

Задача 1. Элемент утренней звезды

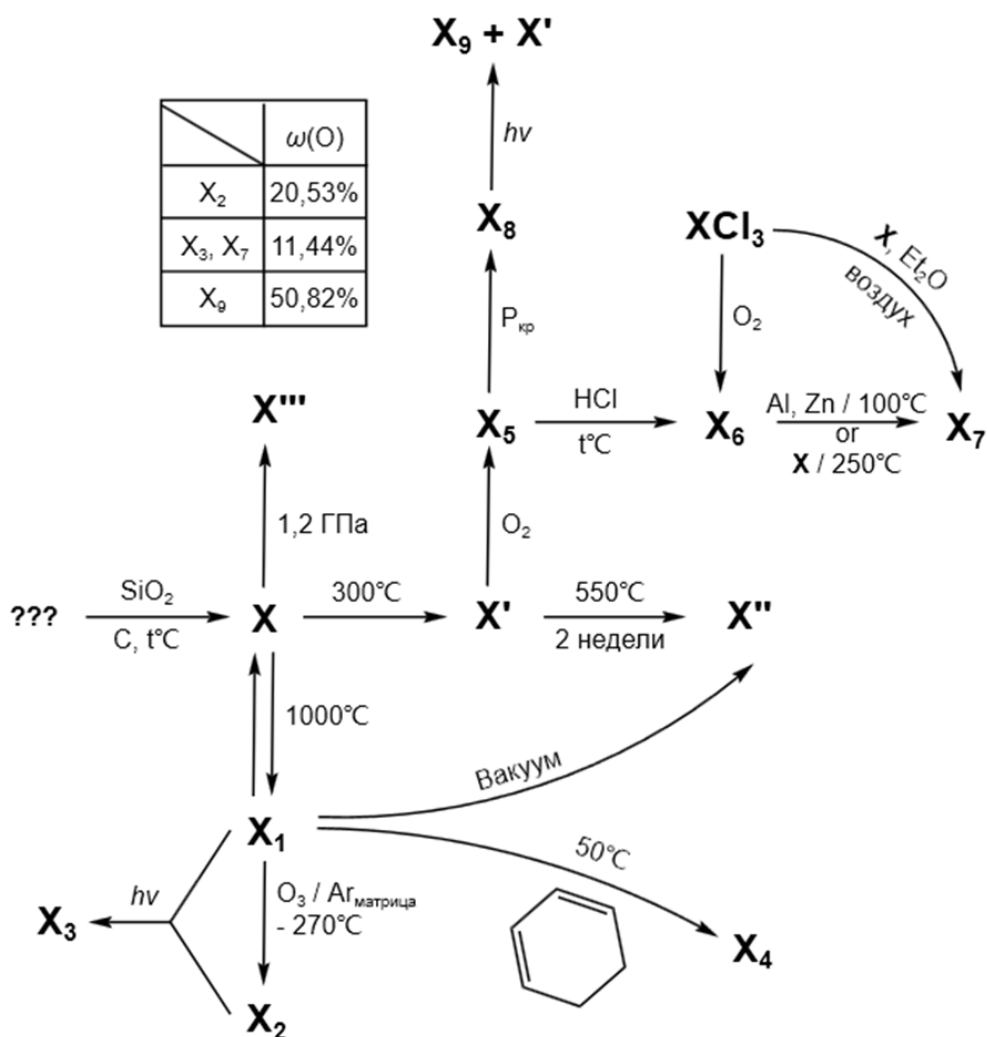
Этимология названия элемента X с древнегреческим названием планеты Венеры. Из-за яркости Солнца Венера видна только на заре и закате, при этом древние греки считали это появлением разных планет – утренней и вечерней звезд. Также и элемент X , образующий множество аллотропных модификаций.

X – наиболее химически активный аллотроп данного элемента, ввиду чего даже какое-то время применялся в качестве химического оружия. При умеренном нагревании X в инертной атмосфере образуется менее опасный X' , наиболее распространенный в лабораторной практике в качестве реактива. Наименее активная же модификация – X'' , открытая лишь в 1914 году, структура которой схожа с графитом и графеном. Аллотроп X'' в англоязычных источниках известен как «фиолетовый X ».

Основным способом получения аллотропа X в промышленности является спекание кальциевого минерала с коксом и кремнезёмом. X при экстремально высоких температурах превращается в чрезвычайно активное вещество X_1 . Данная молекула привлекла новый всплеск академического интереса в 2006 году, когда был открыт способ эффективно связывать ее с помощью циклогексадиена. При нормальных условиях при охлаждении X_1 образуется X , однако в вакууме формируется X'' .

Молекула X_3 была синтезирована относительно недавно фотохимической реакцией между X_1 и X_2 – продуктом окисления X_1 озоном в аргоновой матрице при криогенной температуре.

Схема перечисленных и других превращений и данные о содержании кислорода по массе в некоторых оксидах приведены ниже:



1. Установите формулы соединений X , X' , X'' , X''' , ???, X_1 - X_9 .
2. Напишите тривиальные названия всех аллотропных модификаций, упомянутых в задаче. Для X , X''' , X_7 и X_3 приведите структурные формулы (Для X''' – фрагмент структуры).
3. Какого цвета X''' ?
4. В честь кого названа реакция образования X_4 ?
5. Один из рассмотренных оксидов X , в отличие от других оксидов X , являющихся очень гигроскопичными, может существовать в водном растворе практически неограниченно долго. Какой?

Задача 2. Каталитический металл

Россия входит в тройку лидеров по производству металла **X** – одного из самых широко применяемых цветных металлов, его годовой выпуск в нашей стране превышает 3 миллиона тонн. Эти объемы покрывают спрос в автомобильной и авиационной, электротехнической и строительной отраслях, производстве посуды, листов и емкостей, а также в металлургии. Важнейшим направлением использования соединений **X** является производство катализаторов.

Одним из способов получения безводного вещества **A** – катализатора некоторых процессов в нефтехимии – является обработка **X** хлором при температурах от 650 до 750 °С.

1. Установите формулы **X** и **A**, если при прокаливании навески 1,000 г мелкодисперсного порошка **X** в избытке хлора образуется соединение массой 4,944 г (*реакция 1*). Ответ подтвердите расчетами.

Одним из распространенных соединений **X** является хорошо растворимая соль **B**, которую получают растворением металла **X** в серной кислоте (*реакция 2*). Её используют как коагулянт в водоподготовке, закрепитель красителей в текстильной промышленности, а также применяют в целлюлозно-бумажном производстве и строительстве.

2. Установите формулу соли **B**. Рассчитайте минимальный объем раствора, содержащего 13 % серной кислоты по массе и имеющего плотность 1,09 г/мл, который понадобится для растворения 1 тонны **X**. Ответ дайте в м³ с точностью до десятых.

Благодаря своим адсорбционным свойствам, смачиваемости и развитой структуре поверхности, соединение **B** металла **X** является носителем целого ряда катализаторов переработки нефти и нефтехимии. Традиционно его получают двумя путями:

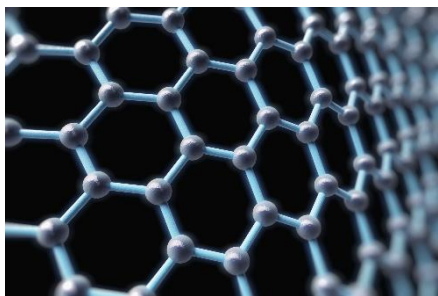


*Носитель катализатора на основе **B***

Первый путь: соль **B** растворяют в воде и приливают раствор карбоната натрия (*реакция 3*). Образовавшийся осадок **G** выделяют и прокаливают, получая вещество **B** (*реакция 4*). Второй путь: сначала соль **B** растворяют в концентрированной натриевой щелочи (*реакция 5*). Затем полученный раствор **D** приливают к раствору соли **B** (*реакция 6*). В результате образуется осадок соединения **E**, содержащего 45,0% **X** по массе. При прокаливании **E** получают целевой носитель **B** (*реакция 7*).

3. Установите формулы соединений **B** – **E**, ответ подтвердите расчетами.
4. Напишите уравнения описанных *реакций 1-7*.
5. Ответьте на вопросы:
 - Каким основным методом получают **X** в промышленности?
 - Что такое катализатор?
 - Для катализа каких процессов используют **A** (приведите примеры)?

Задача 3. Химия производных графена

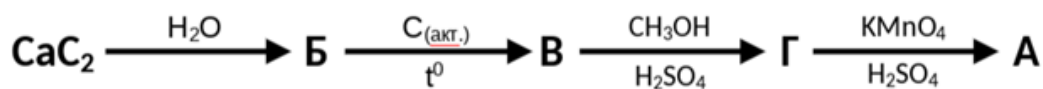


Структура графена

В 2010 году выпускники МФТИ Андрей Гейм и Константин Новосёлов получили Нобелевскую премию за «новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена». Это одна из аллотропных модификаций углерода, которую можно использовать для создания биосенсоров и адресной доставки лекарственных препаратов.

Первокурсник Иван начал работать в лаборатории разработки наноматериалов для биологических и фармацевтических целей. Играясь с порошком графена, он поместил его в раствор азотной кислоты. Иван ожидал увидеть вспенивание с образованием газа **X**, приводящего к помутнению раствора гидроксида кальция, однако наблюдалось лишь слабое выделение газа **Y**, бурящего на воздухе. В процессе реакции образовался раствор вещества **A**, обладающий кислой средой. Навеску 0,2375 г **A**, которую теоретически можно получить окислением 0,1000 г графена, растворили в 100 мл дистиллированной воды. На титрование аликвоты 10,0 мл этого раствора было затрачено 13,9 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,030 моль/л.

В литературе Иван нашел способ синтезировать вещество **A** и предложил следующую схему синтеза:

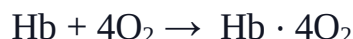


Соединение **A** стабильно при н.у., а при нагревании до 300 °С начинает разлагаться с образованием **A₁**. В спектре ЯМР ¹H **A₁** обнаруживаются два неэквивалентных протона с различной интенсивностью пиков, что указывает на наличие в молекуле разного числа атомов водорода с разным окружением. Дополнительно известно, что **A₁** может образовывать ангидрид. Интересно, что конечным продуктом разложения является всеми известный **В**. Попытка выделить и высушить над оксидом фосфора (V) индивидуальное **A** привела к соединению **A₂**, не имеющему сигналов в спектре ЯМР ¹H.

1. Приведите формулы **X**, **Y**. Установите структурную формулу соединения **A**.
2. Расшифруйте синтез вещества **A**, приведя формулы промежуточных продуктов **Б–Г**. Напишите уравнение реакции для последней стадии.
3. Определите структурные формулы **A₁** и **A₂**.
4. Как вы думаете, какая из более “повседневных” аллотропных модификаций углерода в реакции с HNO₃ тоже даст **A**? Ответ поясните.

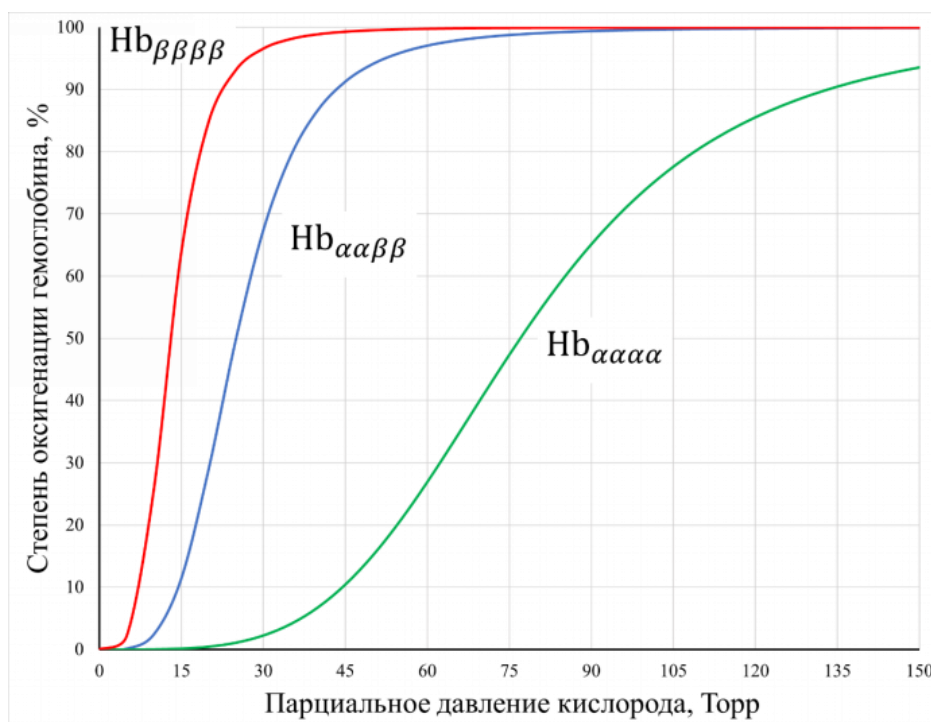
Задача 4. Техника безопасности по гемоглобину

В норме основным вариантом гемоглобина Hb человека является тетрамер, состоящий из двух α - и двух β -субъединиц, обладающих различным сродством к кислороду. При *талассемии* – наследственном заболевании кроветворения, – нарушен синтез одной из субъединиц и поэтому тетрамеры состоят из четырех α - или четырех β -субъединиц. На рисунке представлены кривые насыщения (*сатурации*) нормального Hb $_{\alpha\alpha\beta\beta}$ и дефектных Hb $_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ и Hb $_{\beta\beta\beta\beta}$ гемоглобинов артериальной крови кислородом в рамках *модели Хилла*, предполагающей полную оксигенацию без промежуточных стадий



Здесь степень оксигенации гемоглобина s рассчитывается по формуле:

$$s = \frac{[\text{Hb} \cdot 4\text{O}_2]}{[\text{Hb}] + [\text{Hb} \cdot 4\text{O}_2]} \cdot 100\%$$



Справка: 1 атм = 101 325 Па = 760 Торр (мм рт.ст.)

1. Выразите константу равновесия реакции оксигенирования через степень оксигенации s и рассчитайте по этим данным константы равновесия реакции для всех трёх форм гемоглобина.

Нормальным уровнем насыщения артериальной крови кислородом у человека является 95-100%. Состояние, при котором уровень оксигенации падает ниже 90%, называется *гипоксемией* и может привести к кислородному голоданию, остановке дыхания или даже сердца.

2. Определите минимально допустимое парциальное давление кислорода, Торр, с точностью до целых, во вдыхаемом воздухе для всех трёх форм гемоглобина, при котором еще не возникает гипоксемии. Для каждого случая определите соответствующее содержание кислорода в воздухе по объёму в процентах с точностью до десятых. Сравните полученные значения с нормальным составом атмосферного воздуха на уровне моря – 21 % O₂ (по объёму).

В 1953 году врач и альпинист Эдуард Висс-Дюнан ввел термин «зона смерти» — высота, начиная с которой атмосферного кислорода недостаточно для поддержания жизни человека в течение продолжительного времени.

3. Приняв, что при наборе высоты над уровнем моря парциальное давление кислорода падает вдвое каждые 7,6 км, для всех трёх форм гемоглобина определите границу «зоны смерти» в м с точностью до целых.

Кроме кислорода с гемоглобином может связываться угарный газ, причем с константой равновесия, примерно в 10^9 раз большей константы равновесия оксигенации гемоглобина в норме. Связываясь с гемоглобином, угарный газ лишает его возможности присоединять к себе кислород, что приводит к кислородному голоданию.

4. Определите предельно допустимое содержание угарного газа во вдыхаемом воздухе для всех трёх форм гемоглобина в % по объёму, с точностью до сотых
5. Сможет ли без баллонного кислорода совершить восхождение на вершину Эльбруса – высочайшей горной вершины России (5642 м) – альпинист с β -талассемией (нарушением синтеза β -субъединиц)? Ответ поясните.