

Аналитическая химия (9 баллов)

Сульфат кальция – малорастворимое в воде вещество ($K_s(\text{CaSO}_4) = 6.1 \times 10^{-5}$) – встречается в природе в виде различных минералов (алебастр, гипс и др.). Искусственные кристаллы сульфата кальция, содержащие марганец, используются как термолюминесцентный материал.

1. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в насыщенном растворе сульфата кальция.

Для анализа образца сульфата кальция можно использовать раствор ЭДТА ($\text{Na}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)$), которая образует с кальцием устойчивый комплекс ($1,0 \times 10^{11}$). Определение проводится в сильно щелочных растворах.

2. Рассчитайте концентрацию ионов кальция $[\text{Ca}^{2+}]$ в 0,1 М растворе $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$.
3. Сколько моль сульфата кальция можно растворить в 1 л сильно щелочного раствора 0,1 М $\text{Na}_4(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$.
4. Предполагая, что комплексный ион $[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$ является октаэдрическим, нарисуйте структуру иона. Обладает ли этот ион оптической активностью? Если да, нарисуйте структуру второго энантиомера, если нет, объясните, почему.

Другое соединение, встречающееся в природе в виде минералов, например, кальцита и содержащее кальций, – CaCO_3 – также нерастворимо в воде. рН его насыщенного раствора равен 9,95.

5. Рассчитайте растворимость карбоната кальция в воде. Чему равно произведение растворимости карбоната кальция? $K_1 = 4,27 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,68 \cdot 10^{-11}$

Иногда кальцит может содержать значительные примеси металлов. В образце кальцита массой 25 г определяли содержание железа, для этого навеску обработали избытком концентрированной соляной кислотой. Раствор перенесли в мерную колбу и разбавили водой до 100 мл. На титрование аликвоты 10,00 мл затратили 3,13 мл 0,0480 М раствора перманганат калия.

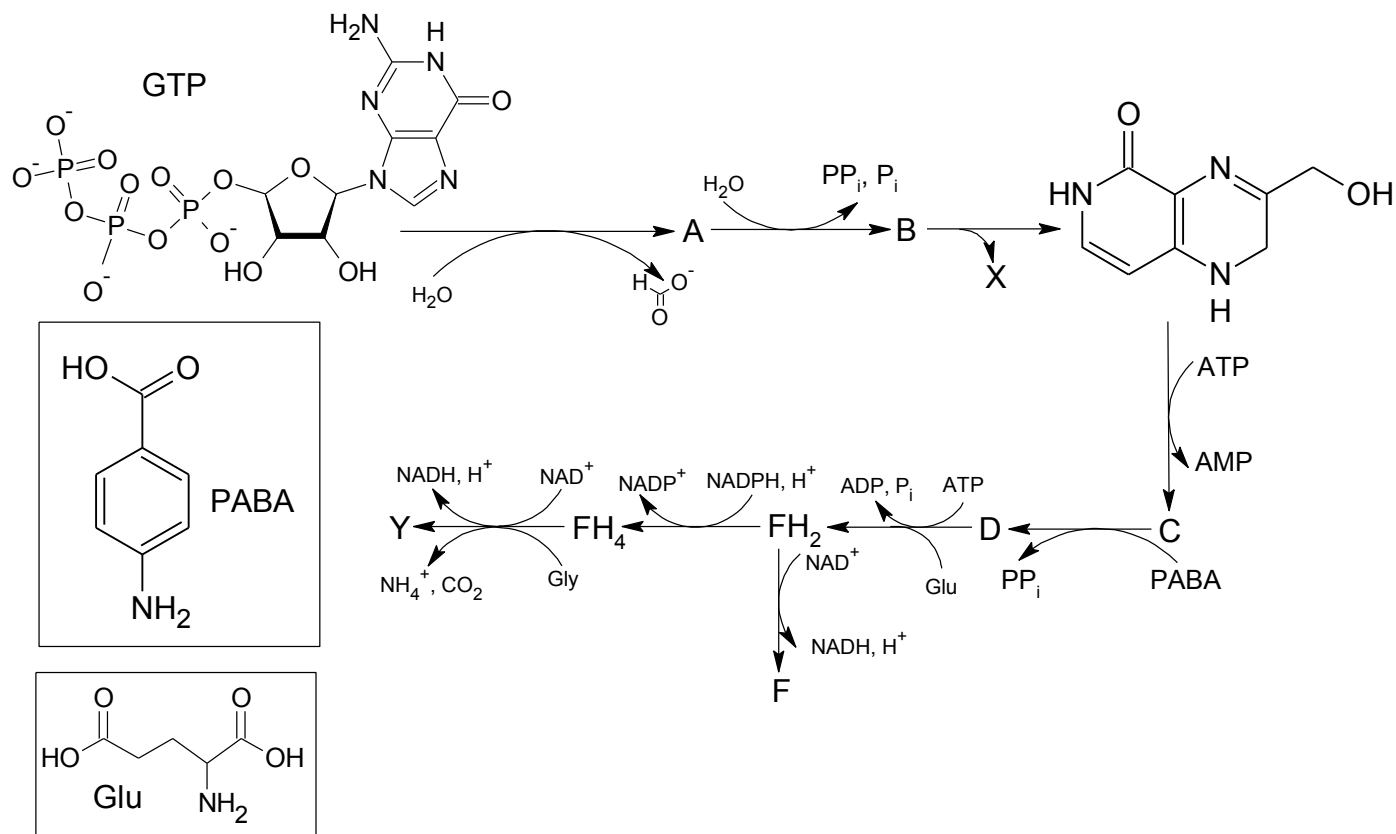
6. Рассчитайте содержание железа ($w(\text{Fe})$) в образце.

При титровании первой аликвоты в раствор забыли ввести смесь Рейнгардта-Циммермана.

7. Можно ли считать полученные при этом результаты правильными? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

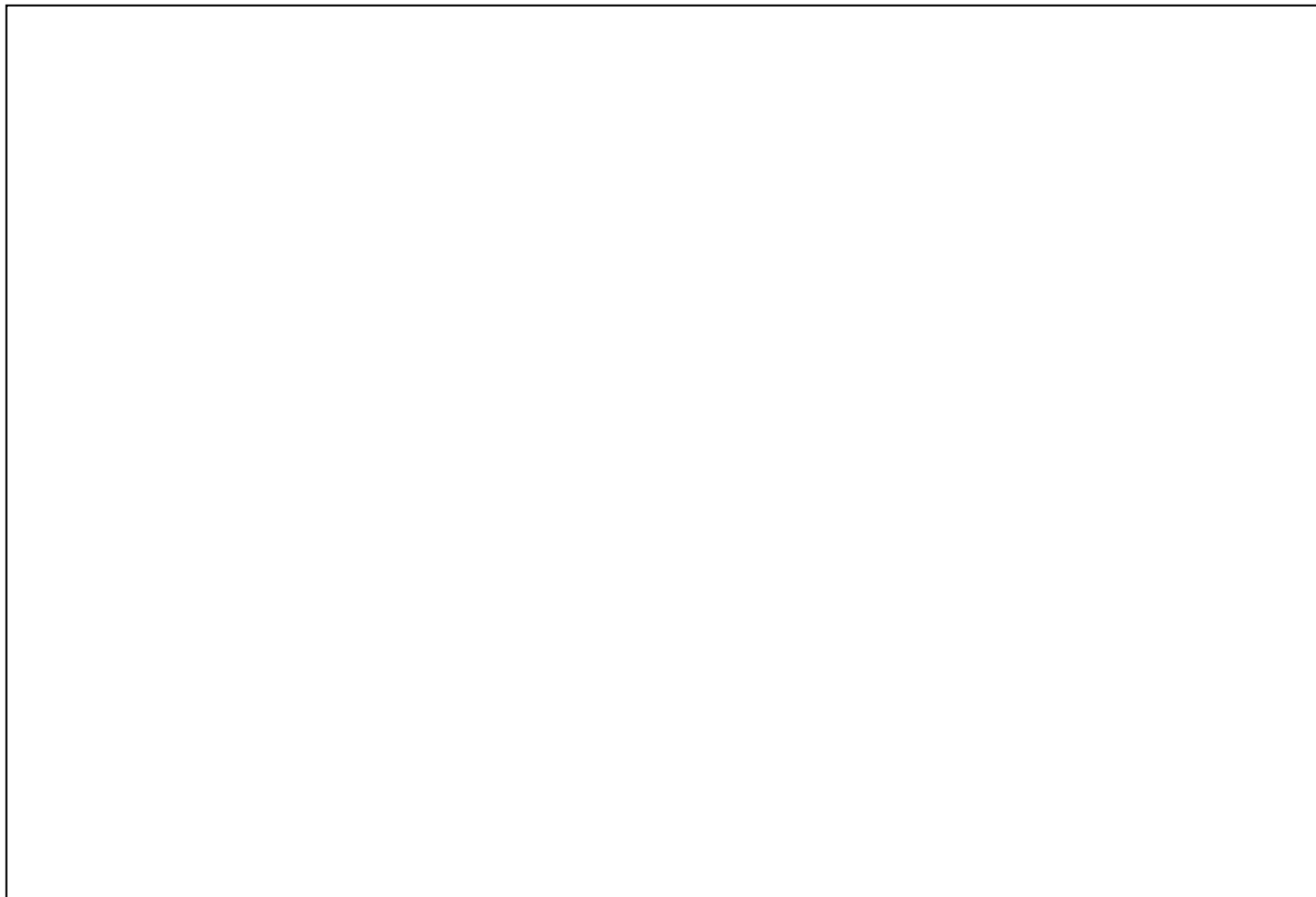
Фолиевая кислота (9 баллов)

Вещество **F** известное как фолиевая кислота относится к классу водорастворимых витаминов. Недостаток фолиевой кислоты в организме человека приводит к проблемам в области кроветворения. Млекопитающие не умеют синтезировать фолиевую кислоту, в то время как бактерии способны к синтезу **F** и её производных **FH₂** и **FH₄** по следующей схеме:



- 1) Установите формулы веществ **A – D**, **F**, **FH₂** и **FH₄**, **X** и **Y**, если известно, что ММ (**X**) - 60 г/моль, а молекула **Y** заряжена также как молекула **FH₄**.

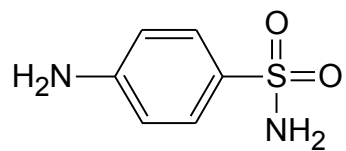
2) Предложите механизм реакции превращения **GTP** в **A**.



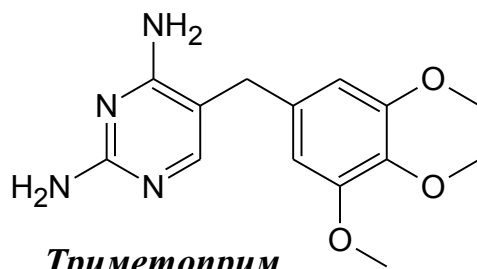
3) Препараты стрептоцид и триметоприм, которые блокируют образование **FH₂** и **FH₄**, эффективно подавляют рост бактерий. Объясните причины этого явления.



4) Ниже приведены структурные формулы стрептоцида и триметоприма. Объясните механизм их бактериостатического действия.



Стрептоцид

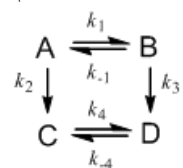


Триметоприм



Химическая кинетика (8 баллов)

Вещество А вступает в следующие реакции:



Известно, что:

а) $k_3 \gg k_1, k_{-1}$

б) $k_4, k_{-4} \ll k_2, k_3$

в) $k_1 > k_{-1}, k_4 > k_{-4}$

г) в начальный момент времени в системе присутствует только вещество А ($[A]_0 = a$).

1) Изобразите качественно график зависимости концентрации В от времени и найдите квазистационарную концентрацию В (2 балла)

2) Найдите отношение концентраций продуктов $[C] / [D]$ в ходе реакции (кинетический контроль) (2 балла)

3) Определите равновесные концентрации продуктов С и D. (2 балла)

4) Какое из веществ А – D обладает: а) наибольшей, б) наименьшей энергией Гиббса? (2 балла)

5) В рамках квазистационарного приближения по В определите период полураспада вещества А. (2 балла)

Порфирин: частица на окружности (8 баллов)

Модель частицы на окружности неплохо подходит для качественной оценки энергий электронных переходов в циклических молекулах. Гамильтониан для свободной частицы, двигающейся по кольцу радиусом R , имеет следующий вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

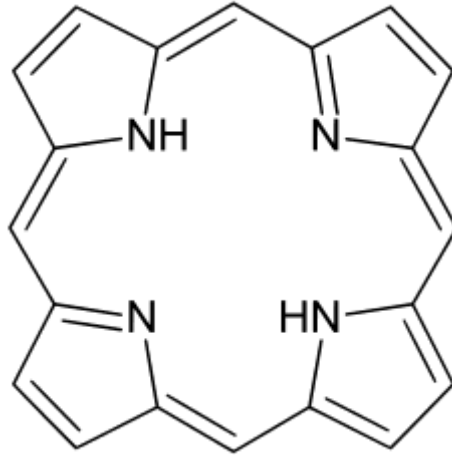
1. Покажите в явном виде, что волновая функция $\psi = Ne^{ikR\phi}$, где i – мнимая единица, N – нормировочный коэффициент, удовлетворяет уравнению Шредингера с таким гамильтонианом. Выразите k через энергию системы.

2. Получите выражение для нормировочного коэффициента в волновой функции.

3. Получите выражение для зависимости энергии свободной частицы на окружности от номера энергетического уровня.

Подсказка: учтите периодичность функции.

4. Порфирин, изображенный на рисунке, является основой структуры многих важных хромофоров в фотосинтетических комплексах. Изобразите уровни энергии для порфирина в рамках рассматриваемой модели, рассчитайте энергии перехода в первое и второе возбужденные состояния. Какую окраску он будет иметь?



5. Будет ли отличаться длина волны поглощения в данной модели для:

- комплексов порфирина с металлами
- замещенных порфиринов?

6. Каков *главный* недостаток любой подобной модели?

Необходимые данные: длина связи C-C – 1.54 Å, C=C – 1.33 Å, $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Неорганическая химия (8 баллов)

Природный минерал *A*, окрашенный от светло-бронзового до красно-коричневого цвета и состоящий из атомов трёх элементов, при нагревании с концентрированной азотной кислотой образует раствор зелёного цвета *B* и газ *C*. При добавлении к раствору *B* раствора BaCl_2 выпадает нерастворимый в кислотах белый осадок *D*. Добавление избытка водного раствора аммиака к раствору *B* приводит к образованию бурого осадка *E* и сине-фиолетового раствора вещества *F*.

При взаимодействии вещества *E* с щелочным раствором бромата калия образуется вещество *G* красно-фиолетового цвета, неустойчивое в кислой среде: при добавлении к *G* раствора серной кислоты наблюдается обесцвечивание раствора и выделение газа *H*.

При добавлении к раствору *F* необходимого количества щавелевой кислоты происходит образование дигидрата соединения *I* зеленого цвета. При нагревании вещества *I* образуется блестящее серое вещество *L*. Нагревание вещества *L* в токе угарного газа приводит к образованию диамагнитной жидкости *K*.

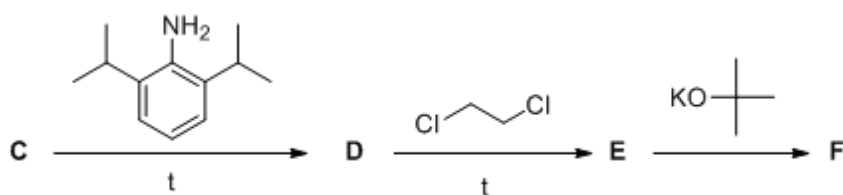
Определите качественный состав минерала. Напишите все упомянутые реакции или (в случае реакции с участием *A* – схему).

Рассчитайте константу устойчивости иона гексацианокобальтата(II), если $E^0([\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Co}) = -0,87 \text{ В}$, $E^0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ В}$. Активности всех компонентов раствора считайте равными 1. $T = 298 \text{ К}$.

Органическая химия (9 баллов)

Необычная устойчивость.

Органическое вещество **A** представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, неограниченно растворимую в воде. Известно, что вещество **A** содержит 34,73 % кислорода (по массе). К водному раствору вещества **A** добавили гидроксид натрия и в течение длительного времени пропускали хлор через реакционную массу. В ходе перегонки из реакционной смеси была выделена тяжелая нерастворимая в воде бесцветная жидкость **B** со сладковатым запахом. Вещество **B** содержит 0,84% водорода (по массе). При нагревании смеси веществ **A** и **B** с металлическим натрием образуется соединение **C**, в ^1H ЯМР спектре которого наблюдаются три сигнала. Соединение **C** было вовлечено в следующую цепочку превращений:



Вещество **F** обладает крайне необычным строением и в отличие от родственных соединений весьма устойчиво в свободном состоянии. Аналоги вещества **F** нашли широкое применение в качестве лигандов для металлокомплексного катализа.

- 1) (7 баллов) Установите структуру веществ **A-F**, если известно, что вещество **D** содержит 9,95% азота (по массе).
- 2) (2 балла) В зависимости от назначения, вещество **A** в промышленности получают двумя разными способами. Укажите оба способа (напишите уравнения соответствующих реакций).
- 3) (2 балла) К какому классу относится соединение **C**? Напишите уравнение реакции вещества **C** с водой.
- 4) (2 балла) Схематически изобразите ^1H ЯМР спектр вещества **C**. Укажите интегральные интенсивности и мультиплетность всех сигналов.
- 5) (2 балла) К какому классу соединений относится вещество **F**? Приведите 2 примера реакций с участием соединений этого класса (хотя бы в качестве интермедиатов).
- 6) (5 баллов) В чем причина устойчивости вещества **F**? Если вместо 2,6-диизопропиланилина на первой стадии использовать метиламин, то образующееся в ходе синтеза вещество **G**, в отличие от **F**, будет весьма неустойчиво. Что произойдет с раствором вещества **G** в инертном растворителе? Напишите уравнение реакции.

Угадайка (9 баллов)

Юный физико-химик исследовал случайно попавшее в его руки вещество **X** с помощью доступных ему экспериментальных методов. Ваша задача – определить его состав, пользуясь выдержками из лабораторного журнала юного исследователя:

«Вещество **X** представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, причем растворение не сопровождается видимыми эффектами. Плотность кристаллов, по данным измерений методом А., равна 2.80 г/см^3 . Температура плавления 675°C ...»

«...Водные растворы вещества **X** имеют большее поверхностное натяжение, чем чистая вода...»

«...В спектре излучения вещества **X** в пламени наблюдается интенсивная полоса при 589 нм и гораздо менее интенсивные полосы при 440, 445 и 819 нм...»

«...Криоскопические исследования вещества **X** дали следующий результат:

Навеска X (в граммах) на 100 г воды	0.5	1.0	1.5	2.0
Температура замерзания раствора, $^\circ\text{C}$	-0.59	-1.19	-1.79	-2.38

...»

«... Раствор **X** концентрацией 1.2 масс.% хорошо проводит ток. Потенциал такого раствора относительно хлорсеребряного электрода равен 0.732 В при 25°C . При электролизе этого раствора с графитовыми электродами на аноде выделяется бесцветный газ с плотностью по воздуху 1.1 и объемом 0.42 л (при н.у.) на каждый затраченный Ампер-час, а на катоде не происходит видимых изменений. Погружение в раствор платиновых электродов приводит к медленному выделению бесцветного газа с такой же плотностью даже без включения тока ...»

Справочные данные:

- Криоскопическая постоянная для воды равна $1.86 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$.
- $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA}$
- Потенциал хлорсеребряного электрода относительно СВЭ равен $+0.222 \text{ В}$.
- постоянная Фарадея равна 96485 Кл/моль

Вопросы

1. Как можно определить плотность вещества, если оно представляет собой мелкокристаллический порошок, и нет возможности получить большой кристалл, чтобы точно измерить объем?
2. Какие вещества увеличивают поверхностное натяжение воды?
3. В какой цвет окрашивается пламя, если в него внести **X**?
4. Какова кажущаяся молярная масса **X** по данным криоскопии? Как она зависит от концентрации раствора?
5. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства водного раствора **X**.
6. Какова формула **X**?