

Задача 1. Элемент утренней звезды

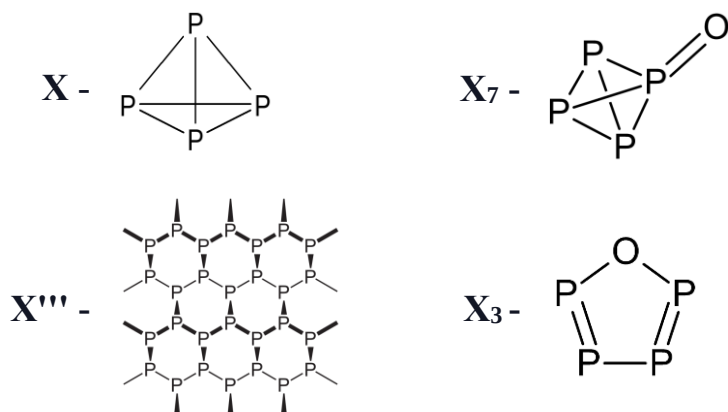
1. Элемент **X** в данном контексте — это фосфор (P). Название происходит от греческого слова "φωσφόρος" (phosphoros), что означает "несущий свет". Это связано с тем, что белый фосфор светится в темноте при окислении на воздухе, что напоминает утреннюю звезду (Венеру).

Таким образом, зашифрованный элемент и вещества:

X - P _{бел}	X₁ - P ₂	X₆ - POCl ₃
X' - P _{кр}	X₂ - P ₂ O	X₇ - P ₄ O
X'' - P _{мет}	X₃ - P ₄ O	X₈ - P ₄ O ₆
X''' - P _{чер}	X₄ - P ₂ C ₁₂ H ₁₆	X₉ - P ₄ O ₈
??? - Ca ₃ (PO ₄) ₂	X₅ - P ₄ O ₁₀	

2. Тривиальные названия аллотропных модификаций: **белый фосфор, металлический фосфор, красный фосфор, чёрный фосфор**.

Структурные формулы веществ:



3-4. Реакция образования **X₄** названа в честь **Дильса - Альдера**.

X'' имеет **чёрную** окраску.

5. **P₄O (X₇)** может существовать в водном растворе практически неограниченно долго.

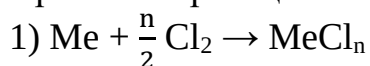
Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Формулы соединений X, X', X'', X''', ???, X ₁ -X ₉
<i>по 1 баллу</i> | 14 баллов |
| 2. Тривиальные названия аллотропных модификаций
фосфора <i>по 1 баллу</i> | 3 балла |
| Структурные формулы <i>по 1 баллу</i> | 4 балла |
| 3. Окраска вещества X'' | 1 балл |
| 4. Название реакции | 1 балл |
| 5. Формула оксида | 2 балла |

ИТОГО 25 баллов

Задача 2. Каталитический металл

1. Уравнение реакции металла с хлором в общем виде:



Если принять атомную массу металла за x , то количество вещества исходной навески и полученного хлорида составят:

$$n(\text{Me}) = \frac{1,000}{x} \text{ и } n(\text{MeCl}_n) = \frac{4,944}{x+35,5 \cdot n}$$

Из уравнения реакции:

$$n(\text{Me}) = n(\text{MeCl}_n), \text{ тогда } \frac{1,000}{x} = \frac{4,944}{x+35,5 \cdot n}$$

После преобразования уравнения получаем следующее:

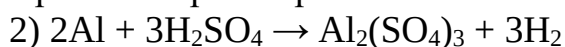
$$x = \frac{x + 35,5 \cdot n}{4,944} \rightarrow x \cdot \left(1 - \frac{1}{4,944}\right) = \frac{35,5}{4,944} \cdot n \rightarrow x = 9n$$

После перебора n получаем: $n = 3$, тогда $x = 27 = M(\text{Al})$

X - Al

A - AlCl₃

2. Уравнение растворения алюминия в серной кислоте:



Б - Al₂(SO₄)₃

Количество молей алюминия:

$$n(\text{Me}) = \frac{1 \cdot 1000 \cdot 1000}{27} = 37037,04 \text{ моль}$$

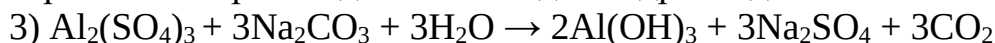
Количество серной кислоты из уравнения *реакции 2*:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{3}{2} n(\text{Al}) = 55555,56 \text{ моль}$$

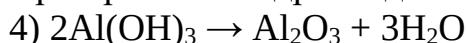
Тогда объем раствора серной кислоты (с заданными параметрами) будет:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_{4\text{p-p}}) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\frac{\omega_{\text{масс}}}{100} \cdot \rho} = \frac{55555,56 \cdot 98}{\frac{13}{100} \cdot 1,09} = 38422332 \text{ мл} = \mathbf{38,4 \text{ м}^3}$$

3. В результате взаимодействия раствора сульфата алюминия с раствором карбоната натрия выделяется осадок гидроксида алюминия:

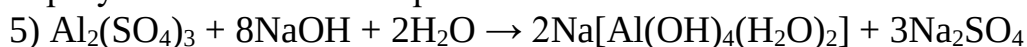


При прокалке гидроксида алюминия образуется оксид алюминия:



Г - Al(OH)₃; В - Al₂O₃

При растворении сульфата алюминия в концентрированной натриевой щелочи образуется алюминат натрия:



Д - Na[Al(OH)₄(H₂O)₂]

За правильный ответ также принимаются: **Na[Al(OH)₄]** и **Na₃[Al(OH)₆]**

Выразим массовую долю алюминия в веществе **Д**, через молярную массу **Д** и n - количество алюминия в брутто формуле **Д**:

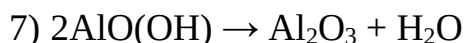
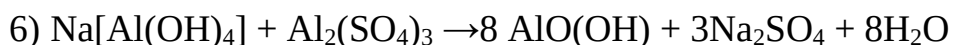
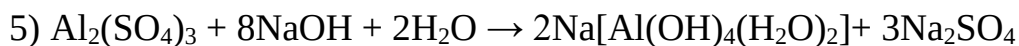
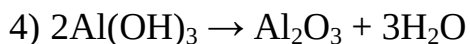
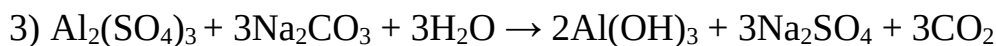
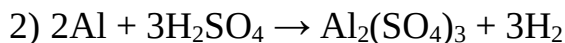
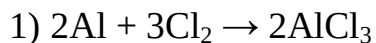
$$\omega_{\text{Al}} = \frac{27 \cdot n}{M(\text{Д})} = 0,45 \rightarrow M(\text{Д}) = \frac{27 \cdot n}{0,45} = 60 \cdot n$$

При $n = 1$, брутто формуле Д соответствует - AlO_2H

При $n = 2$, брутто формуле Д соответствует - $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_2$

Е - $\text{AlO}(\text{OH})$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4. Уравнения реакций (реакции с неверными коэффициентами, но верными веществами оцениваются половиной от возможного балла):



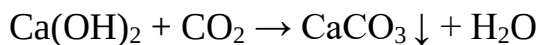
Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Формулы соединений Х, А по 2 балла | 4 балла |
| 2. Формула соединения Б 2 балла
Объём р-ра $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 балл | 3 балла |
| 3. Формулы соединений В-Е по 2 балла | 8 баллов |
| 4. Уравнения реакций 1-7 по 1 баллу
Ответы на вопросы по 1 баллу | 10 баллов |

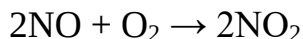
ИТОГО 25 баллов

Задача 3. Химия производных графена

1. Газ X, образование которого можно ожидать при окислении аллотропной модификации углерода – оксид углерода (IV) CO₂. Помутнение раствора гидроксида кальция наблюдается из-за протекания реакции:

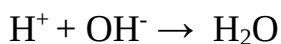


Газ Y, бурящийся на воздухе, – оксид азота (II) NO:



Поскольку диоксид углерода не образовался, логично предположить частичное окисление графена с образованием органического вещества. Соединение A, исходя из описания его свойств, – высокосимметричная поликарбоновая кислота. Допустим, она содержит в своем составе x атомов C, y атомов H и z атомов O, то есть ее состав отражается формулой C_xH_yO_z.

При титровании кислоты реакция нейтрализации может быть записана следующим образом:



$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$$

При этом количество A в навеске равно:

$$n_A = \frac{m}{M(A)} = \frac{0,2375}{M(A)}$$

Если допустить, что все протоны в соединении A являются кислотными, то количество кислотных протонов:

$$n_{\text{H}^+} = y \cdot n_A = \frac{0,2375 \cdot y}{M(A)}$$

Количество щелочи в расчете на полную навеску составляет:

$$n_{\text{OH}^-} = C_{\text{щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = 0,030 \cdot 0,0139 \cdot \frac{100}{10} = 0,042 \text{ моль,}$$

откуда

$$\frac{0,2375}{M} \cdot y = 0,042, \text{ то есть } M = 56,95y$$

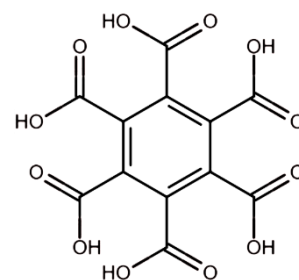
Поскольку нам известна масса кислоты, которую можно получить окислением навески графена, понятно, что в соответствии с реакцией окисления $\text{xC} \rightarrow \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$,

$$\frac{m(\text{C})}{A_r(\text{C})} = n(A) \cdot x, \frac{0,1000}{12} = \frac{0,2375}{M(A)} \cdot x, \text{ откуда } M(A) = 28,5 \cdot x.$$

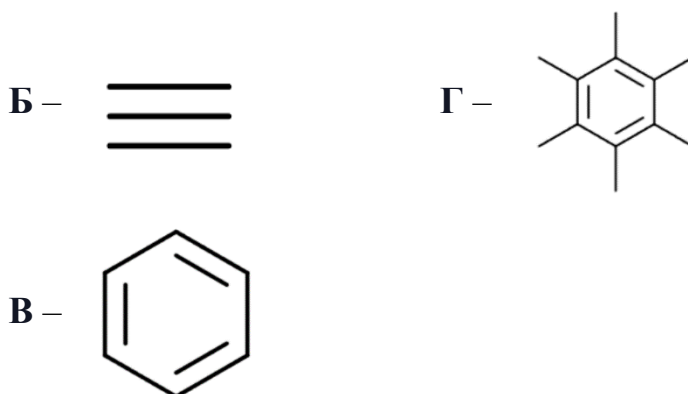
Таким образом, отношение атомов углерода и водорода в молекуле A $x:y=2:1$. Логично предположить, что кислотность обусловлена наличием карбоксильных групп COOH. Молярная масса соответствует простейшей

формуле $C_2H_1O_2$, то есть $C-COOH$. Очевидно, что в таком случае молекула **A** содержит несколько карбоксильных групп и её формула имеет вид $(C_2H_1O_2)_y$.

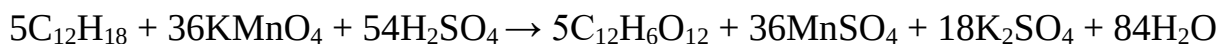
Структура должна быть высокосимметричной, чтобы все протоны были эквивалентны, а атомы углерода должны формировать скелет с кратными связями, не содержащий атомов водорода. С учетом приведенной схемы синтеза соединение **A** – бензолгексакарбоновая кислота.



2. Схема синтеза достаточно понятна. Гидролиз карбида кальция приводит к выделению **ацетилена (Б)**, тримеризацией которого на активированном угле можно получить **бензол (В)**. Продуктом метилирования бензола является гексаметилбензол (**Г**).

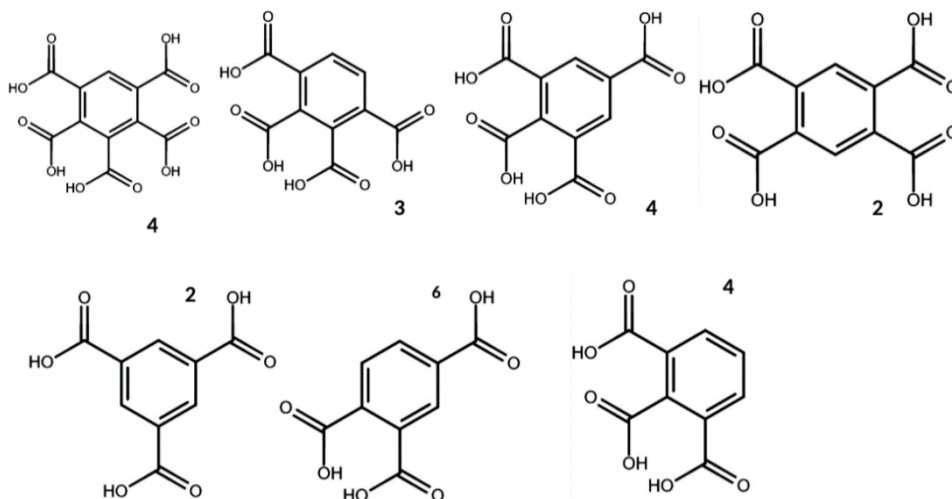


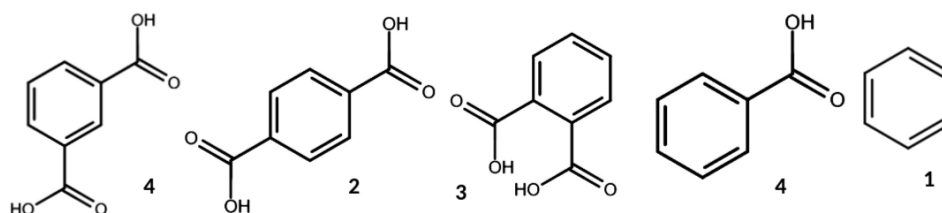
Уравнение реакции последней стадии синтеза:



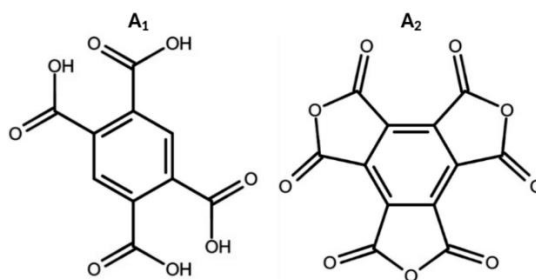
Сумма коэффициентов – **238**

3. Понятно, что при нагревании кислота **A** будет разлагаться с выделением CO_2 и/или H_2O . Поскольку **В** – бензол, ясно, в условиях получения **A₁** постепенно отщепляются карбоксильные группы. При этом возможно образование следующих структур (цифрой указано количество неэквивалентных протонов):





Из подходящих соединений ангидрид может образовывать лишь одна структура. С соединением A_2 , не имеющим водорода, все просто – образуется ангидрид кислоты A .



4. *Сажа* – аморфный углерод без каких-либо упорядоченных связей между атомами углерода.

В *алмазе*, напротив, каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Другими словами, каждый углерод, образуя 4 одинарные связи, находится в sp^3 гибридизации. Вряд ли такая прочная структура при окислении переформируется в что-то похожее на бензол, поэтому этот вариант тоже отпадает.

Графит, по сути, состоит из слоев графена, все атомы в нем sp^2 -гибридизированы, что позволяет ему реагировать аналогичным образом.

Система оценивания:

1. Формулы соединений X и A по 2 балла	10 баллов
Структурная формула вещества A 6 баллов	
2. Структурные формулы B - G по 2 балла	9 баллов
Сумма коэффициентов реакции 3 балла	
3. Структурные формулы A_1 и A_2 по 2 балла	4 балла
4. Выбор и обоснование модификации углерода по 1 баллу	2 балла
ИТОГО	25 баллов

Задача 4. Техника безопасности по гемоглобину

1. В соответствии с определением константа равновесия реакции оксигенирования гемоглобина выражается через активности реагентов и продуктов:

$$K = \frac{a_{Hb \cdot 4O_2}}{a_{Hb} \cdot a_{O_2}^4}$$

Полагая, что гемоглобин во всех формах образует идеальный раствор, активности оксигенированной $Hb \cdot 4O_2$ и дезоксигенированной Hb форм равны их молярным концентрациям $[Hb \cdot 4O_2]$ и $[Hb]$ соответственно. Атмосферный кислород с большой степенью точности можно считать идеальным газом, так что его активность равна его парциальному давлению P_{O_2} , выраженному в долях от стандартного давления, равного 1 атм или 760 Торр. Таким образом,

$$K = \frac{[Hb \cdot 4O_2]}{[Hb] \cdot P_{O_2}^4}$$

Равновесная степень оксигенации по определению равна:

$$s = \frac{[Hb \cdot 4O_2]}{[Hb] + [Hb \cdot 4O_2]} \cdot 100\%$$

Отсюда $[Hb \cdot 4O_2] = \frac{s}{100\% - s} [Hb]$, поэтому:

$$K = \frac{s}{100\% - s} \cdot \frac{1}{P_{O_2}^4}$$

Для определения численного значения константы равновесия можно выбрать какую-либо пару значений $(P_{O_2}; s)$ из приведённого графика. Например, для $s = 50\%$ равновесные давления кислорода и константы равновесия оксигенирования всех трёх форм гемоглобина равны соответственно

$$P_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \approx 77 \text{ Торр} = 0,1013 \text{ атм}; P_{\alpha\alpha\beta\beta} \approx 25 \text{ Торр} = 0,0329 \text{ атм}; P_{\beta\beta\beta\beta} \approx 13 \text{ Торр} = 0,0171 \text{ атм};$$

$$K_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \approx 9,5 \cdot 10^3; K_{\alpha\alpha\beta\beta} \approx 8,5 \cdot 10^5; K_{\beta\beta\beta\beta} \approx 1,2 \cdot 10^7.$$

Важно отметить, что для корректного расчета константы равновесия давление, соответствующее степени оксигенирования s , следует подставлять в долях от стандартного, равного 760 Торр.

Также полезно знать, что в научных исследованиях параметры модельной зависимости, в данном случае $s(P_{O_2})$, определяют не по одной точке, а по целому набору точек $(P_{O_2}; s)$, при этом попутно проверяя применимость модели. Для этого экспериментальные точки наносят на график в так

называемых *линеаризующих координатах* – таких координатах, в которых модельная зависимость заведомо превращается в прямую линию. Модель применима, если экспериментальные точки в линеаризующих координатах образуют прямую линию. Например, для модели Хилла такими координатами будут $\left(\frac{1}{P_{O_2}^4}; \frac{100\%}{s}\right)$, поскольку:

$$\frac{100\%}{s} = 1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{P_{O_2}^4}$$

2. Если обозначить P_{50} за парциальное давление кислорода, при котором $s = 50\%$, то зависимость $s(P_{O_2})$ в модели Хилла можно переписать следующим образом:

$$s = \frac{100\%}{1 + \left(\frac{P_{50}}{P}\right)^4}$$

Гипоксемия отсутствует, если $s \geq 90\%$, т.е. при давлениях:

$$P \geq \frac{P_{50}}{\left(\frac{100\%}{90\%} - 1\right)^{\frac{1}{4}}} \approx 1,732 \cdot P_{50} = P_{min}$$

Взяв значения P_{50} для всех форм гемоглобина из предыдущего пункта, получим:

$$P_{min,\alpha\alpha\alpha\alpha} \approx 133 \text{ Торр}; P_{min,\alpha\alpha\beta\beta} \approx 43 \text{ Торр}; P_{min,\beta\beta\beta\beta} \approx 23 \text{ Торр}.$$

Соответствующее содержание кислорода (по объёму) в воздухе определим по закону Бойля–Мариотта как отношение вычисленного парциального давления кислорода и полного давления атмосферного воздуха на уровне моря:

$$x_{min} = \frac{P_{min}}{760 \text{ Торр}} \cdot 100\%$$

$$x_{min,\alpha\alpha\alpha\alpha} \approx 17,5\%; x_{min,\alpha\alpha\beta\beta} \approx 5,7\%; x_{min,\beta\beta\beta\beta} \approx 3,0\%.$$

3. Если парциальное давление кислорода падает вдвое каждые $H = 7600$ м, то:

$$P_{O_2}(h) = P_{O_2}(0) \cdot 2^{-\frac{h}{H}}$$

Здесь h – высота над уровнем моря в метрах, $P_{O_2}(0) = 21\% \cdot 760 \text{ Торр} \approx 160 \text{ Торр}$ – парциальное давление кислорода на уровне моря. Граница зоны смерти h_{max} определится из условия отсутствия гипоксемии, вызванной недостатком кислорода в окружающем воздухе:

$$P_{O_2}(h) \geq P_{min} = P_{O_2}(h_{max})$$

$$h_{max} = H \cdot \log_2 \left(\frac{160 \text{Торр}}{P_{min}} \right) = H \cdot \frac{\ln(160 \text{Торр}/P_{min})}{\ln 2}$$

Расчет для всех трех форм гемоглобина даёт следующие значения:

$$h_{max,\alpha\alpha\alpha\alpha} \approx 2\,027 \text{ м}; h_{max,\alpha\alpha\beta\beta} \approx 14\,407 \text{ м}; h_{max,\beta\beta\beta\beta} \approx 21\,268 \text{ м}.$$

4. При совместном связывании кислорода и угарного газа с гемоглобином равновесное состояние будет описываться уже двумя константами связывания:

$$K_{O_2} = \frac{a_{Hb \cdot 4O_2}}{a_{Hb} \cdot a_{O_2}^4}, K_{CO} = \frac{a_{Hb \cdot 4CO}}{a_{Hb} \cdot a_{CO}^4}$$

В прежних приближениях эти константы равновесия можно переписать в следующем виде:

$$K_{O_2} = \frac{[Hb \cdot 4O_2]}{[Hb] \cdot P_{O_2}^4}, K_{CO} = \frac{[Hb \cdot 4CO]}{[Hb] \cdot P_{CO}^4}$$

Степень оксигенирования гемоглобина теперь должна быть записана как отношение количества гемоглобина, связанного с кислородом, к общему количеству гемоглобина – свободному, оксигенированному и карбоксигенированному:

$$s = \frac{[Hb \cdot 4O_2]}{[Hb] + [Hb \cdot 4O_2] + [Hb \cdot 4CO]} \cdot 100\%$$

Выразив $[Hb \cdot 4O_2] = K_{O_2} \cdot P_{O_2}^4 \cdot [Hb]$ и $[Hb \cdot 4CO] = K_{CO} \cdot P_{CO}^4 \cdot [Hb]$, получим:

$$s = \frac{K_{O_2} \cdot P_{O_2}^4}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2}^4 + K_{CO} \cdot P_{CO}^4} \cdot 100\%$$

Повышение парциального давления угарного газа приводит к понижению степени оксигенирования гемоглобина и риску развития гипоксии. Предельно допустимое содержание угарного газа $x_{CO,max}$ (по объёму) определим через парциальное давление $P_{CO,max}$, при котором степени оксигенирования составляет 90%:

$$s = \frac{K_{O_2} \cdot P_{O_2}^4}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2}^4 + K_{CO} \cdot P_{CO}^4} \cdot 100\% \geq 90\%$$

$$P_{CO} \leq \left(\frac{\left(\frac{100\%}{90\%} - 1 \right) K_{O_2} \cdot P_{O_2}^4 - 1}{K_{CO}} \right)^{\frac{1}{4}} = P_{CO,max}$$

Учитывая, что давление здесь выражено в долях от стандартного, равного 760 Торр, по закону Бойля–Мариотта получим искомое содержание по объёму:

$$x_{CO,max} = \frac{P_{CO,max}[\text{Торр}]}{760 \text{ Торр}} \cdot 100\% = \left(\frac{\left(\frac{100\%}{90\%} - 1 \right) K_{O_2} \cdot P_{O_2}^4 - 1}{K_{CO}} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot 100\%$$

Если принять, что наличие угарного газа в воздухе практически не повлияло на содержание в нём кислорода, то здесь: $P_{O_2} \approx 21\% \cdot 760 \text{ Торр} \approx 160 \text{ Торр}$.

По условию константа равновесия связывания угарного газа с гемоглобином примерно в 10^9 раз больше константы равновесия связывания кислорода с гемоглобином в норме, т.е. $Hb_{\alpha\alpha\beta\beta}$. Как было определено выше, $K_{\alpha\alpha\beta\beta} \approx 8,5 \cdot 10^5$, поэтому $K_{CO} \approx 8,5 \cdot 10^{14}$. Таким образом, получим окончательно:

$$x_{CO,max} \approx \left(\frac{\left(\frac{100\%}{90\%} - 1 \right) K_{O_2} \cdot \left(\frac{21\%}{100\%} \right)^4 - 1}{8,5 \cdot 10^{14}} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot 100\%$$

Численный расчет дает следующие значения:

$$x_{CO,max,\alpha\alpha\alpha\alpha} \approx 0,02\%; x_{CO,max,\alpha\alpha\beta\beta} \approx 0,07\%; x_{CO,max,\beta\beta\beta\beta} \approx 0,13\%.$$

Видно, что все полученные величины значительно меньше содержания кислорода в воздухе, поэтому предположение о неизменности последнего справедливо.

5. При β -талассемии человек имеет гемоглобин в форме $Hb_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$. Как следует из расчетов п.3, граница «зоны смерти» (максимально допустимой высоты над уровнем моря без риска развития гипоксии) для такой формы гемоглобина проходит по высоте $h_{max,\alpha\alpha\alpha\alpha} \approx 2027$ м. Следовательно, при восхождении на Эльбрус высотой 5642 м альпинист с β -талассемией пересечет эту границу, чем подвергнет свою жизнь и здоровье риску, если в его распоряжении не окажется баллонного кислорода. Обязательно консультируйтесь с врачом при занятиях экстремальными видами спорта!

Система оценивания:

1. Расчет константы равновесия по 1,5 балла	4,5 балла
2. Расчет давления и содержания кислорода по 1,5 балла	9 баллов
3. Определение границ «зоны смерти» по 1,5 балла	4,5 балла
4. Расчет объема угарного газа по 2 балла	6 балла
5. Верный ответ	1 балл
ИТОГО	25 баллов