

«Российское могущество прирастать будет Сибирью...»

М.В. Ломоносов

В год 300-летия Российской академии наук (РАН) и 65-летия основания Новосибирского государственного университета (НГУ), мы продолжаем рассказ о сибирских ученых, много лет проработавших во главе научных институтов Сибирского отделения РАН и/или соответствующих кафедр факультета естественных наук НГУ. В комплекте заданий отмечен вклад в развитие российской науки таких известных ученых, как академик В.В. Болдырев (ИХТТМ и НГУ), академик Р.З. Сагдеев (МТЦ), чл.-корр. РАН, В.И. Овчаренко (ИНХ, МТЦ и НГУ), д.х.н. В.А. Резников (НИОХ и НГУ). Многие из них в настоящее время продолжают активно трудиться на благо российской науки и образования.



Российская Академия Наук

Задание 1. «Неорганические светодиоды»

«Тьма не вечна, и не так уж много места занимает она в мире, а свет и высшая красота, царящие за её пределами, пребудут вечно»

Джон Р. Р. Толкин, «Возвращение короля»

Глядя на экран смартфона или ноутбука, мы видим миллионы или десятки миллионов маленьких источников света – светодиодов, которые вместе позволяют нам видеть сложные изображения. В дисплеях диоды комбинируются в тройки, состоящие из красного, зелёного и синего диодов.

1. Как называются такие тройки диодов? Рассчитайте количество цветов, которые может выдавать такая тройка, если каждый из диодов имеет 256 разных режимов яркости: от 0 (не светит) до 255 (самый яркий).

Светодиоды, излучающие зелёный и красный свет, могут быть изготовлены на основе вещества **Y**, образующегося [реакция 1] при сплавлении 52,33 г металла **M** и 23,17 г красного фосфора. Вещество **Y** без остатка растворяется в концентрированной азотной кислоте [2] с выделением бурого газа, при действии на него раствора натриевой щелочи [3] выделяется бесцветный ядовитый газ с неприятным запахом.

2. Напишите формулы веществ **Y**, **M** и уравнения реакций [1] – [3]. Учтите, что химические свойства металла **M** очень сильно напоминают химические свойства его соседа по группе с меньшим зарядом ядра.

Крупные кристаллы **Y** выращивают из расплава при повышенном давлении для исключения его разложения при высокой температуре. Этот метод выращивания монокристаллов иногда называют методом Чохральского – представляющим собой развитие этого традиционного метода.

При нагревании расплава вещества **Y** до температуры 1500 °С оно разлагается с образованием простых веществ, при этом фосфор переходит в газовую фазу, где находится в равновесии: $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$. В 1984 году Бок и Мюллер в ходе эксперимента получили зависимость:

$$\frac{p^2(P_2)}{p(P_4)} = e^{12,895 - \frac{27890}{T}},$$

где $p(P_2)$, $p(P_4)$ – давление в барах (1 бар = 10^5 Па \approx 1 атм) молекул P_2 и P_4 на стенки сосуда, $e = 2,718$, T – температура (К) ($T(K) = T(^{\circ}C) + 273$).

3. Вычислите соотношение $\frac{p^2(P_2)}{p(P_4)}$ при температуре 1500 °С. Найдите мольные доли молекул P_2 и P_4 в газовой смеси при данной температуре при общем $p(P_2) + p(P_4) = p_{\text{общее}}$ постоянном давлении 1 бар. Мольная доля (X_i) компонента i газовой смеси находится по формуле: $\frac{p_i}{p_{\text{общее}}}$.

В XX веке основной технологической задачей в области производства светодиодов была разработка дешёвого способа производства синего светодиода. В каждом диоде содержится кристалл, нанесённый на инертную подложку; при пропускании через него электрического тока в нём происходят электронные переходы, приводящие к излучению света.

В настоящее время синие светодиоды изготавливают на основе бинарного вещества **X**. Получить **X** (массовое содержание элемента, входящего в состав **M**, равно 83,33%) можно разными способами: действием потока аммиака на металл **M** при 950 °С [4] или взаимодействием двух простых веществ при нагревании [5]. Полученное таким способом **X** представляет собой порошок из множества кристаллов с различными

параметрами. Если же имеется цель получить кристаллы заданной формы и толщины, то можно использовать метод МOCVD (*пер. с англ.* «осаждение металлоорганических соединений из парообразной фазы»). Для этого потоки газа **Q** (массовая доля углерода 31,30%) и аммиака направляют на нагретую подложку, и на ней происходит рост целевого кристалла [6]. Вещество **Q** получают путём взаимодействия расплавленного при 100 °С металла **M** с диметилртутью $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ [7].

4. Определите формулы веществ **Q** и **X**. Напишите уравнения реакций [4–7].

Наконец, отметим, что светодиоды также используются и в индустрии освещения как элементы светодиодных ламп. Они устроены таким образом, что свет диода поглощается люминофором, который затем переизлучает фотоны в диапазоне видимого света. В лампах белого света таким люминофором служит вещество состава $\text{A}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. При действии на раствор 5,0 г $\text{A}_2(\text{SO}_4)_3$ в воде избытка раствора нитрата бария [8] выпадает 7,5 г белого осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах.

5. Определите символ элемента **A**, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнение реакции [8].

Задание 2. «Брожение»

*«Изучение химии имеет двоякую цель: одна – усовершенствование
естественных наук, другая – умножение жизненных благ»*

М.В. Ломоносов

Брожение – биохимический процесс, основанный на окислительно-восстановительных превращениях органических соединений в анаэробных условиях. Брожение с древних времён используется человеком для получения разнообразных продуктов. Многие ученые безуспешно пытались выделить из дрожжей компоненты, катализирующие реакции брожения. Наконец, в 1887 году Эдуард Бюхнер вырастил дрожжи, получил из них экстракт и обнаружил, что эта «мертвая» жидкость способна сбродивать сахара, подобно живым дрожжам, с образованием этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и углекислого газа. Результаты Бюхнера положили начало науке биохимии, а за свои результаты в 1907 году Бюхнер получил Нобелевскую премию по химии.

1. Для получения каких продуктов питания люди используют брожение? Приведите два примера. Что представляла собой «мертвая» жидкость Бюхнера? Напишите уравнение реакции спиртового брожения глюкозы, если её формула – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

25,00 г глюкозы, содержащей 7,00% несакхаристых растворимых примесей, растворили в 150 мл воды и ввели в реакцию спиртового брожения, в результате чего глюкоза частично сбродилась. Выделяющий в ходе реакции газ пропускали через баритовую воду, при этом образовалось 41,98 г осадка.

2. Рассчитайте объёмную и массовую долю этанола в полученном растворе. С помощью какого метода можно получить более концентрированный раствор этанола из имеющегося раствора? Плотность чистого этанола равна 0,789 г/мл, а плотность раствора после брожения равна 0,988 г/мл.

В результате брожения образуется большое количество полупродуктов, среди которых можно обнаружить ряд органических кислот. Для определения кислотности отбирали 20,00 мл забродившей фракции и для нейтрализации кислоты требуется 7,33 мл 0,0500 М раствора NaOH.

3. Предполагая, что единственной кислотой в забродившей фракции является уксусная (CH_3COOH), рассчитайте её массовую концентрацию (г/100 мл).

В качестве источника углеводов можно использовать различные зерновые. Например, сегодня в России одним из наиболее широко используемых видов зернового сырья в технологии производства этанола является ячмень. Традиционное сырьё для этанольной промышленности оценивается на основе содержания крахмала – основного ферментируемого компонента зерна. Для проведения реакции брожения готовят замес: для этого смесь зёрен ячменя с ферментным препаратом подвергают водно-термической обработке. Полученное сусло охлаждают до комнатной температуры, добавляют дрожжи и подвергают ферментации. Раствор, образующийся в конце дрожжевого брожения, будем называть *забродившей фракцией*.

4. Какие вещества называют ферментами? Чем они отличаются от промышленных катализаторов?

Важной задачей в бродильной промышленности является стерилизация оборудования. Для этого, в частности, применяют препарат Антиформин, представляющий собой смесь хлорной извести (массовое содержание кислорода в ней равно 12,60%), кальцинированной и каустической соды. Для хранения продуктов часто используют *консервант*, содержащий 35,14% калия, 28,82% серы и 36,04% кислорода по массе.

5. Почему так важно стерилизовать оборудование перед каждым новым замесом? Напишите брутто-формулы перечисленных компонентов Антиформина и напишите уравнения реакций взаимодействия этих соединений с соляной кислотой и раствором хлорида железа(II). Напишите брутто-формулу описанного консерванта, ответ подтвердите расчётом.

Для определения количества этанола в забродившей фракции провели следующие эксперименты. Из 3450 мл забродившей фракции плотностью 0,985 г/мл получили 230 мл более концентрированного раствора этанола в воде плотностью 0,940 г/мл и 3221 мл этанол-содержащего остатка плотностью 0,988 г/мл (см. п.2).

6. Рассчитайте объёмную и массовую концентрации этанола в исходной забродившей фракции, если объёмная доля этанола в концентрированном растворе этанола равна 45,16%.

В попытке заменить классические углеводородные виды топлива все большую популярность набирает биоэтанол – топливо на основе этилового спирта, полученного из отработанного растительного сырья. Многие автомобильные компании, такие как «Ford», давно ведут разработки двигателей на основе биоэтанола. При идеальном сгорании этанола образуется только углекислый газ и вода.

7. Рассчитайте объём водного раствора с массовым содержанием этанола 95,5% и плотностью 0,809 г/мл, который необходимо сжечь для преодоления расстояния (3300 км) между Новосибирском и Москвой на автомобиле Lada Kalina Sport с мощностью двигателя 136 лошадиных сил при постоянной скорости 205 км/ч. Напишите уравнение реакции сгорания этанола в кислороде. Одна лошадиная сила (л.с.) равна 0,736 кВт = 0,736 кДж/с. Теплоты образования углекислого газа, газообразной воды и этанола в растворе равны 393,5; 241,8; 234,8 кДж/моль соответственно. Теплота, затрачиваемая на испарение воды, равна 44 кДж/моль

Задание 3. «Помеханохимичим?»

«Химию можно определить как предмет занятия химиков»

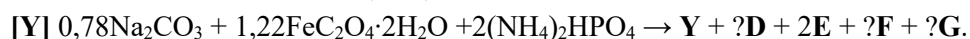
Т.Л. Браун, Г.Ю. Лемей

Науку о химических превращениях, инициируемых приложением внешних механических напряжений к твердым телам, обычно обозначают термином механохимия. Пластическая деформация твердого тела обычно приводит не только к изменению формы твердого тела, но и к накоплению в нём дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакцию способность. Наглядным примером производства с помощью механохимического метода является синтез [реакция 1] вещества А (термоэлектрический материал) в планарной шаровой мельнице. Для этого смешивают 1,12 г металла В и 0,04 моль неметалла С, а затем перетирают эту смесь в течение длительного времени, в итоге получая 2,24 г вещества А.



1. Напишите формулы веществ А – С и уравнение реакции [1]. Приведите название вещества А.

Как вы уже знаете, Новосибирский Академгородок славится большим количеством научных институтов, среди которых есть Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН – один из старейших в Сибири научных институтов (основан как Химико-металлургический институт в 1944 г.). Одним из важнейших результатов, полученных сотрудниками ИХТТМ СО РАН в 2022 году стала работа, посвященная механохимическому синтезу перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов – ближайшей альтернативой литий-ионным аккумуляторам для стационарных устройств хранения энергии. Авторами работы было синтезировано множество соединений, в том числе стехиометрическое соединение X и нестехиометрическое Y, они были получены механохимическим путём по уравнениям реакций [X] и [Y]:



В таблице ниже приведено небольшое описание для веществ D – G, массовое содержание кислорода в них, а также число всех атомов различных элементов, которые входят в состав формульных единиц этих веществ.

D – G	$\omega(O), \%$	Число атомов	Описание
D	0	4	Это газообразное при нормальных условиях вещество в огромных количествах синтезируют из простых веществ [2], причем большую часть получаемого D используют для получения очень полезной для народного хозяйства соли, вводя его в реакцию с азотной кислотой [3].
E	72,73	3	В современной химической промышленности это вещество последнее время принято считать нежелательным, хотя до сих пор никак не удаётся избежать его образования в реакции дожигания F в кислороде [4] и реакции водно-газового сдвига [5], в ходе которой при помощи G избавляются от F , при этом помимо E в продуктах реакции присутствует простое вещество, из которого в том числе получают D . Удалить E из многих газовых смесей довольно просто, для этого достаточно барботировать их через водный раствор карбоната калия [6].
F	57,14	2	Этот оксид иногда считают несолеобразующим, хотя при нагревании и повышенном давлении он реагирует [7] с гидроксидом натрия с образованием формиата натрия ($\omega(\text{Na}) = 33,82\%$) в качестве единственного продукта реакции. Если нагреть эту соль выше $400\text{ }^\circ\text{C}$, то она разлагается [8] с образованием оксалата натрия и самого легкого из газов. При действии на оксалат натрия концентрированной серной кислотой при нагревании [9] из раствора в равных количествах выделяются F и E .
G	88,89	3	Мы уверены, что хотя бы у одного из участников Олимпиады, которые сейчас находятся вместе с Вами в аудитории, найдется с собой бутылочка с этим жидким веществом.

2. Напишите формулы веществ **D – G** и уравнения реакций [2] – [9]. Чем так полезна для Нархоза соль, которая образуется в ходе реакции [3]? Изобразите структурную формулу и укажите геометрическую форму молекул, из которых состоит вещество **G**. Какие типы химических связей присутствуют в этом веществе в твёрдом состоянии?

3. Напишите формулы веществ **X, Y** и уравнения реакций [X], [Y], если вещества **X, Y** содержат 4 разных элемента, а число атомов на одну формульную единицу этих веществ равно 20 и 11,78 соответственно. Определите степени окисления переходных элементов в этих соединениях, если они являются целыми числами.

В период с 1976 по 1998 годы ИХТТМ СО РАН возглавлял ныне академик РАН Владимир Вячеславович Болдырев (на фото справа), один из основателей сибирской школы химиков-твёрдотельщиков. В честь трёхсотлетия со дня основания Российской академии наук В.В. Болдырев был награжден Благодарностью Президента Российской Федерации за заслуги в развитии отечественной науки и многолетнюю плодотворную научную деятельность.



Одним из важнейших итогов деятельности учёного явилась впервые сформулированная В.В. Болдыревым проблема локализации и автолокализации химических реакций, протекающих на границе раздела твёрдой фазы, являющаяся основной в современных теориях механизма и кинетики химических реакций в твердой фазе, лимитируемых кинетической стадией. Практика последующего развития химии твердого тела подтвердила правильность и большую ценность этого предвидения, определив, тем самым, развитие нового направления в топохимии. В частности, в процессе работы были предложены механизмы термического разложения оксалатов ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) [10], перманганатов [11] щелочных металлов и перхлората аммония [$300\text{ }^\circ\text{C}$ – 12, $380\text{ }^\circ\text{C}$ – 13], используемые многими специалистами в области химии твердого тела и в настоящее время.

4. Что такое топохимия, которая является подразделом механохимии? Напишите уравнения реакций [10] – [13], в качестве щелочного металла используйте калий. В ходе реакций [10] и [11] образуются двухатомные газы, которые могут реагировать между собой [4]. Продукты реакций [12] и [13], охлажденные до комнатной температуры, содержат в газовой фазе хлор и кислород, но два разных оксида азота, молярные массы которых соотносятся как 1 : 1,47. Более тяжелый оксид образуется в реакции [12].