n}{56n + 16m} = 0,7 \Rightarrow 80n = 56n + 16m \Rightarrow n : m = 2 : 3,$$

$X_2$  — оксид  $Fe_2 O_3$ .

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{56n}{56n + 16m} = 0,724 \Rightarrow 77,4n = 56n + 16m \Rightarrow n : m = 3 : 4,$$

$X_3$  — оксид  $Fe_3 O_4$ .



2. 1 г железа составляет  $n(\text{Fe}) = 1/56 = 0,018$  моль, т. е. образуется 0,009 моль оксида  $Fe_2 O_3$ , что соответствует 7398 Дж/г. Видно, что это 99% теплоты, необходимой для сублимации, вследствие чего небольшой поступающей энергии достаточно для запуска процесса, и размер промежуточно образующихся частиц железа оказывается меньше.
3. Вследствие малого размера частицы являются пирофорными, то есть способны самовоспламениться на воздухе. Определим количество атомов в частицах по их массе:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{80 \cdot 10^{-9}}{2} \right)^3 = 268 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3,$$

$$m = \rho V = 268 \cdot 10^{-24} \cdot (7,87 \cdot 10^6) = 21 \cdot 10^{-16} \text{ г},$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{m}{M} = \frac{21 \cdot 10^{-16}}{56} = 3,77 \cdot 10^{-17} \text{ моль},$$

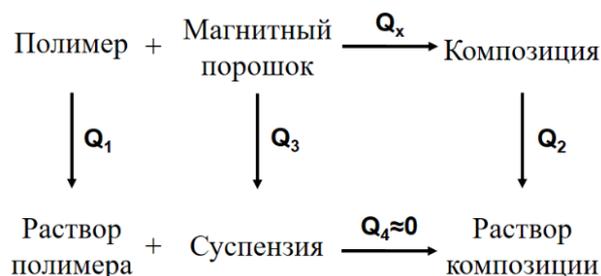
$$N_5(\text{Fe}) = n \cdot N_A = 3,77 \cdot 10^{-17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,3 \cdot 10^7 \text{ шт.}$$

Удельная поверхность — поверхность единицы массы:

$$S_{\text{уд}4} = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{3}{\frac{3,8 \cdot 10^{-6}}{2} \cdot 7,87 \cdot 10^6} = 0,2 \text{ м}^2/\text{г};$$

$$S_{\text{уд}5} = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{3}{\frac{80 \cdot 10^{-9}}{2} \cdot 7,87 \cdot 10^6} = 9,53 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Исходя из измеряемых тепловых эффектов понятно, что промежуточным состоянием является раствор композита растворителя, получаемый смешением суспензии порошка и раствора полимера — составим термохимический цикл. Теплоту смешения наночастиц и матрицы в общем виде можно представить как  $Q_x = Q_1 + Q_3 - Q_2$ . Однако, учитывая, что для образования композита необходимо  $\omega$  г. наполнителя и  $(1 - \omega)$  г. полимера, получаем  $Q_x = (1 - \omega)Q_1 + \omega Q_3 - Q_2$ .



4. Подставляем значения в полученную формулу:

$$Q_{X4} = 0,7 \cdot 5,00 + 0,3 \cdot 0,52 - 2,77 = 0,89 \text{ Дж/г.}$$

$$Q_{X5} = 0,7 \cdot 5,00 + 0,3 \cdot 1,10 - 2,38 = 1,45 \text{ Дж/г.}$$

Теплота смешения для частиц меньшего размера более чем в 1,5 раза больше, что связано с их большей площадью поверхности и обуславливает более прочное взаимодействие: снижение величины удлинения при разрыве и увеличение значений модуля упругости и разрывного напряжения (для ответа достаточно указания на большую площадь поверхности взаимодействия).

### Критерии оценивания

1.	<b>Z, Y</b> по 2 балла, состав <b>X<sub>1</sub>–X<sub>3</sub></b> по 1 баллу, уравнения по 1 баллу	9 баллов
2.	Теплота, выделяющаяся при образовании <b>X<sub>2</sub></b> 1 балл Объяснение 1 балл	2 балла
3.	Объяснение 1 балл	1 балл
4.	Количество атомов частицы <b>X<sub>5</sub></b> 2 балла Значения удельной поверхности по 2 балла	6 баллов
5.	Формула 2 балла	2 балла
6.	Теплоты взаимодействия для композитов <b>X<sub>4</sub></b> и <b>X<sub>5</sub></b> по 2 балла Объяснение 1 балл	5 баллов
<b>Итого:</b>		<b>35 баллов</b>