



Задание 1

АВТОКАТАЛИЗ



Вещество А автокаталитически превращается в вещество Р. Схему автокатализа можно представить комбинацией двух реакций:

$$A = P (k)$$

$$A + nP = (n+1)P (m)$$

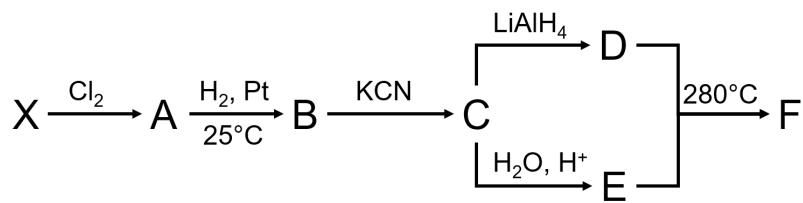
Здесь в скобках указаны обозначения констант скоростей реакций – m и k . Порядок реакции по каждому из веществ на соответствующей стадии равен коэффициенту при этом веществе в уравнении этой стадии.

Вопросы:

1. Напишите все возможные значения n в приведенном уравнении автокатализа.
2. Пусть численное значение m больше численного значения k в 10000 раз, начальная концентрация вещества А равна 0,010М, начальная концентрация вещества Р равна нулю. Определите, при какой концентрации вещества А в течение этой реакции будет достигнуто максимальное значение скорости образования вещества Р (только для $n=1$).
3. Определите значение этой максимальной скорости, если $k=0,001 \text{ с}^{-1}$ (только для $n=1$).
4. Определите, чему равна скорость реакции образования вещества Р в момент времени, когда образовалось 99% продукта от максимально возможного количества (можно использовать данные из предыдущих пунктов, n также равно 1).
5. Приведите пример хотя бы одной автокаталитической реакции. Напишите уравнение этой реакции.

Задание 2

Высокомолекулярное соединение F, обладающее полезными свойствами, может быть получено из соединения X по следующей схеме:



113 г соединения F подвергли полному гидролизу в кислой среде при нагревании до образования исходных веществ D и E. Причём, необходимо и достаточно 1 моль NaOH, для полного взаимодействия с образовавшимся количеством вещества E.

Вопросы:

1. Составьте уравнения реакций.
2. Укажите строение веществ A – F и X.
3. Какой еще полимер можно получить из вещества X?

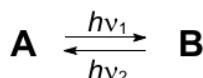
Задание 3

Полимеры - хамелеоны



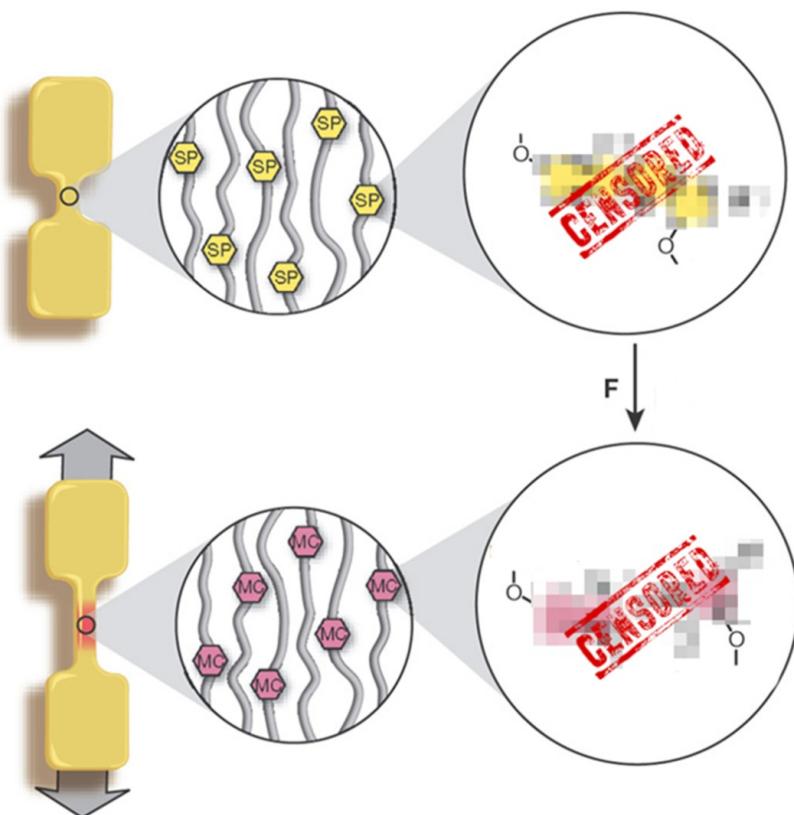
Фотохромными (фоточувствительными) называются молекулы, которые могут обратимо изменять свою структуру под воздействием света:

Схема 1.



К таким фотохромным соединениям относятся и спиропираны – органические молекулы, состоящие из двух перпендикулярных друг другу ароматических фрагментов. В исходном состоянии молекулы спиропирана бесцветны, но при УФ-облучении они способны «раскрываться» в мероцианиновую форму (с гетеролитическим разрывом связи C-O), которая имеет фиолетовый цвет, и способна переходить обратно в спиропирановую форму при воздействии видимого света.

Однако, недавно ученые нашли еще один интересный способ применения спиропиранов: в 2009 году в журнале *Nature* была опубликована статья, в которой описывалось, как уникальное строение молекулы спиропирана было использовано для создания полимера, который способен изменять свой цвет при механическом воздействии:



Ниже представлена схема синтеза спиропирана **H**, который был использован для полимеризации в оригинальной работе и окрашивал полимер при механическом воздействии. Также на схеме описан синтез похожего спиропирана **J**, который, согласно основным выводам исследователей, не должен окрашивать полимер при растяжении:



* ТГФ: тетрагидрофуран

Известно, что в спектре ЯМР ^1H (25 МГц) для соединения **A** в ароматической области наблюдаются два синглетных сигнала равной интегральной интенсивности, в то время как в спектрах ЯМР ^1H для побочных продуктов реакции получения **A** в указанной области наблюдаются дублеты. Также известно, что для соединения **C** спектр ЯМР ^1H (25 МГц) содержит сигналы от протонов в ароматической области (3 протона) и от 3 групп неэквивалентных протонов (12 протонов) в алифатической области спектра. А для соединения **G** спектр ЯМР ^1H (25 МГц) содержит сигналы от протонов в ароматической области (7 протонов), от 2 групп неэквивалентных протонов (9 протонов) в алифатической области спектра, и от 2 протонов соответствующих гидроксильным группам. При этом, мероцианиновые формы соединений **G** и **I** могут иметь *цис*- или *транс*- конфигурацию

Вопросы:

1. Расшифруйте схему синтеза спиропиранов **H** и **J**, нарисуйте структурные формулы соединений **A-J**.
2. Назовите тип (не механизм) каждой описанной реакции и дайте названия именным реакциям, если они присутствуют.
3. Нарисуйте структурную формулу мероцианиновой формы соединения **G**. Объясните появление окрашивания у мероцианиновой формы соединения **G** в отличие от спиропирановой формы.
4. Объясните, почему включение спиропирана **H** в полимер позволяет изменять цвет полимера при растяжении, а включение спиропирана **J** в полимер не добавляет полимеру подобных особенностей.
5. Сформулируйте фундаментальные цели, для которых учеными были проведены исследования с полимерами, модифицированными спиропиранами.
6. Приведите хотя бы 1 пример реального практического использования фотохромных соединений в повседневной жизни.

Задание 4

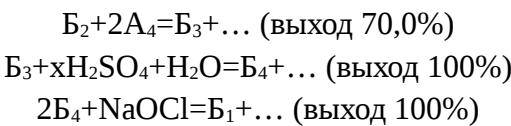
НЕОЖИДАННЫЕ СТОРОНЫ ХИМИИ ОДНОГО ЭЛЕМЕНТА



В 1928 г. исследовательской группой Отто Руффа в Германии было получено термодинамически устойчивое соединение A_1 (устойчивость его стала большой неожиданностью). Как оказалось, его синтез можно провести по двум основным путям. Суть первого способа заключается в электролизе соли A_2 (она является солью кислоты A_3) с кислотой A_3 . Суть второго – в реакции между газообразным простым веществом A_4 и веществом A_5 на медном катализаторе.

Известно, что из A_4 в одну стадию можно получить A_3 , а из A_5 в одну стадию можно получить A_2 .

Оказалось, что существуют и другие соединения-родственники A_1 с таким же качественным составом. Одно из них, вещество B_1 , можно получить реакцией между медью и A_1 – именно таким способом оно было впервые получено в 1957 году. Сегодня B_1 получают по другой схеме (коэффициенты расставлены верно):





Известно, что если взять 1,648 г B_2 , то по данной схеме получится ровно 1 г B_1 , а на промежуточной стадии будет получено 1,019 г B_4 . B_1 является сильным окислителем, что можно проиллюстрировать реакциями:

- (а) $1\text{SiH}_4 + 2\text{B}_1 = \dots$
 (б) $10\text{Li} + 1\text{B}_1 = \dots$

Также известно, что B_2 – органическое соединение, синтезированное известным химиком из изомерного ему соединения B_5 . Эта реакция опровергла теорию витализма и дала старт новой эпохи в химии.

1. Определите все зашифрованные вещества, если дополнительно известно, что отношение молярных масс $\text{A}_1:\text{B}_3=0,740$. Напишите шесть уравнений реакций, описанных в условии и связанных с синтезом веществ A_1 и B_1 .
2. Какой ученый осуществил реакцию, опровергшую теорию витализма? Приведите его имя и фамилию.
3. Молекула A_1 имеет пирамидальную форму. Угол между любыми двумя связями в этой молекуле равен 102,5 градуса, а дипольный момент каждой связи равен 0,234Д. Определите полный дипольный момент этой молекулы, приведите расчеты. Если Ваш ответ будет неверен, то может быть оценена часть ваших расчетов.
4. Напишите реакции (а) и (б).
5. Многие химические свойства вещества B_1 обусловлены его частичной диссоциацией его на две частицы: $\text{B}_1=2\text{B}_0$. Это, разумеется, равновесный процесс, и его константа равновесия при 298К равна 0,03. При этом $\Delta H=83,20 \text{ кДж/моль}$.
6. Определите ΔS и ΔG этой реакции при 298К.
7. Является ли B_0 радикалом?
8. Напишите продукты реакции B_0 с
 - a) NO
 - b) Cl_2
 - c) $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$

Задание 5

ПОЗНАКОМИМСЯ С СОДОЙ



Сода NaHCO_3 является одним из наиболее распространенных химических веществ, с которым можно иметь дело дома. Ее химические свойства, наверное, знает каждая домохозяйка. Некоторые ее особенности мы осветим в этой задаче.

Ровно 155 лет назад в 1861 году бельгийским инженером-химиком Эрнестом Сольве был запатентован промышленный способ получения Na_2CO_3 . Через водный раствор хлорида натрия пропускают аммиак и углекислый газ, в результате которого и получается NaHCO_3 (реакция 1). Затем из нее получают основной продукт Na_2CO_3 (реакция 2).

Вопросы:

1. Напишите уравнения этих реакций и укажите условия их проведения.
2. Водные растворы этих веществ находят применение в аналитической химии для приготовления буферных растворов и служат отличными непортящимися реагентами.
3. Рассчитайте pH водных растворов:
 - a. 0,20 M Na_2CO_3
 - b. 0,01 M Na_2CO_3
 - c. буферного раствора полученного смешением 10 мл 0,05 M NaHCO_3 и 30 мл 0,20 M Na_2CO_3
4. Справочные данные: $\text{Ka}_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 2,5 * 10^{-4}$, $\text{Ka}_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,7 * 10^{-11}$, $\text{K}_w = 1 * 10^{-14}$
5. Зависит ли от разбавления pH буферного раствора?
6. Для определения смеси NaHCO_3 , Na_2CO_3 и неизвестного карбоната или гидрокарбоната X навеску 0,1 г полностью растворили в воде. На титрование раствора с индикатором фенолфталеином было израсходовано 6,5 мл 0,10 M HCl, затем на титрование полученного раствора с метиловым оранжевым было израсходовано 10,7 мл. Известно, что при нагревании исходного раствора происходит изменение окраски

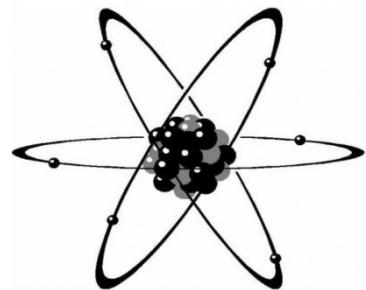


лакмусовой бумажки.

7. Определите X. Ответ подтвердите расчетом.
8. Определите массовые доли всех компонентов смеси.
9. Чем обусловлено изменение окраски лакмусовой бумажки? Напишите уравнение реакции.

Задание 6

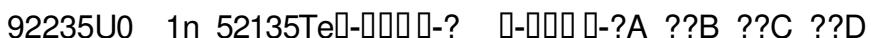
МИРНЫЙ АТОМ



Современная цивилизация немыслима без электрической энергии. Выработка и использование электричества увеличивается с каждым годом, но перед человечеством уже маячит призрак грядущего энергетического голода из-за истощения месторождений горючих ископаемых и все больших экологических потерь при получении электроэнергии.

Энергия, выделяющаяся в ядерных реакциях, в миллионы раз выше, чем та, которую дают обычные химические реакции (например, реакция горения), так что теплотворная способность ядерного топлива оказывается неизмеримо большей, чем обычного топлива. Использовать ядерное топливо для выработки электроэнергии чрезвычайно заманчивая идея.

Известно, что в ядерной энергетике используют изотоп урана ^{235}U , в котором возможна самоподдерживающаяся ядерная реакция, поэтому этот изотоп используют как топливо в ядерных реакторах и в ядерном оружии. Схематически основные процессы, происходящие в реакторе, можно изобразить следующим образом:



Вопросы:

1. Определите элементы A-D и допишите недостающие обозначения.
Именно деление ядер урана сопровождается выделением большого количества тепла. Рассмотрим первую из указанных реакций:



2. Определите элемент Е. Рассчитайте энергию, выделяющуюся в ходе реакции (в МэВ). Используйте следующие значения атомных масс:

$$m(^{235}\text{U}) = 235,0493 \text{ а.е.м.};$$

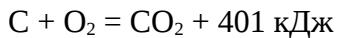
$$m(^{135}\text{Te}) = 134,9165 \text{ а.е.м.};$$

$$m(^{?}\text{E}) = (?-1),9128 \text{ а.е.м.};$$

$$m(n) = 1,0087 \text{ а.е.м.};$$

$$1 \text{ а.е.м.} \cdot \text{с}^2 = 931,5 \text{ МэВ.}$$

Чтобы представить себе, насколько огромна выделяющаяся энергия, можно сравнить это с количеством тепла выделяющейся в ходе реакции горения угля:



3. Учитывая результат, полученный в п.2, определите, какое количество энергии выделится (в кВт·ч) из 1 г урана. (1 Дж = 1 Вт·с; 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Сколько угля с массовой долей углерода 75% необходимо, чтобы получить такое же количество энергии?

30 лет назад 26 апреля 1986 г. произошла авария на Чернобыльской АЭС. Авария расценивается как крупнейшая в своём роде за всю историю атомной энергетики, как по предполагаемому количеству погибших и пострадавших от её последствий людей, так и по экономическому и экологическому ущербу.

Ученые выделили в выбросах из аварийного реактора Чернобыльской АЭС 23 основных радионуклида. В настоящее время основным дозообразующим радионуклидом в зоне отчуждения является ^{137}Cs . Он легко поступает в растения через корневую систему, так как по химическим свойствам близок к элементам I группы. В человеческий организм цезий попадает, когда человек дышит или принимает пищу. Накапливаясь в организме, цезий вызывает внутреннее облучение, а также всасывается в кровь человека.

4. *Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, - 29,7 лет. В каком году количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?*

При делении ядер урана из их осколков образуются ядра более легких элементов. Среди них есть и ^{135}Xe , который активно захватывает свободные нейтроны. Если реактор работает в стабильном режиме, то атомы ^{135}Xe довольно быстро выгорают и на работу реактора не влияют. Однако, при резком и быстром снижении, по каким либо причинам, мощности реактора ксенон выгорать не успевает и начинает накапливаться в реакторе, значительно способствуя снижению мощности реактора. Нарастает явление так называемого ксенонового отравления реактора или «йодной ямы». В таких условиях реактором становится тяжело управлять, и он может выйти из под контроля. Инструкции требуют, чтобы оператор опустил управляющие стержни и окончательно остановил реактор, однако, 26 апреля 1986 г этого сделано не было, наоборот, мощность реактора была увеличена, что сыграло немаловажную роль в сценарии событий приведших к катастрофе.

Реактивность - это универсальная характеристика состояния реактора, происходящих в нем физических процессов, и поведения реактора во времени. Реактивность реактора, работающего на постоянном уровне мощности, равна нулю (критический реактор). Если реактивность больше нуля, то мощность реактора растет, он разгоняется. Если реактивность меньше нуля, то мощность падает, реактор глохнет.



5. Используя таблицу, постройте график зависимости реактивности реактора от времени с момента остановки реактора для потоков нейтронов $J = 10^{14}$ частиц в секунду на см^2 в условиях ѹодной ямы. Реактор РБМК-1000, используемый в ЧАЭС, можно активировать при значении реактивности -0,1. Определите по графику, сколько времени жители Припяти имели бы перебои с электричеством.

Время с момента

остановки реактора, ч	0	2	5	7	10	15	20	30	50	60
Реактивность	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Справочные данные для расчетов:

$$k = \ln 2 / t_{1/2} ; \quad t = t_{1/2} \ln 2 / k , \text{ где } k - \text{константа полураспада.}$$