

IChO 2000

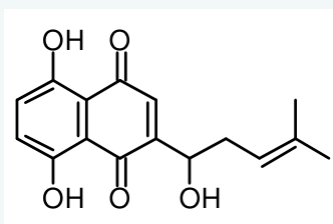
Теоретические задачи и решения · Копенгаген, Дания · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2000/

Задача 1: Синтез соединений с ранозаживляющими свойствами



Шиконин — красное соединение, содержащееся в корнях растения *Lithospermum erythrorhizon*, которое произрастает в Азии. Экстракты корня веками применялись в народной медицине и сегодня используются в мазях для заживления ран.



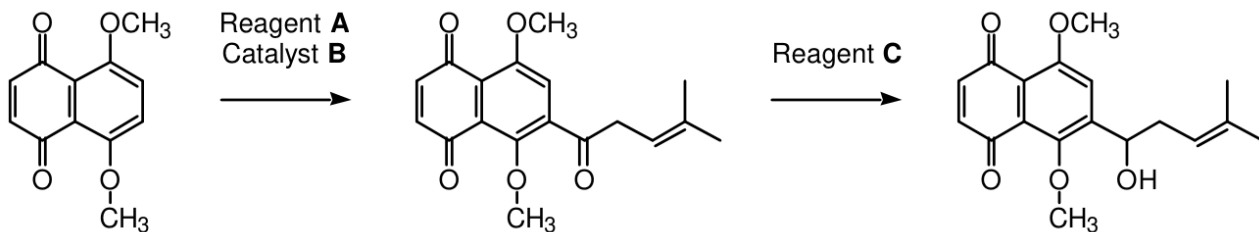
Шиконин

1.1 Сколько стереоизомеров возможно у шиконина?

1.2 Все ли стереоизомеры шиконина имеют одинаковую температуру плавления? Отметьте знаком X.

да	нет
----	-----

Следующая последовательность реакций представляет собой часть пути синтеза шиконина:



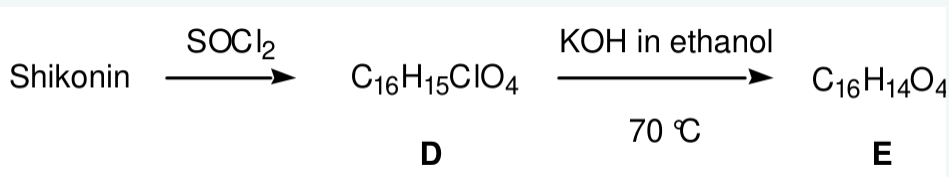
1.3 Изобразите структурную формулу реагента **A**.

1.4 Укажите правильное название реагента **A** по номенклатуре ИЮПАК (поставьте знак X в соответствующей клетке).

Хлорангидрид 2-метил-2-пентеновой кислоты	☐
1-Хлор-4-метил-3-пентен	☐
Хлорангидрид 4-метил-3-пентеновой кислоты	☐
4-Метил-3-пентен-1-ол	☐
Хлорангидрид 4,4-диметил-3-бутеновой кислоты	☐

1.5 Напишите молекулярную формулу реагента **C**.

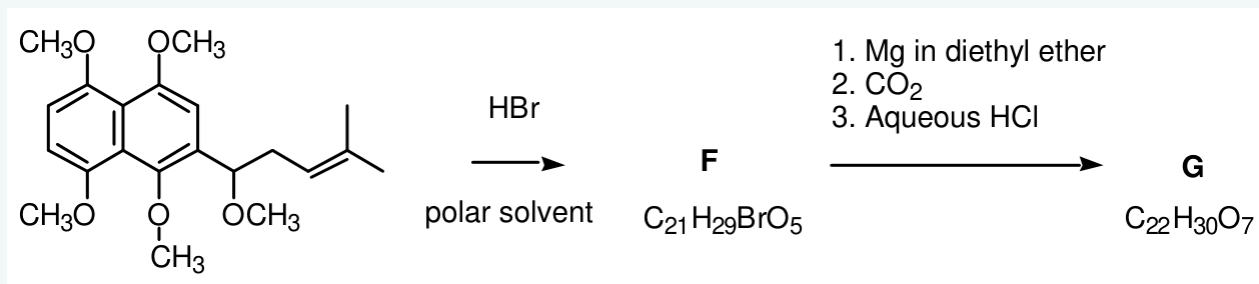
С целью получения более активных соединений было синтезировано множество аналогов шиконина. Одна из последовательностей реакций показана ниже:



1.6 Изобразите структурную формулу соединения **E**.

1.7 Сколько стереоизомеров возможно у соединения **E**, если они существуют?

Другой путь получения полезных аналогов шиконина представлен ниже:



1.8 Изобразите структурную формулу соединения **F**.

1.9 Изобразите структурную формулу соединения **G**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1: 2 стереоизомера**, образующих пару энантиомеров.
- **1.2: Да.** Поставьте знак X в столбце «да».
- **1.3: A — хлорангидрид 4-метилпент-3-еновой кислоты**, $\text{ClC(=O)CH}_2\text{CH}=\text{C(CH}_3)_2$. SMILES: CC(C)=CCC(=O)Cl.
- **1.4: Отметьте третий вариант: хлорангидрид 4-метил-3-пентеновой кислоты.**
- **1.5: C: NaBH_4 , борогидрид натрия.** SMILES: [Na+].[BH4-].
- **1.6: E — 5,8-дигидрокси-2-(4-метилпента-1,3-диен-1-ил)нафталин-1,4-дион.** Его боковая цепь — $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C(CH}_3)_2$. SMILES без указания конфигурации алкена: O=C1C(C=CC(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.
- **1.7: 2 стереоизомера**, с конфигурациями (1*E*) и (1*Z*) ближайшей к кольцу двойной связи боковой цепи.
- **1.8: F — 2-(4-бром-1-метокси-4-метилпентил)-1,4,5,8-тетраметоксинафталин.** SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.
- **1.9: G — 5-метокси-2,2-диметил-5-(1,4,5,8-тетраметоксинафталин-2-ил)пентановая кислота.** SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

Решение

1.1

Атом углерода боковой цепи, несущий спиртовую гидроксильную группу, имеет четыре различных заместителя:

- Гидроксильную группу.
- Атом водорода.
- Замещённое нафтохиноновое кольцо.
- Оставшуюся часть цепи, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C(CH}_3)_2$.

Следовательно, он является стереогенным центром. Других стереогенных центров нет, а алкеновый фрагмент боковой цепи не может иметь *E/Z*-изомеры, поскольку один из его атомов углерода несёт две одинаковые метильные группы.

Таким образом,

$$N_{\text{стереоизомеров}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

Две конфигурации представлены ниже:

Сtereoизомер	Изомерический SMILES
(<i>R</i>)-Шиконин	<chem>O=C1C([C@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
(<i>S</i>)-Шиконин, также называемый алканнином	<chem>O=C1C([C@@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

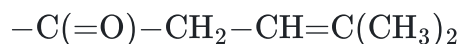
1.2

Эти два стереоизомера являются энантиомерами. Чистые энантиомеры имеют одинаковые температуры плавления в соответствующих ахиральных условиях, поэтому ответ — **да**.

Рацемическая смесь может иметь другую температуру плавления, но она представляет собой смесь этих стереоизомеров, а не дополнительный стереоизомер.

1.3

В ходе первого превращения группа



вводится в ароматическое кольцо. Это ацилирование по Фриделю — Крафтсу, поэтому необходимый хлорангидрид кислоты получают, заменяя связь с ароматическим кольцом на связь с хлором:



Это **хлорангидрид 4-метилпент-3-еновой кислоты, А**, SMILES CC(C)=CCC(=O)Cl.

Исходное вещество — **5,8-диметоксинафталин-1,4-дион**, SMILES

O=C1C=CC(=O)c2c(OC)ccc(OC)c21. Продукт ацилирования — **5,8-диметокси-6-(4-метилпент-3-еноил)нафталин-1,4-дион**, SMILES

O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(=O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами:

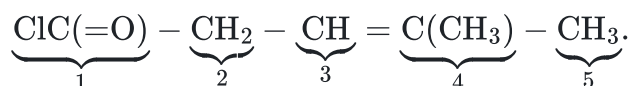


Катализатор **В** способствует электрофильному ацилированию. При замещении атома водорода ароматического кольца ацильной группой выделяется хлороводород, SMILES Cl.

В требуемой структурной формуле изобразите карбонильную группу хлорангидрида, связанную с $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

1.4

Пронумеруем цепь, начиная с карбонильного атома углерода хлорангидрида:

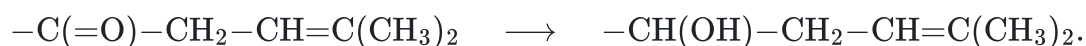


Основная цепь содержит пять атомов углерода, двойная связь начинается у атома углерода 3, а метильный заместитель находится у атома углерода 4.

Следовательно, следует выбрать **хлорангидрид 4-метил-3-пентеновой кислоты**, третий вариант. Современная форма его систематического названия — **хлорангидрид 4-метилпент-3-еновой кислоты**.

1.5

Указанное суммарное превращение представляет собой восстановление кетонной группы боковой цепи до вторичной спиртовой группы:

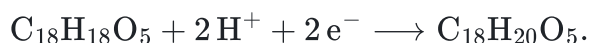


Обычно для такого превращения выбирают **борогидрид натрия**:



SMILES [Na+] . [BH4-].

Присоединение гидрид-иона к карбонильному атому углерода даёт алкоголят; протонирование приводит к образованию спирта. Полуреакция восстановления органического соединения с расставленными коэффициентами:



Продукт — **6-(1-гидрокси-4-метилпент-3-ен-1-ил)-5,8-диметоксинафталин-1,4-дион**,
SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

При использовании ахиральных реагентов и условий восстановление приводит к образованию рацемической пары по новому стереогенному центру, несущему спиртовую группу.

1.6

Тионилхлорид, SOCl_2 , SMILES O=S(Cl)Cl, замещает спиртовую гидроксильную группу боковой цепи на хлор. Это согласуется с формулой, приведённой для **D**: замена OH на Cl превращает $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ в $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$.

Таким образом, **D** — **2-(1-хлор-4-метилпент-3-ен-1-ил)-5,8-дигидроксинафталин-1,4-дион**,
SMILES O=C1C(C(Cl)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.

Уравнение реакции замещения с расставленными коэффициентами:

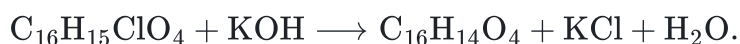


Газообразные побочные продукты — диоксид серы, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, и хлороводород, HCl .

При нагревании **D** с гидроксидом калия, $[\text{K}^+][\text{OH}^-]$, в этаноле, CCO , происходит отщепление хлороводорода от первых двух атомов углерода боковой цепи. Хлор отщепляется от атома углерода, соседнего с кольцом, а водород — от соседнего метиленового атома углерода:



Уравнение реакции элиминирования с расставленными коэффициентами:



Побочные продукты — хлорид калия, $[\text{K}^+][\text{Cl}^-]$, и вода, H_2O .

Следовательно, чтобы изобразить **E**, нужно сохранить нафтохиноновое кольцо и обе фенольные гидроксильные группы, а боковую цепь шиконина заменить на



Полная структура — **5,8-дигидрокси-2-(4-метилпента-1,3-диен-1-ил)нафталин-1,4-дион**,
SMILES O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.

1.7

У вновь образовавшейся двойной связи каждый атом углерода имеет два различных заместителя:

- У атома углерода со стороны кольца: нафтохиноновая группа и водород.
- У другого атома углерода: оставшаяся ненасыщенная цепь и водород.

Поэтому для неё возможна *E/Z*-стереоизомерия. Более удалённая двойная связь по-прежнему имеет две одинаковые метильные группы при одном атоме углерода, поэтому она не даёт дополнительных конфигураций. Исходный стереогенный центр приобрёл плоское строение.

Следовательно,

$$N_{\text{стереоизомеров}} = 2.$$

Стереизомер E	Изомерический SMILES
5,8-Дигидрокси-2-[(1E)-4-метилпента-1,3-диен-1-ил]нафталин-1,4-дион	<chem>O=C1C(/C=C/C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
5,8-Дигидрокси-2-[(1Z)-4-метилпента-1,3-диен-1-ил]нафталин-1,4-дион	<chem>O=C1C(/C=C\C=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

При изображении *E*-изомера кольцо и оставшаяся цепь располагаются по разные стороны новой двойной связи; при изображении *Z*-изомера они располагаются по одну сторону. Вращение вокруг промежуточной одинарной связи даёт конформеры, которые не являются дополнительными конфигурационными стереоизомерами.

1.8

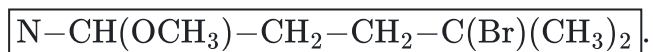
Обозначим через *N* **1,4,5,8-тетраметоксинафталин-2-ильную** группу.

Исходное соединение — **1,4,5,8-тетраметокси-2-(1-метокси-4-метилпент-3-ен-1-ил)нафталин**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CC=C(C)C)cc(OC)c12. Его боковая цепь имеет вид

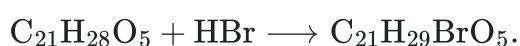


Бромоводород, HBr , присоединяется к алкену по ионному механизму в указанном полярном растворителе. При протонировании положительный заряд возникает на атоме углерода, несущем две метильные группы, что приводит к образованию более устойчивого третичного карбокатиона. Затем бромид-ион, $[Br^-]$, связывается с этим атомом углерода.

Таким образом, продукт присоединения по правилу Марковникова имеет боковую цепь



Уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Это соответствует приведённой формуле **F**. В частности, неизменное число атомов углерода и кислорода подтверждает присоединение бромоводорода с сохранением всех пяти метоксигрупп.

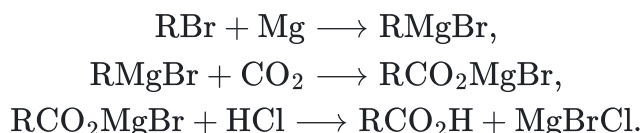
Таким образом, **F** — **2-(4-бром-1-метокси-4-метилпентил)-1,4,5,8-тетраметоксинафталин**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.

При изображении структуры замените исходную двойную связь боковой цепи одинарной связью, поместите бром у атома углерода, несущего две метильные группы, и добавьте водород к другому атому углерода алкенового фрагмента.

1.9

Магний внедряется в связь углерод–бром с образованием реактива Гриньяра. При реакции с диоксидом углерода образуется связь углерод–углерод с атомом углерода диоксида углерода; последующая обработка водным раствором кислоты даёт карбоновую кислоту.

Обозначая через R органическую группу, остающуюся при удалении брома из **F**, запишем стадии с расставленными коэффициентами:



Соответствующие промежуточные соединения можно формально представить следующим образом:

Промежуточное соединение	SMILES
Алкилмагнибромид, полученный из F	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>
Соответствующий карбоксилат броммагния	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>

Эти SMILES показывают формальную связность атомов. Они не отражают координацию эфира или агрегацию, имеющие место в растворе реактива Гриньяра. Диэтиловый эфир — CCOCC; диоксид углерода — O=C=O.

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



где смешанный галогенид магния можно представить в ионной форме как $[Mg^{+2}] \cdot [Br^-] \cdot [Cl^-]$.

Следовательно, боковая цепь продукта имеет вид



Дополнительный атом углерода и два дополнительных атома кислорода поступают из диоксида углерода; протонирование добавляет ещё один атом водорода. Это даёт в точности указанную формулу, $C_{22}H_{30}O_7$.

Таким образом, **G** — **5-метокси-2,2-диметил-5-(1,4,5,8-тетраметоксинафталин-2-ил)пентановая кислота**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

Конфигурация исходного стереогенного центра, несущего метоксигруппу, на приведённом рисунке не указана, поэтому она также не указана в SMILES для **F** и **G**. Атом углерода, несущий две метильные группы, не является стереогенным.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Мост между Данией и Швецией



1 июля 2000 года состоялось официальное открытие комплекса из тоннеля и моста, соединяющего Данию и Швецию. Он состоит из тоннеля от Копенгагена до искусственного острова и моста от этого острова до Мальмё в Швеции. Основные использованные строительные материалы — бетон и сталь. Эта задача посвящена химическим реакциям, связанным с производством и разрушением этих материалов.

Бетон получают из смеси цемента, воды, песка и мелких камней. Цемент состоит преимущественно из силикатов и алюминатов кальция, образующихся при нагревании и измельчении глины и известняка. На заключительных стадиях производства цемента добавляют небольшое количество гипса, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, чтобы улучшить последующее твердение бетона. Использование повышенных температур на заключительной стадии производства может привести к нежелательному образованию полугидрата, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Рассмотрим следующую реакцию:



Следующие термодинамические данные относятся к температуре 25 °C и стандартному давлению 1.00 бар:

Соединение	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

Газовая постоянная: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

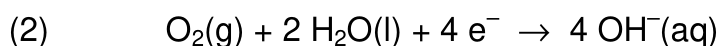
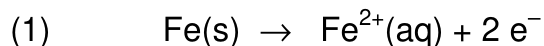
$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$.

2.1 Рассчитайте ΔH° (в кДж) для превращения $1.00 \text{ kg CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O (s)}$ в полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O (s)}$. Является ли эта реакция эндотермической или экзотермической?

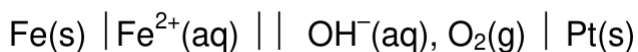
2.2 Рассчитайте равновесное давление (в барах) водяного пара в закрытом сосуде, содержащем $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O (s)}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O (s)}$ и $\text{H}_2\text{O (g)}$, при 25°C .

2.3 Рассчитайте температуру, при которой равновесное давление водяного пара в системе, описанной в пункте 2-2, составляет 1.00 бар . Считайте, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.

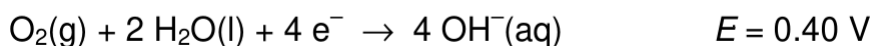
Коррозия металлов связана с электрохимическими реакциями. Это относится и к образованию ржавчины на поверхности железа, при котором начальные электродные реакции обычно имеют вид:



Собран гальванический элемент, в котором протекают эти электродные реакции. Температура составляет 25°C . Элемент представлен следующей электрохимической схемой:



Стандартные электродные потенциалы (при 25°C):



Коэффициент Нернста: $RT \ln 10 / F = 0.05916 \text{ вольт (при } 25^\circ \text{C)}$

Постоянная Фарадея: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

2.4 Рассчитайте стандартную электродвижущую силу (стандартное напряжение элемента), E° , при 25°C .

2.5 Запишите суммарную реакцию, протекающую при разряде элемента в стандартных условиях.

2.6 Рассчитайте константу равновесия суммарной реакции в элементе при 25°C .

2.7 Указанная выше суммарная реакция протекает в течение 24 часов в стандартных условиях при постоянной силе тока 0.12 A . Рассчитайте массу Fe, превратившегося в Fe^{2+} за 24 часа. Можно считать, что кислород и вода присутствуют в избытке.

2.8 Рассчитайте E элемента при 25°C для следующих условий:



Ответы

- 2.1: $\Delta H^\circ = +484 \text{ kJ}$ для 1.00 кг гипса; реакция **эндотермическая**.
- 2.2: $p(\text{H}_2\text{O}) = 8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}$.
- 2.3: $T = 379.7 \text{ K} = 106.5^\circ \text{C}$.
- 2.4: $E^\circ = 0.84 \text{ V}$.
- 2.5: $2\text{Fe(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$.
- 2.6: $K = 6.2 \times 10^{56}$, безразмерная величина, для реакции, записанной в 2.5.
- 2.7: $m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}$.
- 2.8: $E = 1.19 \text{ V}$.

Решение

Используемые далее вещества и химические частицы:

Вещество или частица	Название	SMILES
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дигидрат сульфата кальция (гипс)	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O</chem>
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Полугидрат сульфата кальция	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
O_2	Молекулярный кислород	<chem>O=O</chem>
Fe^{2+}	Ион железа(II)	<chem>[Fe+2]</chem>
OH^-	Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>
Fe	Железо	<chem>[Fe]</chem>
Pt	Платина	<chem>[Pt]</chem>

Записи SMILES для гидратов указывают компоненты, а не кристаллическую упаковку или координационную геометрию. Запись для полугидрата представляет **две формульные единицы**, на которые приходится одна молекула воды. Записи SMILES для атомов не описывают металлические решётки; SMILES также не указывают физические фазы.

2.1

Реакция дегидратации имеет вид



Используя энтальпии образования, получаем

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{продукты}} - \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{реагенты}} \\ &= (-1575.0) + \frac{3}{2}(-241.8) - (-2021.0) \\ &= +83.3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Используя общепринятые значения молярных масс атомов, получаем

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 40.08 + 32.06 + 4(16.00) + 2[2(1.008) + 16.00] = 172.172 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{172.172 \text{ g mol}^{-1}} = 5.808 \text{ mol},$$

и

$$\Delta H^\circ = (5.808 \text{ mol})(83.3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+484 \text{ kJ}}.$$

Положительное изменение энтальпии означает поглощение теплоты: реакция **эндотермическая**.

2.2

Для той же реакции

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 130.5 + \frac{3}{2}(188.6) - 194.0 \\ &= 219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

При $T = 298.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= 83300 - (298.15)(219.4) \\ &= 17885.9 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Отсюда безразмерная константа равновесия равна

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{17885.9}{(8.314)(298.15)}\right] = 7.35 \times 10^{-4}.$$

Активности обоих чистых твёрдых веществ равны единице. Считая пар идеальным газом, получаем

$$K_p = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right)^{3/2}, \quad p^\circ = 1.00 \text{ bar}.$$

Таким образом,

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_p^{2/3} = (1.00 \text{ bar})(7.35 \times 10^{-4})^{2/3} = \boxed{8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}}.$$

2.3

Когда равновесное давление водяного пара равно стандартному давлению,

$$K_p = \left(\frac{1.00 \text{ bar}}{1.00 \text{ bar}}\right)^{3/2} = 1.$$

Следовательно, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$. Если энтальпия и энтропия не зависят от температуры,

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

поэтому

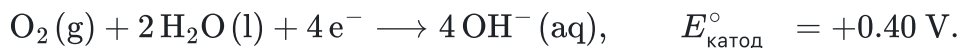
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{83300 \text{ J mol}^{-1}}{219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 379.67 \text{ K}.$$

Следовательно,

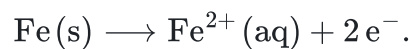
$$T = 379.7 \text{ K} = 106.5^\circ \text{C}.$$

2.4

Кислородная окислительно-восстановительная пара имеет более положительный стандартный потенциал восстановления, поэтому кислород восстанавливается на катоде:



Железо окисляется на аноде:



Табличный потенциал **восстановления** для пары железа равен -0.44 V . Таким образом,

$$E^\circ_{\text{элемент}} = E^\circ_{\text{катод}} - E^\circ_{\text{анод, восстановление}} = 0.40 - (-0.44) = 0.84 \text{ V}.$$

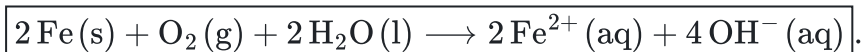
При умножении полуреакций на коэффициенты для уравнивания числа электронов электродные потенциалы на эти коэффициенты не умножают.

2.5

Умножение полуреакции окисления железа на два даёт



При сложении с полуреакцией восстановления кислорода четыре электрона сокращаются:



Соблюдается баланс как атомов, так и суммарного заряда. Положительное стандартное напряжение элемента показывает, что именно в этом направлении самопроизвольно протекает реакция при разряде в стандартных условиях.

2.6

Для суммарной реакции в том виде, как она записана в **2.5**, на один моль реакции переносится $n = 4$ моль электронов. Объединяя соотношения

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ \quad \text{и} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

получаем

$$\log_{10} K = \frac{nFE^\circ}{RT \ln 10} = \frac{nE^\circ}{0.05916 \text{ V}}.$$

Следовательно,

$$\log_{10} K = \frac{4(0.84)}{0.05916} = 56.795,$$

и

$$K = 10^{56.795} \approx 6.2 \times 10^{56}.$$

Эта безразмерная величина соответствует именно уравнению с двумя атомами железа в **2.5**.

2.7

Прошедший электрический заряд равен

$$q = It = (0.12 \text{ C s}^{-1})(24 \times 3600 \text{ s}) = 10368 \text{ C}.$$

Каждый моль железа, превращающийся в железо(II), отдаёт два моля электронов, поэтому

$$n(\text{Fe}) = \frac{q}{2F} = \frac{10368 \text{ C}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 0.0537286 \text{ mol}.$$

Используя $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$m(\text{Fe}) = (0.0537286)(55.85) \text{ g} = 3.0007 \text{ g}.$$

С точностью, соответствующей заданной силе тока,

$$\boxed{m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}}.$$

2.8

При 25 °C, используя $pK_w = 14.00$, получаем

$$p\text{OH} = 14.00 - p\text{H} = 14.00 - 9.00 = 5.00,$$

поэтому

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

Для суммарной реакции в **2.5** реакционное отношение равно

$$Q = \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{OH}^-)^4}{p(\text{O}_2)/p^\circ}.$$

Активности чистого железа и жидкой воды равны единице. Приблизённо считая активности растворённых ионов равными их концентрациям, делённым на $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, получаем

$$Q = \frac{(0.015)^2 (10^{-5})^4}{0.700} = 3.2143 \times 10^{-24}.$$

Уравнение Нернста при $n = 4$ даёт

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10} Q \\ &= 0.84 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10}(3.2143 \times 10^{-24}) \\ &= 0.84 \text{ V} + 0.34746 \text{ V} \\ &= 1.18746 \text{ V}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{E = 1.19 \text{ V}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Бионеорганическая химия

Квадратноплоский комплекс *цис*-диамминдихлороплатина(II) является важным лекарственным средством для лечения некоторых видов рака.

3.1 Изобразите структуры *цис*- и *транс*-диамминдихлороплатины(II) и обозначьте каждую структуру как *цис* или *транс*.

Ряд ионных соединений также имеет эмпирическую формулу $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

3.2 Запишите молекулярные формулы всех возможных ионных соединений, удовлетворяющих следующим условиям: каждое соединение

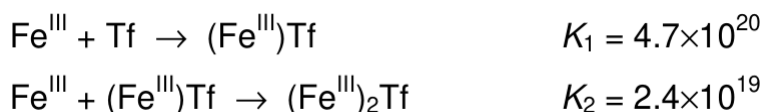
1) имеет эмпирическую формулу $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 2) содержит анион и катион и состоит из дискретных мономерных квадратноплоских комплексов платины(II), 3) содержит только один тип катионов и один тип анионов. Ответ должен однозначно показывать состав каждой дискретной комплексной частицы платины(II) в каждом соединении

3.3 Сколько $5d$ -электронов содержится в ионе платины(II)?

Диаграмму расщепления энергетических уровней валентных d -орбиталей квадратноплоского комплекса можно рассматривать как полученную из диаграммы для октаэдрического комплекса, в котором исчезают взаимодействия металл–лиганд с двумя лигандами, координированными вдоль оси z , а связи с четырьмя оставшимися лигандами (координированными вдоль осей x и y) становятся прочнее.

3.4 Какая из пяти $5d$ -орбиталей имеет наибольшую энергию (т. е. с наименьшей вероятностью занята электронами) в общем случае квадратноплоского комплекса $\text{Pt}(\text{II})$?

Сывороточный трансферрин (сокращённо: Tf) — мономерный белок, основная функция которого в организме человека заключается в переносе железа(III). Каждая молекула трансферрина может связывать до двух ионов железа(III) со ступенчатыми константами связывания K_1 и K_2 в условиях, соответствующих биологическим, за исключением температуры, которая составляет 25°C , согласно реакциям:



В белке с двумя ионами железа, $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$, два иона железа(III) связаны в двух сходных, но не идентичных центрах, а два возможных белковых продукта, содержащих по одному иону железа, $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$, можно обозначить как $\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}$ и $\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}$. Соотношение их равновесных концентраций задаётся константой

$$K = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1} = 5.9.$$

3.5 Рассчитайте значения двух констант $K'_1 = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ и $K''_1 = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$, соответствующих образованию каждой из форм трансферрина с одним ионом железа.

3.6 Рассчитайте значения двух констант $K'_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1}$ и $K''_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}$, соответствующих образованию трансферрина с двумя ионами железа из каждой из форм с одним ионом железа.

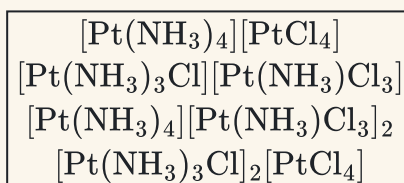
Связанный ион железа(III) в каждом центре связывания окружён шестью донорными атомами различных лигандов. Так, два атома кислорода карбонат-аниона координируются с металлом; кроме того, следующие боковые цепи аминокислотных остатков в первичной структуре белка также координируются с ионом железа(III), каждая посредством одного потенциального донорного атома: один остаток аспартата, один остаток гистидина и два остатка тирозина.

3.7 Каково общее число донорных атомов кислорода, окружающих ион железа(III) с координационным числом 6 в трансферрине?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1:** Оба комплекса квадратноплоские. В **цисплатине** два амминных лиганда находятся рядом, под углом 90° ; в **трансплатине** они расположены напротив друг друга, под углом 180° . Их стереохимические SMILES приведены в решении.
- 3.2:** Существует **четыре** ионных соединения:



- 3.3:** 8 электронов: платина(II) имеет конфигурацию $5d^8$.
- 3.4:** $5d_{x^2-y^2}$.
- 3.5:** $K'_1 = 6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_1 = 4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$.
- 3.6:** $K'_2 = 1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_2 = 2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$.
- 3.7:** 5 донорных атомов кислорода.

Решение

3.1 — Два геометрических изомера

Лигандами являются аммиак, NH_3 , SMILES n , и хлорид, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$. В обоих комплексах платина(II) имеет координационное число четыре и квадратноплоское окружение.

- цис-Диамминдихлороплатина(II), цисплатин:**

SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}1+2] (< - [\text{NH}_3]) (< - [\text{Cl}-]) < - [\text{Cl}-]$

Изобразите платину в центре квадрата, расположив аммиачные лиганды сверху и справа, а хлоридные лиганды снизу и слева. Два аммиачных лиганда находятся рядом; два хлоридных лиганда также находятся рядом.

- **транс-Диаамминдихлороплатина(II), трансплатин:**

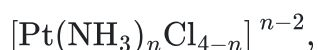
SMILES: [NH3]->[Pt@SP2+2](<-[NH3])(<-[Cl-])<-[Cl-]

Изобразите платину в центре, расположив аммиачные лиганды сверху и снизу, а хлоридные лиганды слева и справа. В каждой паре одинаковые лиганды находятся напротив друг друга.

Все четыре связи платина–донорный атом лежат в одной плоскости. В этих координационных SMILES стрелки обозначают донорно-акцепторные связи от лиганда к металлу, а дескрипторы @SP задают квадратноплоскую стереохимию для указанного порядка соседних атомов.

3.2 — Перечисление ионных соединений

Мономерный квадратноплоский комплекс содержит четыре донорных лиганда. При наличии n нейтральных аммиачных лигандов и $4 - n$ хлоридных лигандов его состав и заряд имеют вид



поскольку платина вносит заряд $+2$, а каждый хлорид -1 .

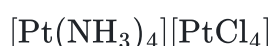
Таким образом, возможны следующие заряженные частицы:

n	Комплексный ион	Название	SMILES
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Тетраамминплатина(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	Триамминхлороплатина(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-]</chem>
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	Амминтрихлороплатинат(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
0	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Тетрахлороплатинат(II)	<chem>[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

Комплекс с $n = 2$ нейтрален и сам по себе не может выступать ни одним из требуемых ионов.

Возможны два катиона и два аниона. Сочетание каждого катиона с каждым анионом с соблюдением электронейтральности даёт ровно четыре соли:

1. Тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

2. Амминтрихлороплатинат(II) триамминхлороплатины(II)



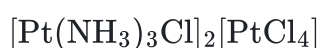
SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

3. Бис(амминтрихлороплатинат(II)) тетраамминплатины(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

4. Тетрахлороплатинат(II) бис(триамминхлороплатины(II))



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

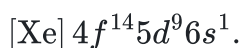
Первые две соли содержат платину, аммиак и хлорид в соотношении 2 : 4 : 4; последние две — в соотношении 3 : 6 : 6. Оба соотношения сокращаются до требуемого эмпирического соотношения 1 : 2 : 2.

Это перечисление исчерпывает все варианты для указанного набора лигандов: согласно эмпирической формуле, на каждый атом платины приходится ровно четыре монодентатных лиганда, поэтому все они должны быть координированы, чтобы комплексы оставались мономерными с координационным числом четыре. Все приведённые выше центры платины имеют квадратноплоское окружение; точки в SMILES солей разделяют ионы.

3.3 — Число 5*d*-электронов

Ион платины(II), Pt^{2+} , имеет SMILES [Pt+2].

Нейтральная платина имеет следующую электронную конфигурацию в основном состоянии:



Удаление 6*s*-электрона и одного 5*d*-электрона даёт



Таким образом, ион содержит **восемь 5*d*-электронов**.

3.4 — Орбиталь с наибольшей энергией

Четыре лиганда расположены вдоль осей *x* и *y*. Лепестки орбитали $d_{x^2-y^2}$ направлены непосредственно к ним, что приводит к наиболее сильному σ -разрыхляющему взаимодействию лиганд–металл.

Удаление аксиальных лигандов ослабляет взаимодействия вдоль направления *z*, тогда как усиление четырёх связей в плоскости особенно сильно повышает энергию уровня, происходящего от $d_{x^2-y^2}$. Следовательно,

$$\text{орбиталь с наибольшей энергией} = 5d_{x^2-y^2}.$$

Для квадратноплоской платины(II) с конфигурацией $5d^8$ эта орбиталь обычно не занята.

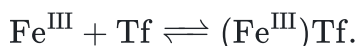
3.5 — Константы связывания для двух форм с одним ионом железа

Ион железа(III) — это Fe^{3+} , SMILES [Fe+3]. Сохраним обозначение Fe^{III} и сокращённое обозначение белка, используемые в условии. Полные SMILES трансферрина и его комплексов с железом нельзя восстановить по приведённому тексту, в котором не указаны ни последовательность белка, ни его полная молекулярная структура.

Обозначим концентрации:

$$a = [Fe^{III} \cdot Tf], \quad b = [Tf \cdot Fe^{III}], \quad f = [Fe^{III}], \quad t = [Tf].$$

Первая макроскопическая ступень связывания имеет вид



Концентрация её продукта включает **обе** формы с одним ионом железа. Следовательно,

$$K_1 = \frac{a+b}{ft} = K'_1 + K''_1.$$

Из заданного соотношения концентраций также следует

$$K = \frac{b}{a} = \frac{K''_1}{K'_1} = 5.9.$$

Объединяя эти соотношения, получаем

$$K'_1 = \frac{K_1}{1+K}, \quad K''_1 = \frac{KK_1}{1+K}.$$

Используя $K_1 = 4.7 \times 10^{20}$, получаем

$$K'_1 = \frac{4.7 \times 10^{20}}{6.9} = 6.8116 \times 10^{19} \simeq \boxed{6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_1 = \frac{5.9(4.7 \times 10^{20})}{6.9} = 4.0188 \times 10^{20} \simeq \boxed{4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}.$$

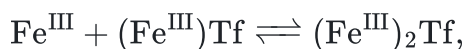
Для приведённых в условии определений через концентрации использование концентраций в mol L^{-1} даёт константы связывания в L mol^{-1} . Соотношение концентраций K безразмерно.

3.6 — Константы связывания при образовании трансферрина с двумя ионами железа

Пусть

$$d = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}].$$

Вторая макроскопическая ступень связывания имеет вид



поэтому

$$K_2 = \frac{d}{f(a+b)}.$$

Две микроскопические константы относятся к отдельным исходным формам с одним ионом железа:

$$K'_2 = \frac{d}{fa}, \quad K''_2 = \frac{d}{fb}.$$

Поскольку $b/a = K$,

$$K'_2 = K_2 \frac{a+b}{a} = K_2(1+K),$$

и

$$K''_2 = K_2 \frac{a+b}{b} = K_2 \frac{1+K}{K}.$$

Используя $K_2 = 2.4 \times 10^{19}$, получаем

$$K'_2 = (2.4 \times 10^{19})(6.9) = 1.656 \times 10^{20} \simeq \boxed{1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_2 = (2.4 \times 10^{19}) \frac{6.9}{5.9} = 2.8068 \times 10^{19} \simeq \boxed{2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}.$$

Для проверки согласованности результатов заметим, что любой из микроскопических путей связывания должен давать одну и ту же общую константу равновесия:

$$K_1'K_2' = K_1''K_2'' = K_1K_2.$$

Этот вывод не требует предположения о независимости двух центров связывания.

3.7 — Подсчёт донорных атомов кислорода

Вклад каждого лиганда в число донорных атомов:

Лиганд или остаток	SMILES	Донорные атомы у одного центра железа
Карбонат-ион, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>	Два атома кислорода
Боковая цепь аспартата	<chem>*CC(=O)[O-]</chem>	Один атом кислорода карбоксилатной группы
Боковая цепь гистидина	<chem>*Cc1cnc[nH]1</chem>	Один атом азота имидазольного кольца
Две боковые цепи тирозина, координированные в форме тирозината	<chem>*Cc1ccc([O-])cc1</chem> для каждой	По одному атому кислорода от каждого остатка

Здесь * обозначает место присоединения к остальной части белка; приведены SMILES фрагментов боковых цепей. Фрагмент гистидина изображён в виде нейтрального таутомера, у которого непротонированный атом азота кольца предоставляет донорную неподелённую электронную пару.

Следовательно,

$$N_O = \underbrace{2}_{\text{карбонат}} + \underbrace{1}_{\text{аспартат}} + \underbrace{2}_{\text{два остатка тирозина}} = \boxed{5}.$$

Вместе с атомом азота гистидина они дают указанные шесть донорных атомов.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Природное соединение

Природное соединение **A**, содержащее только C, H и O, имеет следующий элементный состав, выраженный в массовых процентах:

C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%.

4.1 Определите простейшую формулу соединения **A**.

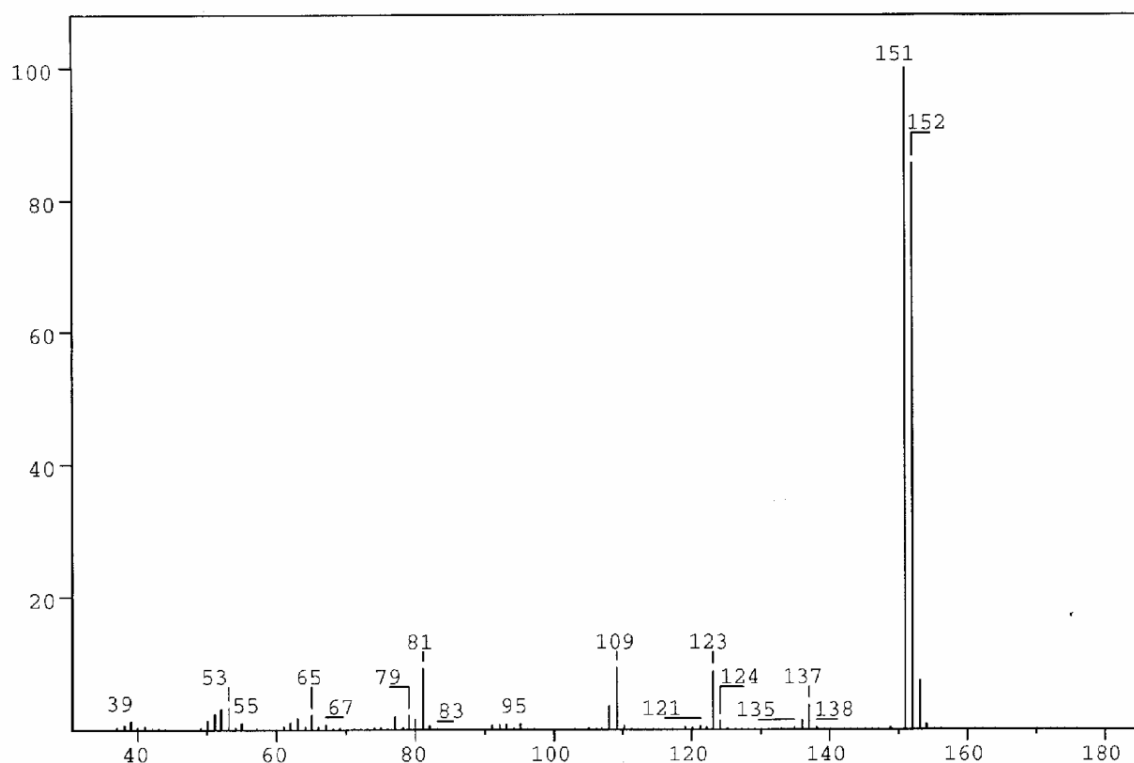


Рисунок 1

Масс-спектр соединения **A** приведён на рисунке 1.

4.2 Какова молекулярная формула соединения **A**?

Раствор **A** в эфире встряхивают с водным раствором NaOH . После этого в эфирной фазе не остаётся **A**. Другой раствор **A** в эфире встряхивают с водным раствором NaHCO_3 . **A** остаётся в эфирной фазе.

4.3 К какому из следующих классов соединений относится **A** согласно этим опытам? Отметьте знаком X.

спирт ☐	фенол ☐	альдегид ☐	кетон ☐
кислота ☐	сложный эфир ☐	простой эфир ☐	☐

Соединение **A** образует серебряное зеркало при взаимодействии с реактивом Толленса ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$).

4-1 На наличие какой из следующих функциональных групп в **A** это указывает? Отметьте знаком X.

гидроксильная группа спирта ☐	гидроксильная группа фенола ☐
карбонильная группа альдегида ☐	карбонильная группа кетона ☐
карбоксильная группа ☐	сложноэфирная группа ☐
алкоксигруппа простого эфира ☐	☐

Table of Integrals		
FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10

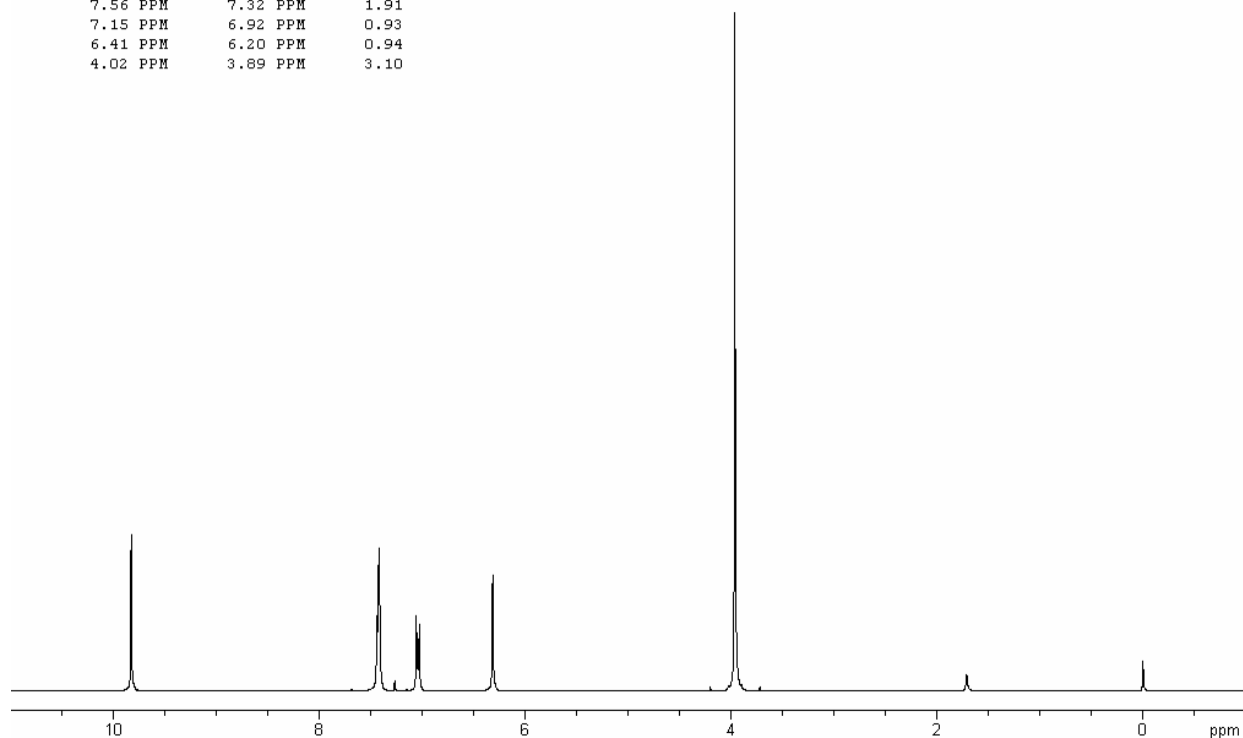


Рисунок 2а

Спектр ЯМР ^1H соединения **A**, записанный на частоте 300 МГц, приведён на рисунке 2а (растворитель — CDCl_3 (7.27 м. д.), стандарт — тетраметилсилан). Сигналы при 3.9, 6.3 и 9.8 м. д. представляют собой синглеты. На рисунке 2b в увеличенном масштабе показана область 6.9 – 7.6 м. д.

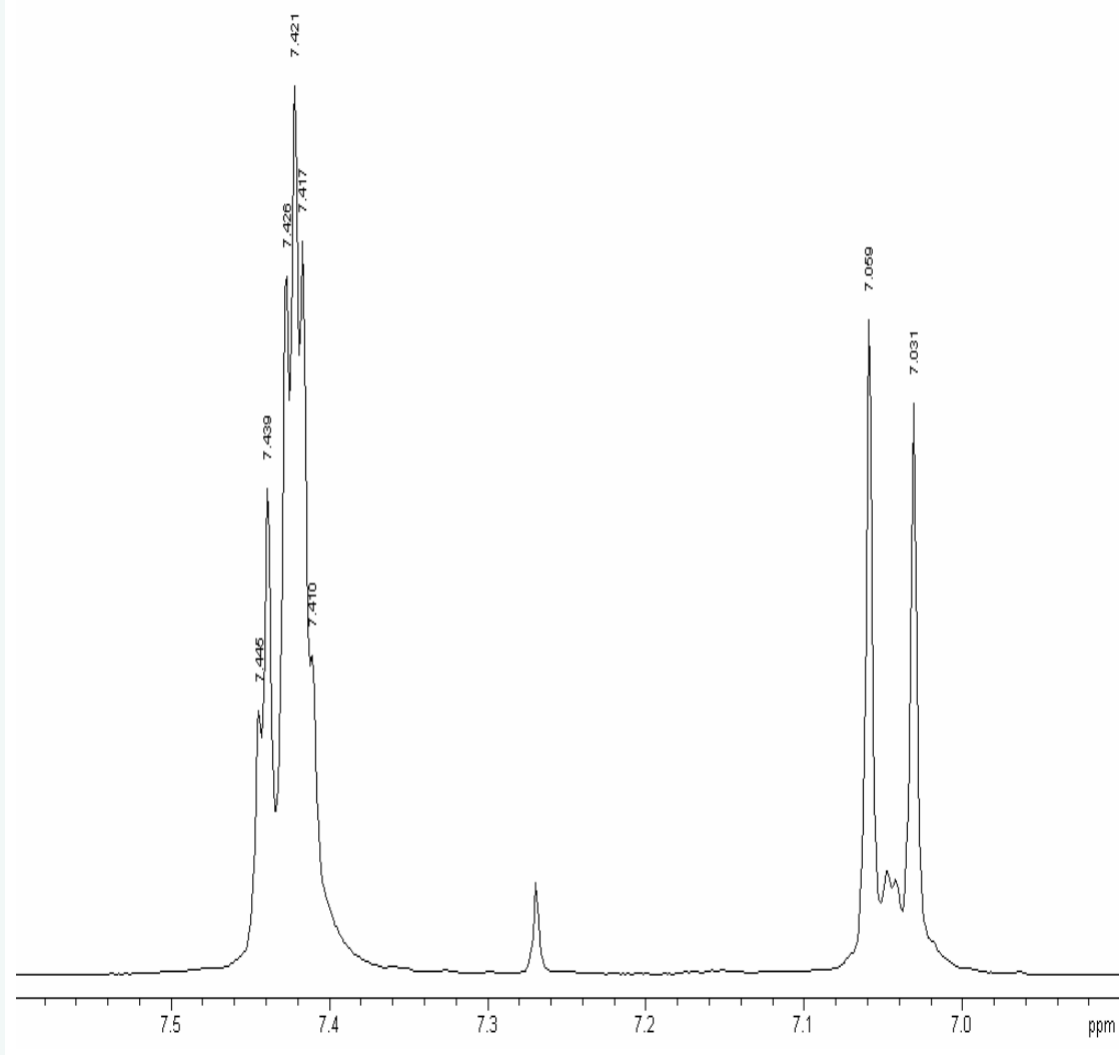


Рисунок 2b

Некоторые значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия приведены в таблице 1.

Сигнал при 6.3 м. д. исчезает при добавлении капли D_2O .

4.5 На что из перечисленного это указывает? Отметьте знаком X.

- Обмен водорода, связанного с углеродом ☐
- Обмен водорода, связанного с кислородом ☐
- Эффект разбавления ☐
- Гидролиз ☐

При разбавлении $CDCl_3$ этот же сигнал смещается в сторону меньших значений химического сдвига.

4.6 На что из перечисленного это указывает?

Отметьте верные утверждения (более одного).

- Усиление образования водородных связей ☐
- Ослабление образования водородных связей ☐

- Межмолекулярные водородные связи ☐
- Внутримолекулярные водородные связи ☐
- Отсутствие водородных связей ☐

4.7 На основании приведённой выше информации изобразите четыре возможные структурные формулы соединения **A**

4.8 Приведите структурные формулы отщепляющихся фрагментов, соответствующих пикам при 137 и 123 единицах массы в масс-спектре.

4.9 Два изомера имеют более низкое значение pK_a , чем остальные. Напишите их формулы.

Таблица 1. Химические сдвиги ^1H , δ

Атомы водорода, связанные с углеродом

Метильная группа	CH_3-C^-	0.9 – 1.6 м. д.
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^-$	2.0 – 2.4 м. д.
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	3.3 – 3.8 м. д.
	CH_3-OCOR	3.7 – 4.0 м. д.
Метиленовая группа	CH_2-C^-	1.4 – 2.7 м. д.
	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}^-$	2.2 – 2.9 м. д.
	CH_2-OR	3.4 – 4.1 м. д.
	CH_2-OCOR	4.3 – 4.4 м. д.
Метиновая группа	CH^-	1.5 – 5.0 м. д. в зависимости от заместителей. Обычно выше, чем для метильной и метиленовой групп
Алкен		4.0 – 7.3 м. д. в зависимости от заместителя
Альдегид	$\text{R}-\text{CHO}$	9.0 – 10.0 м. д.

Таблица 1 (продолжение). Химические сдвиги ^1H , δ

Атомы водорода, связанные с кислородом

Спирты	ROH	0.5 – 5.0 м. д.
Фенолы	ArOH	4.0 – 7.0 м. д.
Карбоновые кислоты	RCOOH	10.0 – 13.0 м. д.

Некоторые константы спин-спинового взаимодействия

Алканы (свободное вращение)	$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ вицинальное	6 – 8 Гц
Алкены	транс	11 – 18 Гц
	цис	6 – 12 Гц
	геминальное	0 – 3 Гц
Ароматические соединения	орто	6 – 10 Гц
	мета	1 – 4 Гц
	пара	0 – 2 Гц

Ответы

- **4.1:** Простейшая формула: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.
- **4.2:** Молекулярная формула: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, согласно пику молекулярного иона при $m/z = 152$.
- **4.3:** Отметьте **фенол**.
- **4-1 (четвёртый подпункт):** Отметьте **карбонильная группа альдегида**.
- **4.5:** Отметьте **Обмен водорода, связанного с кислородом**.
- **4.6:** Отметьте **Ослабление образования водородных связей и Межмолекулярные водородные связи**.
- **4.7:** Четыре возможные структуры: 1. **4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин):** $\text{O}=\text{Cc1cc(OC)c(O)cc1}$ 2. **3-Гидрокси-4-метоксибензальдегид (изованилин):** $\text{O}=\text{Cc1cc(O)c(OC)cc1}$ 3. **4-Гидрокси-2-метоксибензальдегид:** $\text{O}=\text{Cc1c(OC)cc(O)cc1}$ 4. **5-Гидрокси-2-метоксибензальдегид:** $\text{O}=\text{Cc1c(OC)ccc(O)c1}$
- **4.8:** При $m/z = 137$ — отщепление **метильного радикала**, $\text{CH}_3^\bullet$, $[\text{CH}_3]$; при $m/z = 123$ — отщепление **формильного радикала**, $\text{HCO}^\bullet$, $[\text{CH}]=\text{O}$.
- **4.9:** Два изомера с более низким pK_a — **4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)**, $\text{O}=\text{Cc1cc(OC)c(O)cc1}$, и **4-гидрокси-2-метоксибензальдегид**, $\text{O}=\text{Cc1c(OC)cc(O)cc1}$.

Решение

4.1 — Простейшая формула

Возьмём образец массой 100.0 g. Используя молярные массы атомов 12.01, 1.008 и 16.00 g mol^{-1} , получаем:

$$\begin{aligned} n_{\text{C}} &= \frac{63.2}{12.01} = 5.262 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}} &= \frac{5.3}{1.008} = 5.258 \text{ mol}, \\ n_{\text{O}} &= \frac{31.5}{16.00} = 1.969 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Деление на количество вещества кислорода даёт

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 2.673 : 2.671 : 1.$$

Умножение на три даёт приблизительно 8 : 8 : 3. Следовательно,

$$\text{Простейшая формула} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3.$$

Молярная масса, соответствующая простейшей формуле, равна

$$M_{\text{emp}} = 8(12.01) + 8(1.008) + 3(16.00) = 152.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.2 — Молекулярная формула

Пик молекулярного иона находится при $m/z = 152$. Для однозарядного молекулярного иона это соответствует молекулярной массе приблизительно 152 ц, а значит, молярной массе приблизительно 152 g mol^{-1} .

Таким образом,

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} \approx \frac{152}{152.14} \approx 1,$$

поэтому молекулярная и простейшая формулы совпадают:



Сама по себе формула не определяет порядок соединения атомов; возможные структуры молекулы устанавливаются в 4.7.

4.3 — Интерпретация опытов по экстракции

Гидроксид-ион депротонирует фенольную группу с образованием фенолят-иона, который переходит в водную фазу:



Здесь Ar обозначает замещённый ароматический остаток. В обобщённой записи SMILES, где * обозначает этот остаток, фенол записывается как *O, а его фенолят-ион — как *[O-].

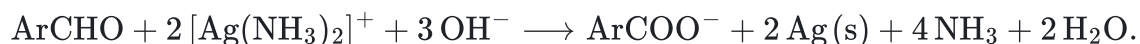
Гидроксид-ион записывается как [OH-], а вода — как O.

Гидрокарбонат-ион, $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)\text{O}$, является слишком слабым основанием, чтобы обеспечить существенную экстракцию в указанных условиях. Это отличает наблюдаемое поведение от ожидаемого для обычной карбоновой кислоты, которая реагировала бы с водным раствором гидрокарбоната.

Следовательно, отметьте **фенол**. Эти опыты по экстракции устанавливают наличие фенольной группы; для выявления других функциональных групп необходимы последующие данные.

4-1 — Интерпретация пробы Толленса

Серебряное зеркало указывает на восстановление серебра(I) до металлического серебра, при этом альдегид окисляется до карбоксилат-иона:



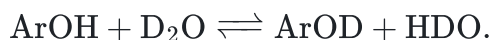
В этом уравнении соблюден баланс атомов и заряда. Атом углерода альдегидной группы подвергается двухэлектронному окислению, восстанавливая два иона серебра(I).

Обобщённые структуры альдегида и карбоксилат-иона записываются как *C=O и *C(=O)[O-] соответственно. Для иона диамминсеребра(I) запись SMILES с координационными связями имеет вид [NH3]->[Ag+]<-[NH3], а координационный фрагмент азот-серебро-азот имеет приблизительно линейную геометрию. Аммиак записывается как N.

Таким образом, отметьте **карбонильная группа альдегида**. Однопротонный синглет при 9.8 ppm независимо подтверждает это отнесение.

4.5 — Исчезновение сигнала при 6.3 м. д.

Фенольный водород обменивается на дейтерий:



Тяжёлая вода записывается как $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$, обобщённая структура фенола, дейтерированного по атому кислорода, — как $^*\text{O}[\text{2H}]$, а монодейтерированная вода — как $[\text{2H}]\text{O}$.

Образовавшийся связанный с кислородом дейтерий не даёт исходного сигнала в спектре ЯМР ^1H . Следовательно, отметьте **Обмен водорода, связанного с кислородом**.

4.6 — Влияние разбавления

Образование водородных связей дезэкранирует фенольный протон, смещая его резонансный сигнал в сторону большего химического сдвига. Разбавление уменьшает ассоциацию отдельных молекул. Возникающее вследствие этого ослабление образования водородных связей усиливает экранирование, смещая сигнал в сторону меньшего значения химического сдвига.

Следовательно, отметьте:

- **Ослабление образования водородных связей**
- **Межмолекулярные водородные связи**

Чисто внутримолекулярная водородная связь обычно была бы гораздо менее чувствительна к концентрации.

4.7 — Четыре возможные структуры

Степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 8}{2} = 5.$$

На бензольное кольцо приходятся четыре единицы ненасыщенности, а на карбонильную группу альдегида — пятая.

Интегральные интенсивности сигналов ЯМР дают следующие отнесения:

Сигнал или область интегрирования	Интегральная интенсивность	Отнесение
9.8 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Альдегидный водород
7.56–7.32 ppm	$1.91 \approx 2 \text{ H}$	Два ароматических атома водорода
7.15–6.92 ppm	$0.93 \approx 1 \text{ H}$	Один ароматический атом водорода
6.3 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Фенольный водород
3.9 ppm	$3.10 \approx 3 \text{ H}$	Атомы водорода метоксигруппы

На фенольную и альдегидную группы приходятся два атома кислорода. Оставшийся атом кислорода принадлежит метоксигруппе, — OCH_3 , с обобщённой записью SMILES $^*\text{OC}$, которая обуславливает трёхпротонный синглет при 3.9 ppm.

Таким образом, **A** представляет собой бензол с одной гидроксильной, одной метокси- и одной формильной группой:



Расщепление ароматических сигналов накладывает ограничения на взаимное расположение этих групп. Для хорошо разрешённого дублета вблизи 7.04 ppm

$$J = (7.059 - 7.031) \text{ ppm} \times 300 \text{ Hz ppm}^{-1} = 8.4 \text{ Hz.}$$

Согласно таблице 1, это **орто**-взаимодействие. Перекрывающиеся резонансные сигналы вблизи 7.42 ppm также демонстрируют меньшие расщепления, согласующиеся с **мета**-взаимодействием.

Эта картина соответствует трём ароматическим атомам водорода, среди которых одна пара находится в орто-положении, одна — в мета-положении и одна — в пара-положении: это **тризамещённый бензол типа 1,2,4**. Для сравнения, три последовательно расположенных ароматических атома водорода имели бы два орто-взаимодействия, тогда как атомы водорода в 1,3,5-тризамещённом кольце находились бы только в мета-положениях друг к другу.

Предполагаемое дополнительное ограничение, вытекающее из наблюдений за водородными связями, состоит в том, что гидроксильная и формильная группы **не находятся в орто-положении друг к другу**. Орто-расположение способствовало бы образованию шестичленного внутримолекулярного цикла с водородной связью между фенольным водородом и альдегидным кислородом.

Применение этих ограничений даёт четыре возможные структуры. Чтобы изобразить их, поместите формильную группу у атома углерода 1 бензольного кольца и добавьте остальные заместители в указанные ниже положения. Каждый оставшийся атом углерода кольца несёт атом водорода.

Возможная структура	Положение гидроксильной группы	Положение метоксигруппы	Название и SMILES
I	4	3	4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин) — <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
II	3	4	3-Гидрокси-4-метоксибензальдегид (изованилин) — <chem>O=Cc1cc(O)c(OC)cc1</chem>
III	4	2	4-Гидрокси-2-метоксибензальдегид — <chem>O=Cc1c(OC)cc(O)cc1</chem>
IV	5	2	5-Гидрокси-2-метоксибензальдегид — <chem>O=Cc1c(OC)ccc(O)c1</chem>

Эти структуры не требуют указания стереохимии.

4.8 — Фрагменты, отщепляющиеся в масс-спектре

Рассчитаем каждую потерю массы относительно молекулярного иона при $m/z = 152$:

Пик продукта	Номинальная потеря массы	Отщепляющийся фрагмент и его структура
$m/z = 137$	$152 - 137 = 15 \text{ u}$	Метильный радикал , $\text{CH}_3^\bullet$, $[\text{CH}_3]$
$m/z = 123$	$152 - 123 = 29 \text{ u}$	Формильный радикал , $\text{HCO}^\bullet$, $[\text{CH}] = \text{O}$

Отщепление метила соответствует разрыву связи кислород–метил в метоксигруппе.

Отщепление формила соответствует удалению альдегидного заместителя из ароматического кольца; его неспаренный электрон находится на атоме углерода.

Это приписанные суммарные потери фрагментов молекулярным ионом; сами по себе разности масс не устанавливают однозначную последовательность фрагментации.

4.9 — Изомеры с более низким pK_a

В изомерах с более низким pK_a альдегидная группа находится в **пара-положении к фенольной гидроксильной группе**:

- **I: 4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)** — O=Cc1cc(OC)c(O)cc1
- **III: 4-Гидрокси-2-метоксибензальдегид** — O=Cc1c(OC)cc(O)cc1

Их сопряжённые основания:

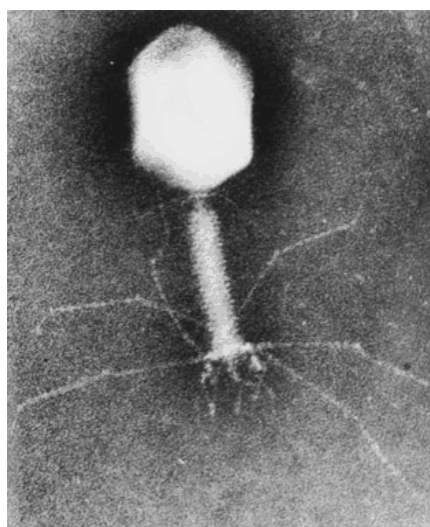
- **4-Формил-2-метоксифенолят** — O=Cc1cc(OC)c([O-])cc1
- **4-Формил-3-метоксифенолят** — O=Cc1c(OC)cc([O-])cc1

В этих фенолят-ионах резонанс позволяет делокализовать отрицательный заряд по кольцу до пара-положения и далее на альдегидный кислород. Эта дополнительная стабилизация способствует депротонированию и снижает pK_a .

В структурах II и IV альдегидная группа находится в мета-положении к фенольной группе, поэтому такая прямая резонансная стабилизация сопряжённого основания невозможна.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Белок и ДНК



ДНК состоит из 2'-дезоксинуклеотидов, содержащих основания аденин (A), гуанин (G), цитозин (C) и тимин (T). Молярные массы 5'-трифосфатов 2'-дезоксинуклеотидов приведены в таблице 2:

Таблица 2

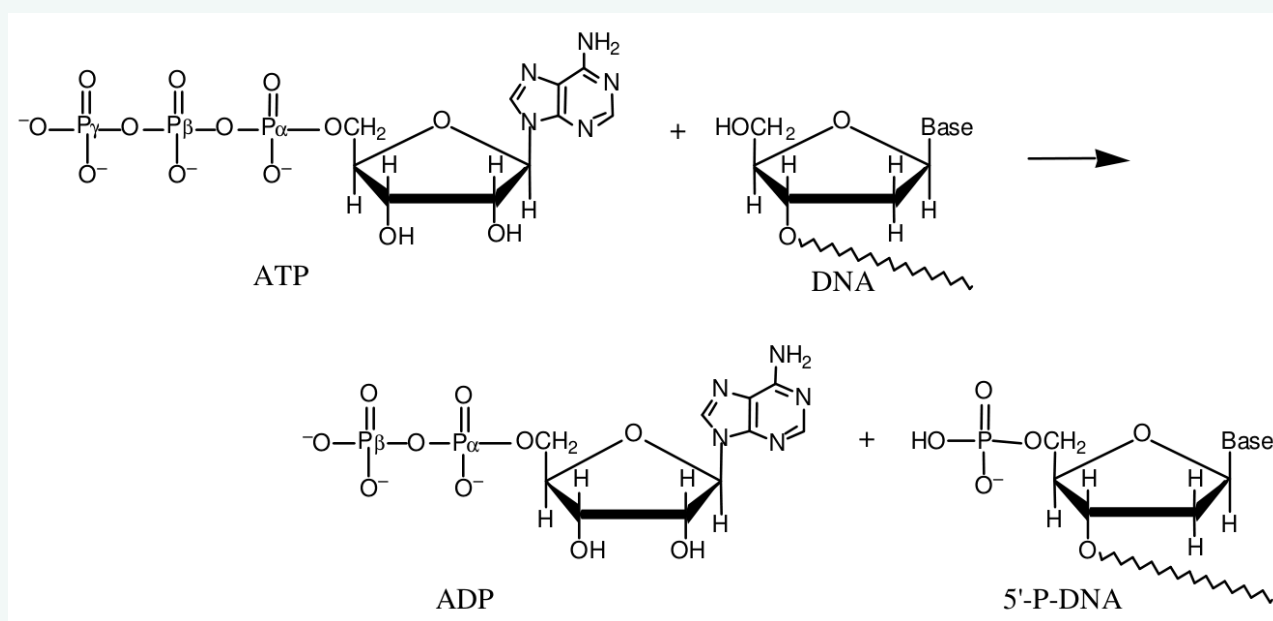
dNTP	Молярная масса /г моль ⁻¹
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

5.1 Рассчитайте молярную массу двухцепочечного фрагмента ДНК, состоящего из 1000 пар оснований, при равномерном распределении четырёх оснований.

Этот фрагмент ДНК можно выделить и клонировать с помощью метода ПЦР (полимеразной цепной реакции), в котором термостабильный фермент ДНК-полимераза увеличивает число молекул определённого участка ДНК в ходе циклического процесса. В оптимальных условиях число двухцепочечных копий ДНК удваивается в каждом цикле. Используя метод ПЦР, вы проводите 30 циклов, начиная с одной двухцепочечной молекулы ДНК.

5.2 Рассчитайте приблизительную массу ДНК, полученной в этом эксперименте.

Фермент бактериофага Т4 — полинуклеотидкиназа (PNK) — катализирует перенос концевой фосфатной группы АТФ (γ -ортофосфата) на концевые 5'-гидроксильные группы рибо- и дезоксирибонуклеотидов:



PNK обычно используют для мечения ДНК по 5'-концу радиоактивным изотопом фосфора ^{32}P , применяя АТФ, в которой γ -P (самый удалённый от рибозы атом фосфора) заменён на ^{32}P . Количество ^{32}P и, следовательно, количество меченой ДНК можно измерить.

ДНК в растворе объёмом 10 мкл, содержащем двухцепочечную ДНК, метят на 100 % с помощью $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{АТФ}$ и PNK. 37 дней назад удельная активность $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{АТФ}$ составляла 10 Ки/ммоль, или $370 \cdot 10^9$ Бк/ммоль. Период полураспада ^{32}P составляет 14.2 суток, и при распаде испускается β -частица. Сейчас меченая ДНК испускает 40000 β -частиц/с.

5-3 Рассчитайте концентрацию раствора ДНК.

В эксперименте, в котором РНК инкубируют с $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{АТР}$ и одноцепочечной ДНК, за ходом реакции можно следить, выделяя меченую ДНК и измеряя испускание β -частиц. На основе таких измерений для реакционной смеси объёмом 1 см^3 была рассчитана скорость мечения ДНК, равная 9 нмоль/мин . Каталитическая константа скорости (число оборотов) РНК составляет 0.05 с^{-1} , а молярная масса — 34620 г моль^{-1} .

5.4 Рассчитайте концентрацию РНК (в мг/см^3) в реакционной смеси.

Ароматические аминокислоты триптофан, тирозин и фенилаланин поглощают УФ-излучение с длиной волны от 240 нм до 300 нм . В белке, содержащем несколько ароматических аминокислот, сумма молярных коэффициентов поглощения отдельных аминокислот $\sum \varepsilon_{\text{аминокислота}}$ приблизительно равна молярному коэффициенту поглощения белка $\varepsilon_{\text{белок}}$. Молярный коэффициент поглощения $\varepsilon_{\text{аминокислота}}$ при 280 нм для тирозина, триптофана и фенилаланина составляет соответственно $1400\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$, $5600\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$ и $5\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$. Оптическая плотность раствора РНК с концентрацией 10 мкМ при 280 нм и длине оптического пути 1.00 см равна 0.644 . Аминокислотная последовательность РНК содержит 14 остатков тирозина и 9 остатков фенилаланина.

($\text{М} = \text{mol dm}^{-3}$)

5.5 Рассчитайте число остатков триптофана в молекуле РНК.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** $M_{\text{DNA}} \approx 6.18 \times 10^5\text{ г моль}^{-1}$.
- **5.2:** $m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9}\text{ г} = 1.10\text{ нг}$.
- **5.3:** $c_{\text{DNA}} \approx 6.58 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3} = 65.8\text{ }\mu\text{М}$, если считать каждый меченый 5'-конец одной молекулой ДНК (количество меченой ДНК = количество ^{32}P , как указано в условии).
- **5.4:** $c_m(\text{РНК}) \approx 0.104\text{ мг см}^{-3}$, или около 0.10 мг см^{-3} .
- **5.5:** **8 остатков триптофана на молекулу РНК.**

Решение

5.1 — Молярная масса фрагмента ДНК

На каждую пару оснований приходится два нуклеотида, поэтому фрагмент содержит

$$N_{\text{nt}} = 2(1000) = 2000$$

нуклеотидных остатков. Равномерное распределение означает наличие 500 остатков каждого основания.

При включении в ДНК две концевые фосфатные группы нуклеозидтрифосфата отщепляются в виде пирофосфата. В соответствии с принятой в таблице системой расчёта масс ионных форм отщепляющаяся пирофосфатная группа представляет собой $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, причём

$$M_{\text{PP}_i} = 2(31) + 7(16) = 174\text{ г моль}^{-1}.$$

SMILES пирофосфат-иона: [O-]P(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-].

Следовательно, средняя молярная масса включённого в цепь нуклеотидного остатка равна

$$\overline{M}_{\text{residue}} = \frac{487 + 503 + 464 + 478}{4} - 174 = 309 \text{ g mol}^{-1}.$$

Пренебрегая небольшим вкладом концевых групп, получаем

$$M_{\text{DNA}} \approx 2000(309) = 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.2 — Масса после 30 циклов ПЦР

В каждом цикле число двухцепочечных молекул ДНК удваивается. Если начать с одной молекулы,

$$N = 2^{30} = 1\,073\,741\,824.$$

Используя $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, получаем

$$n_{\text{DNA}} = \frac{2^{30}}{N_A} = 1.783 \times 10^{-15} \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$m_{\text{DNA}} = n_{\text{DNA}} M_{\text{DNA}} = (1.783 \times 10^{-15})(6.18 \times 10^5) \text{ g},$$

$$m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}.$$

5.3 — Концентрация ДНК по данным радиоактивного мечения

Удельная активность уменьшается по закону

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Через 37 суток

$$a(37) = (370 \times 10^9) 2^{-37/14.2} = 6.079 \times 10^{10} \text{ Bq mmol}^{-1}.$$

Одна испущенная β -частица соответствует одному распаду, поэтому измеренная активность равна

$$A = 40000 \text{ Bq}.$$

Поскольку количество меченой ДНК равно количеству 32P (каждый меченый 5'-конец считается одной молекулой ДНК),

$$n_{\text{DNA}} = \frac{A}{a(37)} = \frac{40000}{6.079 \times 10^{10}} = 6.580 \times 10^{-7} \text{ mmol} = 6.580 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

Объём образца равен

$$V = 10 \mu\text{L} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ dm}^3.$$

Следовательно,

$$c_{\text{DNA}} = \frac{6.580 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}.$$

Множитель два не вводится, поскольку каждый меченый 5'-конец считается одной молекулой ДНК.

5.4 — Массовая концентрация PNK

Наблюдаемая скорость мечения равна

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = \frac{9 \text{ nmol}}{60 \text{ s}} = 0.15 \text{ nmol s}^{-1}.$$

Используя указанное число оборотов как скорость реакции в расчёте на одну молекулу фермента, получаем

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = k_{\text{cat}} n_{\text{PNK}}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{PNK}} = \frac{0.15 \text{ nmol s}^{-1}}{0.05 \text{ s}^{-1}} = 3.0 \text{ nmol}.$$

Соответствующая масса фермента равна

$$m_{\text{PNK}} = (3.0 \times 10^{-9} \text{ mol})(34620 \text{ g mol}^{-1}) = 1.0386 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.10386 \text{ mg}.$$

Поскольку объём реакционной смеси составляет 1 cm^3 ,

$$c_m(\text{PNK}) = 0.10386 \text{ mg cm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mg cm}^{-3}.$$

5.5 — Число остатков триптофана

Согласно закону Бугера — Ламберта — Бера,

$$A = \varepsilon_{\text{PNK}} c l.$$

Отсюда

$$\varepsilon_{\text{PNK}} = \frac{0.644}{(10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ cm})} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Пусть x — число остатков триптофана. Складывая вклады трёх ароматических аминокислот, получаем

$$64400 = 14(1400) + x(5600) + 9(5).$$

Таким образом,

$$x = \frac{64400 - 19600 - 45}{5600} = 7.99196.$$

Число остатков должно быть целым, а соотношение для коэффициентов поглощения является приближённым:

$$x = 8.$$

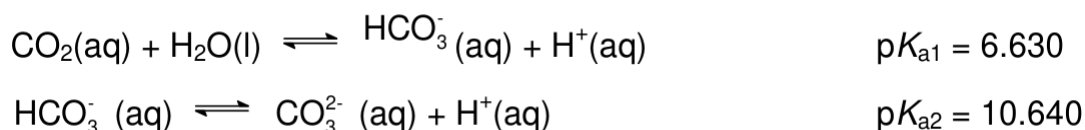
Этот остаток представляет собой остаток L-триптофана; SMILES свободной аминокислоты в нейтральной форме: N[C@@H](Cc1c[nH]c2ccccc12)C(=O)O. В составе PNK его амино- и карбоксильная группы участвуют в образовании пептидного остова.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Жёсткая вода

В Дании подпочвенные породы состоят главным образом из известняка. При контакте с грунтовыми водами, содержащими углекислый газ, часть карбоната кальция растворяется с образованием гидрокарбоната кальция. В результате такие грунтовые воды являются жёсткими, и при их использовании в качестве водопроводной воды высокое содержание гидрокарбоната кальция вызывает проблемы из-за выпадения осадка карбоната кальция, например на кухне и в ванной комнате.

Углекислый газ, CO_2 , в водном растворе проявляет свойства двухосновной кислоты. Значения pK_a при 0°C :



Во всех следующих заданиях изменением объёма жидкости при растворении CO_2 можно пренебречь. Температуру следует считать равной 0°C .

6.1 Общая концентрация углекислого газа в воде, насыщенной углекислым газом при его парциальном давлении 1.00 bar, составляет $0.0752 \text{ mol dm}^{-3}$. Рассчитайте объём газообразного диоксида углерода, который может раствориться в одном литре воды при этих условиях.

Газовая постоянная

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

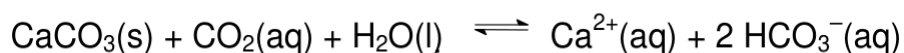
6.2 Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода и равновесную концентрацию CO_2 в воде, насыщенной углекислым газом при его парциальном давлении 1.00 bar.

6.3 Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода в 0.0100 M водном растворе гидрокарбоната натрия, насыщенном углекислым газом при его парциальном давлении 1.00 bar.

6.4 Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода в 0.0100 M водном растворе карбоната натрия, насыщенном углекислым газом при его парциальном давлении 1.00 bar. Пренебрегите диссоциацией воды.

6.5 Растворимость карбоната кальция в воде при 0°C составляет 0.0012 g на 100 cm^3 воды. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в насыщенном водном растворе карбоната кальция.

Жёсткие грунтовые воды в Дании образуются при контакте воды с известняком в подпочвенных породах, который реагирует с углекислым газом, растворённым в грунтовой воде, в соответствии с уравнением равновесия:



Константа равновесия K этой реакции при 0°C равна $10^{-4.25}$.

6.6 Рассчитайте концентрацию ионов кальция в воде, находящейся в равновесии с карбонатом кальция в атмосфере с парциальным давлением углекислого газа 1.00 bar.

6.7 Раствор гидроксида кальция с концентрацией 0.0150 M насыщают газообразным диоксидом углерода при его парциальном давлении 1.00 bar. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в растворе, рассматривая уравнение равновесия, приведённое выше в связи с заданием 6.6.

6.8 Раствор гидроксида кальция, указанный в задании 6.7, разбавляют водой до удвоенного объёма перед насыщением газообразным диоксидом углерода при его парциальном давлении 1.00 bar. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в полученном растворе, насыщенном CO₂.

6.9 Рассчитайте произведение растворимости карбоната кальция по приведённым выше данным.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Здесь $M = \text{mol dm}^{-3}$.

- **6.1:** $V = 1.71 \text{ L}$ газообразного диоксида углерода при 0 °C и 1.00 bar.
- **6.2:** $[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}$.
- **6.3:** $[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- **6.4:** $[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **6.5:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$.
- **6.7:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$; часть карбоната кальция выпадает в осадок.
- **6.8:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}$; при установлении конечного равновесия весь кальций остаётся в растворе.
- **6.9:** $K_{\text{sp}} = 10^{-8.26} \approx 5.5 \times 10^{-9}$, при использовании стандартного состояния 1 M.

Решение

Ниже перечислены химические частицы и вещества и их SMILES. Записи SMILES солей, в которых компоненты разделены точками, описывают ионный состав; они не отражают кристаллическую решётку или сольватацию в воде.

Частица или вещество	SMILES
Диоксид углерода, CO ₂	O=C=O
Вода, H ₂ O	O
Ион водорода, H ⁺	[H+]
Гидрокарбонат-ион, HCO ₃ ⁻	O=C([O-])O
Карбонат-ион, CO ₃ ²⁻	O=C([O-])[O-]
Гидроксид-ион, OH ⁻	[OH-]

Частица или вещество	SMILES
Ион натрия, Na^+	[Na+]
Ион кальция, Ca^{2+}	[Ca+2]
Гидрокарбонат натрия, NaHCO_3	[Na+].O=C([O-])O
Карбонат натрия, Na_2CO_3	[Na+].[Na+].O=C([O-])[O-]
Карбонат кальция, CaCO_3	[Ca+2].O=C([O-])[O-]
Гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	[Ca+2].[OH-].[OH-]
Гидрокарбонат кальция, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	[Ca+2].O=C([O-])O.O=C([O-])O

Для растворённых частиц используем концентрационное приближение, а активности чистой жидкой воды и твёрдого карбоната кальция принимаем равными единице. Множители, соответствующие стандартной концентрации, в выражениях констант равновесия опущены.

6.1

Количество вещества углекислого газа, поглощённого одним литром воды, составляет

$$n = (0.0752 \text{ mol L}^{-1})(1.00 \text{ L}) = 0.0752 \text{ mol}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа при $T = 273.15 \text{ K}$, получаем

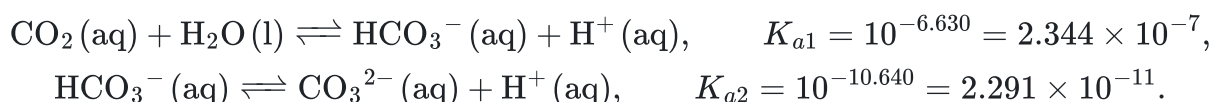
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.0752)(0.08314)(273.15)}{1.00} \text{ L} = 1.70777 \text{ L}.$$

Таким образом,

$$\boxed{V = 1.71 \text{ L}}.$$

6.2

Два равновесия кислотной диссоциации имеют вид



Введём обозначения

$$h = [\text{H}^+], \quad c = [\text{CO}_2(\text{aq})], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad d = [\text{CO}_3^{2-}].$$

Тогда

$$K_{a1} = \frac{hb}{c}, \quad K_{a2} = \frac{hd}{b}.$$

Общая концентрация растворённого углерода равна

$$C_T = c + b + d = 0.0752 \text{ M}.$$

В этом кислом растворе ионизацией воды и второй ступенью диссоциации можно пренебречь. Следовательно, из условия электронейтральности получаем $b \simeq h$, а из материального баланса по углероду — $c \simeq C_T - h$. Поэтому

$$K_{a1} = \frac{h^2}{C_T - h},$$

и

$$h = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_T}}{2} = 1.32656 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Отсюда

$$c = 0.0752 - 0.000132656 = 0.0750673 \text{ M.}$$

Доля карбонат-ионов, которой мы пренебрегли, действительно ничтожно мала:

$$\frac{d}{b} = \frac{K_{a2}}{h} = 1.73 \times 10^{-7}.$$

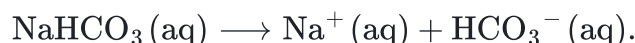
Таким образом,

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}}, \quad \boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}}.$$

При постоянных температуре и парциальном давлении углекислого газа закон Генри задаёт концентрацию молекулярного $\text{CO}_2(\text{aq})$. Поэтому для рассматриваемых далее растворов, насыщенных углекислым газом при 1.00 bar, используем $c = 0.0750673 \text{ M}$. Их **общие** концентрации растворённого углерода могут различаться.

6.3

Гидрокарбонат натрия диссоциирует:



Таким образом, $[\text{Na}^+] = 0.0100 \text{ M}$. Если пренебречь ионизацией воды, условие электронейтральности имеет вид

$$0.0100 + h = b + 2d.$$

Поскольку h и d малы по сравнению с 0.0100 M ,

$$b \simeq 0.0100 \text{ M}.$$

Из первого равновесия кислотной диссоциации получаем

$$h = \frac{K_{a1}c}{b} \simeq \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0100}.$$

Следовательно,

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

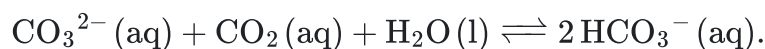
Отсюда $d = K_{a2}b/h \simeq 1.30 \times 10^{-7} \text{ M}$, что подтверждает малость обоих поправочных членов в уравнении электронейтральности.

6.4

Карбонат натрия даёт два иона натрия на одну формульную единицу:



Карбонат-ион реагирует с растворённым углекислым газом:



Константа равновесия этого превращения равна

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{4.010},$$

поэтому в указанных условиях преобладает гидрокарбонат-ион.

Здесь $[\text{Na}^+] = 0.0200 \text{ M}$. Пренебрегая диссоциацией воды, как указано в условии, получаем

$$0.0200 + h = b + 2d,$$

откуда $b \simeq 0.0200 \text{ M}$.

Таким образом,

$$h \simeq \frac{K_{a1}c}{0.0200} = \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0200},$$

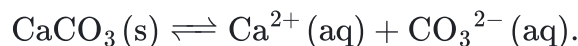
и

$$[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

Полученная концентрация карбонат-ионов составляет приблизительно $5.21 \times 10^{-7} \text{ M}$ и достаточно мала, чтобы подтвердить справедливость приближения.

6.5

Карбонат кальция растворяется в соответствии с уравнением



Каждый моль растворившегося вещества даёт один моль ионов кальция. Используя $M(\text{CaCO}_3) \simeq 100.1 \text{ g mol}^{-1}$ и $100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ dm}^3$, получаем

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.0012 \text{ g}}{(100.1 \text{ g mol}^{-1})(0.100 \text{ dm}^3)}.$$

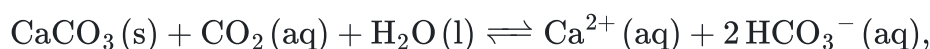
Следовательно,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Кисотно-основное перераспределение растворённых карбонатных форм не изменяет этот материальный баланс по кальцию.

6.6

Данное в условии равновесие имеет вид



причём

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]b^2}{c} = 10^{-4.25}.$$

Пусть $s = [\text{Ca}^{2+}]$. Условие электронейтральности даёт

$$2s + h = b + 2d.$$

Преобладающим анионом является гидрокарбонат-ион, поэтому $b \simeq 2s$. Следовательно,

$$K \simeq \frac{s(2s)^2}{c} = \frac{4s^3}{c},$$

и

$$s = \left(\frac{Kc}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-4.25}(0.0750673)}{4} \right)^{1/3} = 0.0101812 \text{ M}.$$

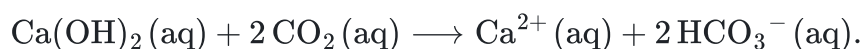
Таким образом,

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Соответствующая концентрация ионов водорода составляет около $8.64 \times 10^{-7} \text{ M}$, а концентрация карбонат-ионов также пренебрежимо мала по сравнению с $b \simeq 0.0204 \text{ M}$.

6.7

Поглощённый углекислый газ нейтрализует гидроксид-ионы, что приводит к суммарному превращению



Если бы весь исходный кальций оставался в растворе, то приближённо

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0150 \text{ M}, \quad b = 0.0300 \text{ M}.$$

Реакционное отношение для равновесия из 6.6 составило бы

$$Q = \frac{(0.0150)(0.0300)^2}{0.0750673} = 1.80 \times 10^{-4}.$$

Поскольку

$$Q > K = 5.62 \times 10^{-5},$$

равновесие смещается в сторону образования твёрдого карбоната кальция. Часть кальция выпадает в осадок, а концентрация в оставшемся растворе достигает концентрации насыщения, рассчитанной в 6.6:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

На каждый литр выпадает в осадок приблизительно $0.0150 - 0.01018 = 0.0048 \text{ mol}$ карбоната кальция, что подтверждает наличие твёрдой фазы.

6.8

Разбавление до удвоенного объёма снижает общую концентрацию кальция до

$$C_{\text{Ca,tot}} = \frac{0.0150}{2} = 0.00750 \text{ M}.$$

Если весь этот кальций находится в растворе, $b \simeq 0.0150 \text{ M}$, и

$$Q = \frac{(0.00750)(0.0150)^2}{0.0750673} = 2.25 \times 10^{-5} < K.$$

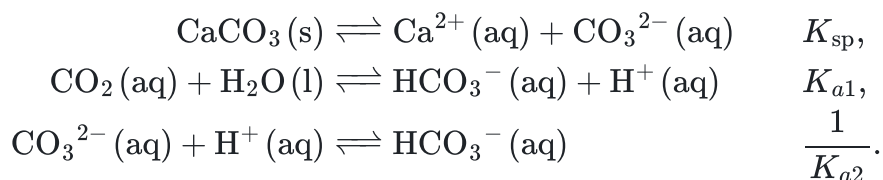
Таким образом, конечный раствор ненасыщен по отношению к карбонату кальция. Весь карбонат кальция, образовавшийся при добавлении газа, может полностью раствориться до установления конечного равновесия.

Весь имеющийся кальций остаётся в растворе:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

6.9

Сложим следующие равновесия:



Их сумма представляет собой реакцию, приведённую перед 6.6. Следовательно,

$$K = K_{\text{sp}} \frac{K_{a1}}{K_{a2}},$$

откуда

$$K_{\text{sp}} = K \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4.25} \frac{10^{-10.640}}{10^{-6.630}} = 10^{-8.260}.$$

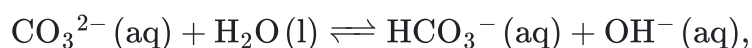
Таким образом,

$$K_{\text{sp}} \approx 5.5 \times 10^{-9}.$$

В концентрационном приближении соответствующее произведение концентраций в насыщенном растворе равно

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Гидролиз карбонат-иона,



приводит к тому, что концентрация свободных карбонат-ионов оказывается меньше общей молярной растворимости из 6.5. Следовательно, эту растворимость нельзя просто возвести в квадрат, чтобы получить K_{sp} .

Решение проверено по официальному решению.