

IChO 2002

Теоретические задачи и решения · Гронинген, Нидерланды · 10 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2002/

Задача 1: Кислород в вашей жизни

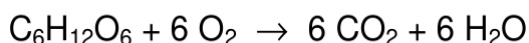
Тема 1 - Химия жизни

В основе жизни лежат химические процессы. Изучению и мониторингу жизненных процессов в химии уделяется большое внимание.

ЗАДАЧА 1

КИСЛОРОД В ВАШЕЙ ЖИЗНИ

Кислород жизненно необходим каждому из нас. Кислород поступает в организм через лёгкие и переносится кровью к тканям нашего тела. Там он может обеспечивать выделение энергии при окислении сахаров:

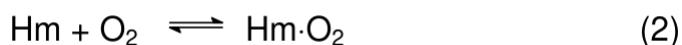


В этой реакции выделяется 400 кДж энергии на моль кислорода. Поглощение O_2 кровью происходит на четырёх гемовых (Hm) группах белка гемоглобина (Hb).

Свободный Hm состоит из иона Fe^{2+} , связанного с четырьмя атомами N лиганда porphyrin $^{2-}$. Кислород может занимать координационное место у Fe^{2+} , образуя комплекс $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$. Моноксид углерода может аналогичным образом образовывать комплекс $\text{Hm} \cdot \text{CO}$. CO ядовит, поскольку связывается с Hm прочнее, чем O_2 . Константа равновесия K_1 реакции:



в 10 000 раз больше константы равновесия K_2 реакции:



Каждая молекула Hb может связывать четыре молекулы O_2 . Кровь, контактирующая с O_2 , поглощает определённую долю этого количества в зависимости от давления кислорода, как показано на рисунке 1 (кривая 1). Также приведены кривые (2) и (3) для крови с двумя разновидностями дефектного Hb. Они встречаются у пациентов с некоторыми наследственными заболеваниями.

Необходимые данные: давление O_2 в лёгких составляет 15 кПа; в мышцах — 2 кПа. Максимальный объёмный расход крови через сердце и лёгкие составляет $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Эритроциты занимают 40 % объёма крови; концентрация Hb внутри клеток составляет 340 kg m^{-3} ; молярная масса Hb равна 64 kg mol^{-1} . $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

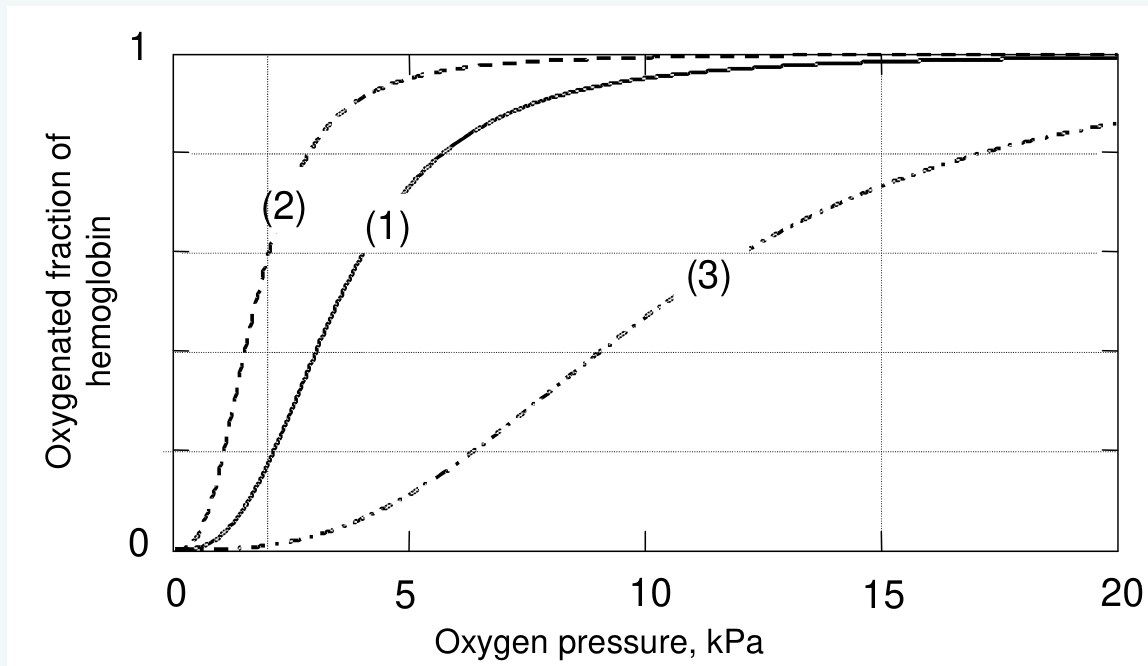


Рисунок 1

1.1 Используя связь между K и стандартной энергией Гиббса ΔG^0 реакции, рассчитайте разность значений ΔG^0 для реакций гема (1) и (2).

1.2 По рисунку 1 оцените (с точностью до 2 значащих цифр), сколько молей O_2 отдаётся мышечной ткани при переносе одного моля Hb из лёгких в мышцы и обратно для трёх различных типов Hb.

1.3 Характерная S-образная кривая поглощения 1 обусловлена тонкими особенностями структуры Hb. Дефектный Hb, которому соответствует кривая 2, не оптимален, поскольку:

- ☐ Связывание с O_2 слишком слабое.
- ☐ Связывание с O_2 слишком сильное.
- ☐ Максимальная кислородная ёмкость слишком мала.
- ☐ Дефект вызван отравлением монооксидом углерода.

1.4 Рассчитайте, сколько кислорода (в mol s^{-1}) может отдавать тканям кровь с нормальным Hb (1).

1.5 Рассчитайте максимальную мощность, которую может развивать организм (считая, что она ограничена переносом кислорода).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1: $\Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Стандартная энергия Гиббса связывания монооксида углерода ниже на 22.8 kJ mol^{-1} .
- 1.2: Приблизительно $3.2, 1.6, 2.9 \text{ mol}$ O_2 на моль Hb для кривых (1), (2) и (3) соответственно.
- 1.3: Отметьте **второй** вариант: «Связывание с O_2 слишком сильное».
- 1.4: $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ O_2 .
- 1.5: $1.1 \times 10^3 \text{ W} = 1.1 \text{ kW}$.

Решение

Малые молекулы, связывание которых сравнивается, — это молекулярный кислород (диоксиген), O_2 , SMILES O=O, и монооксид углерода, CO, SMILES [C-]#[O+]. Hm обозначает гемовый центр связывания, определённый в условии задачи; для этих расчётов его подробное строение не требуется.

1.1

Для равновесий связывания



и



стандартная энергия Гиббса связана с константой равновесия соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Вычитая значения для реакций (1) и (2), получаем

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ &= -RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(10\,000) \\ &= -2.2819 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-22.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Отрицательный знак означает, что связыванию монооксида углерода соответствует более выгодное значение стандартной энергии Гиббса.

1.2

Пусть $f(p)$ — доля насыщения кислородом, показанная на рисунке 1. Поскольку каждая молекула Hb может связывать четыре молекулы кислорода, один моль Hb переносит $4f(p)$ молей O_2 .

Таким образом, количество кислорода, высвобождаемого в мышцах за один полный круг кровообращения, составляет

$$n_{\text{released}} = 4[f(15 \text{ kPa}) - f(2 \text{ kPa})] \quad \text{моль } \text{O}_2 \text{ на моль Hb.}$$

Приблизительные значения, считанные с графика, дают:

Кривая для Hb	Доля насыщения в лёгких, $f(15)$	Доля насыщения в мышцах, $f(2)$	Количество кислорода, отдаваемого на моль Hb
(1), нормальный	0.98	0.18	$4(0.98 - 0.18) = \boxed{3.2 \text{ mol}}$
(2), дефектный	1.00	0.60	$4(1.00 - 0.60) = \boxed{1.6 \text{ mol}}$
(3), дефектный	0.74	0.01	$4(0.74 - 0.01) = 2.92 \approx \boxed{2.9 \text{ mol}}$

При возвращении в лёгкие насыщение кислородом восстанавливается для следующего круга кровообращения.

1.3

Кривая (2) достигает высокой степени насыщения кислородом при более низком давлении кислорода, чем нормальный Hb, что указывает на более сильное связывание кислорода. При давлении кислорода в мышцах 2 кПа степень его насыщения кислородом остаётся около 60%, поэтому значительная часть кислорода остаётся связанной, вместо того чтобы поступать в ткань.

Следовательно, следует выбрать:

☒ **Связывание с O_2 слишком сильное.**

Его насыщение кислородом в лёгких практически полное; нарушение связано с высвобождением кислорода.

1.4

Приведённая в условии концентрация Hb относится к эритроцитам, которые занимают 40% объёма крови. Поэтому концентрация Hb в цельной крови равна

$$c_{\text{Hb}} = \frac{0.40(340 \text{ kg m}^{-3})}{64 \text{ kg mol}^{-1}} = 2.125 \text{ mol m}^{-3}.$$

При максимальном объёмном расходе крови молярный расход Hb составляет

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{Hb}} &= (4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(2.125 \text{ mol m}^{-3}) \\ &= 8.50 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}. \end{aligned}$$

Нормальный Hb отдаёт приблизительно 3.2 моля кислорода на моль Hb, поэтому

$$\begin{aligned} \dot{n}_{O_2} &= (8.50 \times 10^{-4} \text{ mol Hb s}^{-1}) \left(3.2 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol Hb}} \right) \\ &= 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.5

На моль потреблённого кислорода выделяется 400 кДж энергии. Используя неокруглённое промежуточное значение скорости доставки кислорода, получаем

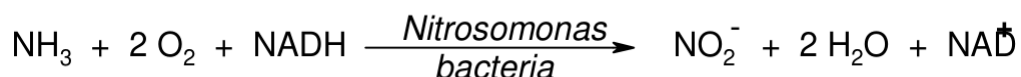
$$\begin{aligned}
 P_{\max} &= \dot{n}_{\text{O}_2} (400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\
 &= (2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1})(400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\
 &= 1.088 \text{ kJ s}^{-1} \\
 &\approx \boxed{1.1 \text{ kW}}.
 \end{aligned}$$

Это максимальная скорость высвобождения химической энергии при указанном ограничении, обусловленном переносом кислорода.

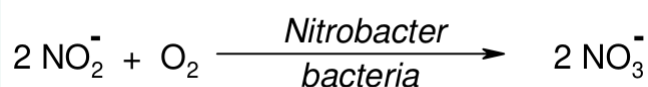
Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Круговорот азота в природе

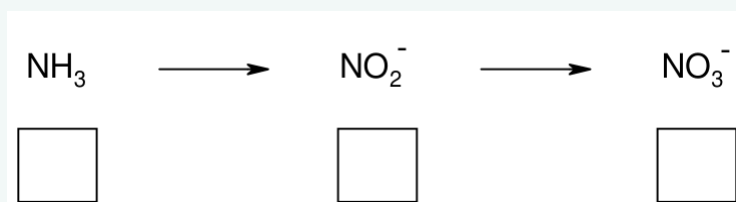
Аммиак токсичен для морских животных при концентрациях, превышающих 1 ppm. Нитрифицирующие бактерии играют важную роль в превращении NH_3 сначала в нитрит, а затем в нитрат — форму, в которой азот накапливается в почве.



NADH — биохимический восстановитель, восстановленная форма кофермента никотинамиддинуклеотида (NAD), NAD^+ — окисленная форма кофермента NAD .



2.1 Укажите степени окисления N в следующем ряду: (Используйте поля под соединениями)



Спектрофотометрическое определение нитрита основано на реакции с индикатором. Образующийся окрашенный продукт имеет максимум поглощения при $\lambda = 543 \text{ nm}$. Для количественного анализа необходимо построить градуировочный график зависимости оптической плотности при длине волны максимального поглощения $\lambda = 543 \text{ nm}$ от концентрации нитрита в серии стандартных растворов.

2.2 Измерения проводят при длине волны максимального поглощения, потому что:

- ☐ Отсутствует мешающее влияние примесей.
- ☐ Отсутствует вклад рассеянного света.
- ☐ Обеспечивается оптимальная точность измерения.
- ☐ Ни одно из этих утверждений не верно.

Отметьте правильный ответ.

Оптическую плотность измеряют с помощью однолучевого спектрофотометра. Однако 5 % света, так называемый рассеянный свет I_s , попадает непосредственно на детектор (см. рисунок 2).

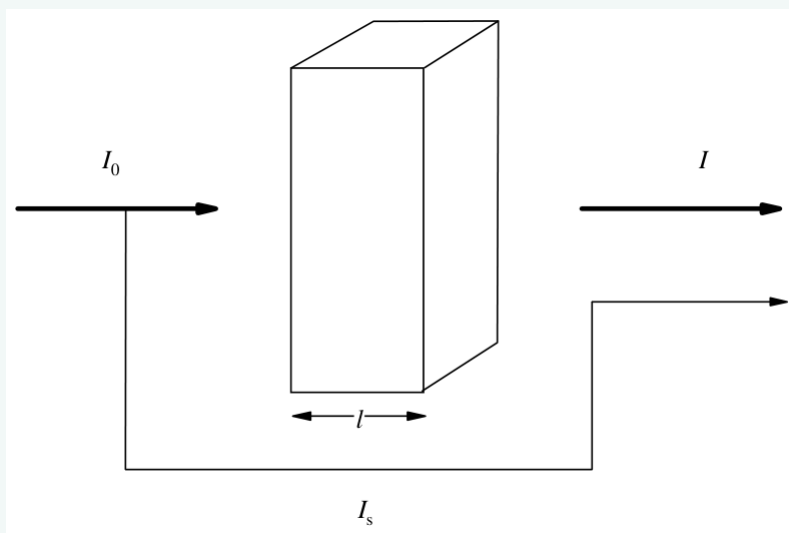


Рисунок 2

2.3 Рассчитайте значение оптической плотности A , показываемое спектрофотометром, если $\varepsilon = 6\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $l = 1\text{ cm}$ и $c = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$

При определении нитрита в воде были получены следующие данные измерений.

Таблица 1

концентрация нитритного азота (ppm)	оптическая плотность при 543 нм (кювета 1.000 см)
холостой опыт	0.003 (обусловлена примесями в растворителе)
0.915	0.167
1.830	0.328

2.4 По приведённым выше данным определите (покажите расчёт) угловой коэффициент m и свободный член b градуировочной прямой $A = mc + b$, используя значения с поправкой на примеси в растворителе.

Ниже приведены результаты двух параллельных определений для пробы воды. Измерения проводили при длине волны 543 нм в кювете 2.000 см.

Таблица 2

проба воды	оптическая плотность
определение 1	0.562
определение 2	0.554

Для расчёта концентрации нитритного азота (c в ppm) можно использовать уравнение, полученное методом наименьших квадратов

$$\text{оптическая плотность с поправкой} = 0.1769c + 0.0015 \quad (\text{a})$$

по результатам измерений в кювете 1.000 см.

2.5 Рассчитайте среднюю концентрацию нитритного азота в ppm и $\mu\text{g cm}^{-3}$.

Указание: Используйте значение холостого опыта из задания 2.4.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Аммиак, NH_3 , SMILES N: **-3**; нитрит-ион, NO_2^- , SMILES O=N[O-]: **+3**; нитрат-ион, NO_3^- , SMILES [O-][N+](=O)[O-]: **+5**.
- **2.2:** Выберите **третье** утверждение: «Обеспечивается оптимальная точность измерения».
- **2.3:** $A = 0.540$.
- **2.4:** $m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}$, $b = 0.003$.
- **2.5:** $\bar{c} = 1.55 \text{ ppm} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}$, в пересчёте на азот и с учётом изменения оптической плотности холостого опыта с растворителем пропорционально длине оптического пути. Альтернативная трактовка холостого опыта, при которой из каждого показания при длине оптического пути 2.000 см вычитают 0.003 без изменения, даёт **1.56** в обеих единицах.

Решение

2.1

Сумма степеней окисления равна общему заряду частицы. В этих частицах водород имеет степень окисления +1, а кислород — -2. Обозначим степень окисления азота через x :

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 : \quad x + 3(+1) &= 0 & \implies x = -3, \\ \text{NO}_2^- : \quad x + 2(-2) &= -1 & \implies x = +3, \\ \text{NO}_3^- : \quad x + 3(-2) &= -1 & \implies x = +5.\end{aligned}$$

Впишите в левое, среднее и правое поля **-3**, **+3** и **+5** соответственно.

Приведённые выше SMILES ионов представляют отдельные резонансные структуры; в действительности связи азот-кислород делокализованы.

2.2

Закон Бугера-Ламберта-Бера имеет вид

$$A = \epsilon l c.$$

В максимуме поглощения ϵ имеет наибольшее значение, поэтому чувствительность к изменению концентрации,

$$\frac{\partial A}{\partial c} = \epsilon l,$$

также максимальна. При заданной малой неопределённости оптической плотности это уменьшает неопределённость определяемой концентрации.

Кроме того, в точке гладкого максимума поглощения

$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} = 0,$$

поэтому небольшие погрешности установки длины волны слабее влияют на оптическую плотность. Эти соображения подтверждают **третье утверждение**. Измерение в максимуме не устраняет поглощение примесями или рассеянный свет.

2.3

Оптическая плотность для света, проходящего через раствор, равна

$$A_{\text{true}} = \epsilon l c = (6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(1 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0.600.$$

Следовательно, коэффициент пропускания равен

$$T_{\text{true}} = 10^{-0.600} = 0.2511886.$$

Как показано на схеме разделения светового потока, 5% падающего света обходит кювету, а 95% проходит через неё. Общая доля света, достигающего детектора, равна

$$T_{\text{measured}} = 0.05 + 0.95T_{\text{true}} = 0.05 + 0.95(0.2511886) = 0.2886292.$$

Таким образом,

$$A_{\text{measured}} = -\log_{10}(0.2886292) = 0.5396597 \approx 0.540.$$

Рассеянный свет увеличивает регистрируемую интенсивность и, следовательно, уменьшает показываемую оптическую плотность.

2.4

Вычтем значение холостого опыта с растворителем из значения для каждого стандартного раствора:

$$A_1 = 0.167 - 0.003 = 0.164, \quad A_2 = 0.328 - 0.003 = 0.325.$$

Угловой коэффициент прямой, проходящей через две точки для стандартных растворов после внесения поправки, равен

$$m = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0.325 - 0.164}{(1.830 - 0.915) \text{ ppm}} = 0.175956 \text{ ppm}^{-1}.$$

Её свободный член равен

$$b = A_1 - mc_1 = 0.164 - (0.175956 \text{ ppm}^{-1})(0.915 \text{ ppm}) = 0.003.$$

Следовательно,

$$m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}, \quad b = 0.003$$

а уравнение градуировочной прямой имеет вид

$$A = (0.175956 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.003.$$

Оптическая плотность и b — безразмерные величины. Вычитание значения холостого опыта с растворителем не означает, что прямая, проведённая через две измеренные точки для стандартных растворов, обязательно имеет нулевой свободный член.

2.5

Используем приведённое градуировочное уравнение, полученное методом наименьших квадратов,

$$A_{\text{corrected, 1 cm}} = (0.1769 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.0015.$$

Показания для пробы были получены в кювете 2.000 см, тогда как и это градуировочное уравнение, и приведённое в таблице значение холостого опыта с растворителем относятся к кювете 1.000 см.

Согласно закону Бугера–Ламберта–Бера, оптическая плотность, обусловленная примесями в растворителе, пропорциональна длине оптического пути. Поэтому значение холостого опыта в кювете 2.000 см равно

$$A_{\text{blank, 2 cm}} = 0.003 \frac{2.000}{1.000} = 0.006.$$

Вычитание этого значения холостого опыта с последующим делением пополам эквивалентно делению показаний пополам с последующим вычитанием 0.003:

$$A_{1,\text{corrected, 1 cm}} = \frac{0.562}{2} - 0.003 = 0.278,$$

$$A_{2,\text{corrected, 1 cm}} = \frac{0.554}{2} - 0.003 = 0.274.$$

Следовательно,

$$c_1 = \frac{0.278 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.56303 \text{ ppm},$$

$$c_2 = \frac{0.274 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.54042 \text{ ppm}.$$

Среднее значение равно

$$\bar{c} = \frac{1.56303 + 1.54042}{2} = 1.55172 \text{ ppm} \approx 1.55 \text{ ppm}.$$

Для разбавленного водного раствора, принимая $\rho \approx 1.00 \text{ g cm}^{-3}$,

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg kg}^{-1} \approx 1 \text{ mg L}^{-1} = 1 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$\bar{c} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Оба результата представляют собой **концентрации нитритного азота**, поэтому пересчёт на полную массу нитрит-иона не требуется.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Инулин — новое возобновляемое сырьё

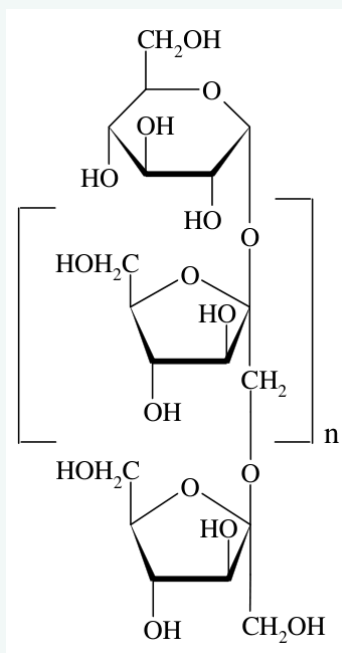
Тема II — Химия, имеющая промышленное значение

В повседневной жизни мы используем множество продуктов, производимых в промышленном масштабе. Понимание лежащих в основе их производства химических процессов составляет основу этой деятельности.

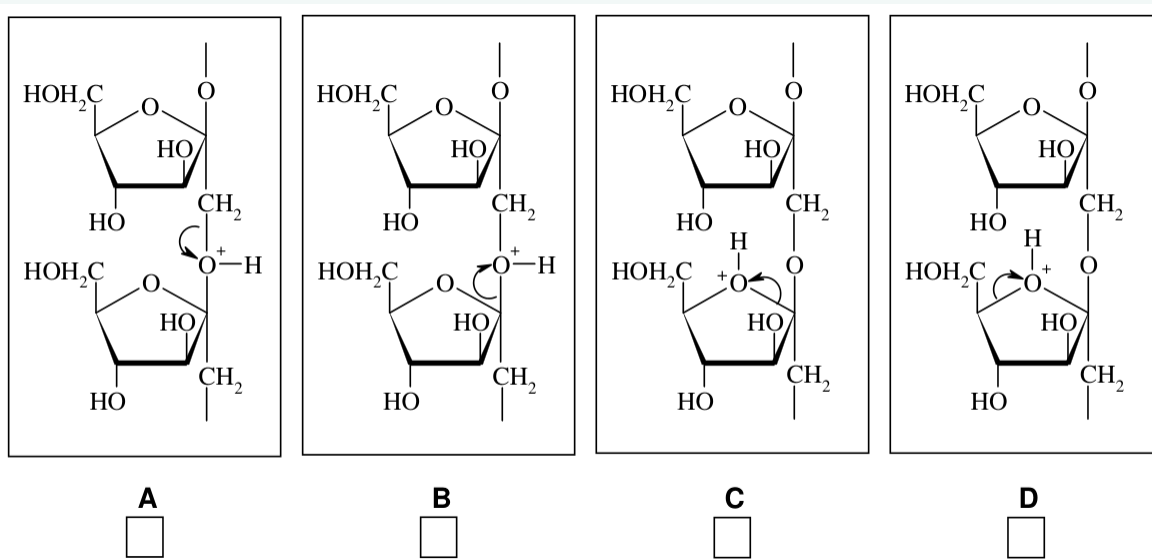
ЗАДАЧА 3

Инулин — новое возобновляемое сырьё

Инулин, который получают из корней цикория в Бельгии и Нидерландах, используется в качестве пищевой добавки, поскольку он благотворно влияет на микрофлору кишечника. Его также используют как источник фруктозы, которая в 1.9 раза слаще сахарозы, и для производства маннита, применяемого в жевательной резинке. Инулин представляет собой линейный полимер, состоящий из звеньев фруктозы и одного звена глюкозы на конце цепи; его проекционная формула Хеурса показана слева. В этой задаче инулин содержит 10 звеньев фруктозы ($n = 9$).



3.1 Инулин можно гидролизовать в условиях катализа ионами H^+ . Укажите, какой из четырёх приведённых ниже вариантов (**A**, **B**, **C** и **D**) разрыва связи C-O наиболее вероятен.



Отметьте правильный механизм разрыва связи, обеспечивающий наиболее эффективный гидролиз.

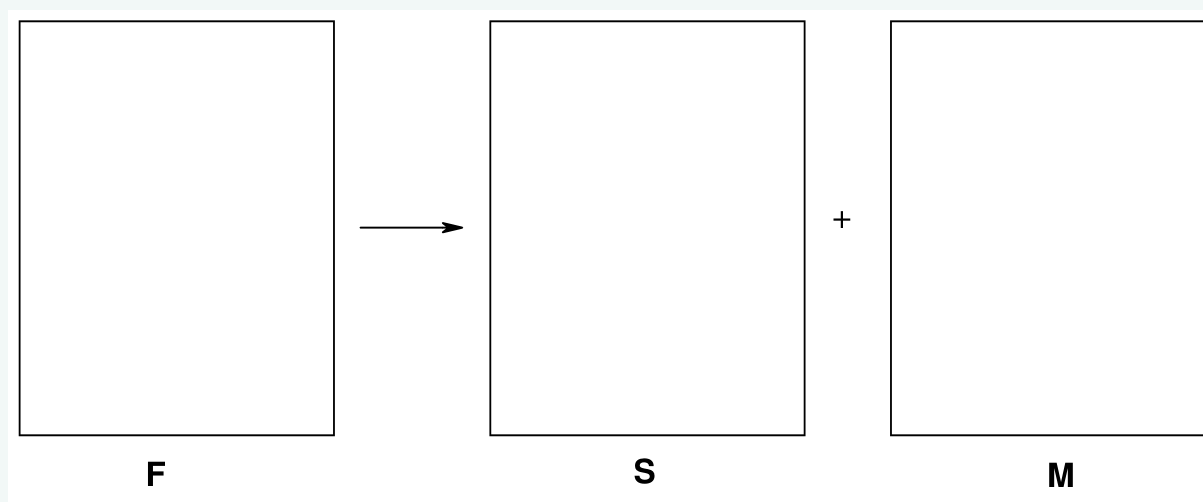
Гидролиз с использованием изотопно-меченой воды позволяет получить информацию о механизме гидролиза с помощью современных методов ЯМР, которые позволяют «видеть» дейтерий (^2H) и изотоп кислорода ^{17}O .

3.2 Укажите, какую меченую воду лучше всего использовать для этой цели. Отметьте правильный ответ.

- ☐ $^2\text{H}_2\text{O}$
- ☐ H_2^{17}O
- ☐ $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$
- ☐ Ни одну из перечисленных.

При каталитическом гидрировании глюкоза даёт сорбит (**S**), а фруктоза (**F**) — маннит (**M**) и сорбит (**S**).

3.3 Изобразите проекции Фишера для фруктозы (**F**), сорбита (**S**) и маннита (**M**).



1.00 моль инулина в 2.00 кг воды с добавленными катализаторами подвергают гидролизу и гидрированию при $95\text{ }^\circ\text{C}$ в одностадийном процессе. Селективность гидрирования фруктозы с образованием маннита / сорбита составляет 7 / 3.

3.4 Сколько молей маннита и сорбита получится?

M:

S:

После завершения реакций катализаторы удаляют, а реакционную смесь охлаждают до $25\text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость **M** в воде при $25\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 0.40 mol kg^{-1} , а растворимость **S** настолько высока, что он не выпадает в осадок.

3.5 Рассчитайте, сколько молей **M** выпадет в осадок.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1: В** — разрыв протонированной гликозидной связи у аномерного атома углерода C2 фруктозы.
- **3.2:** H_2^{17}O , вода, меченная кислородом-17, $[\text{17OH}_2]$.
- **3.3:** Требуемые структуры:
- **F:** D-фруктоза, $\text{OCC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$.
- **S:** Сорбит (D-глюцит), $\text{OC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$.
- **M:** D-маннит, $\text{OC}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$.

Их проекции Фишера приведены ниже в пункте 3.3. - **3.4:**

$n(\text{M}) = 7.00 \text{ mol}$, $n(\text{S}) = 4.00 \text{ mol}$. - **3.5:** В осадок выпадает 6.27 mol маннита.

Решение

3.1 — Разрыв связи при кислотном катализе

Остатки фруктозы соединены гликозидными связями между аномерным атомом C2 одного остатка и атомом кислорода, связанным с C1 другого.

В варианте **В** мостиковый атом кислорода протонируется, и связь между этим атомом кислорода и аномерным атомом C2 разрывается. Изогнутая стрелка показывает, что связывающая электронная пара переходит к протонированному атому кислорода. При этом на уходящем фрагменте образуется спиртовая группа, а на остатке фруктозы — **оксокарбениевый центр**. Положительный заряд стабилизируется за счёт донорного взаимодействия с электронами соседнего атома кислорода в цикле.

Затем вода, O , атакует аномерный атом углерода. Последующее депротонирование приводит к образованию аномерной гидроксильной группы и регенерации кислотного катализатора, обозначаемого H^+ , $[\text{H}^+]$.

Рассмотрение других вариантов объясняет это предпочтение:

- **A** привёл бы к образованию нестабилизированного первичного карбокатиона на C1.
- **C** раскрывает фруктофуранозный цикл, не разрывая непосредственно связь между двумя остатками.
- **D** разрывает цикл у неаномерного атома углерода, без выгодной стабилизации оксокарбениевого центра, возникающей в **B**.

Таким образом, **B** непосредственно расщепляет полимерную цепь по благоприятному пути с участием аномерного центра.

3.2 — Выбор изотопно-меченой воды

Следует выбрать **воду, меченную кислородом-17**, H_2^{17}O , $[\text{17OH}_2]$.

В механизме **B** атом кислорода атакующей молекулы воды становится атомом кислорода вновь образованной гидроксильной группы при C2 фруктозы. Исходный мостиковый атом кислорода остаётся связанным с C1 другого фрагмента. Следовательно, положение изотопа кислорода

позволяет определить место присоединения воды при гидролизе.

Дейтерированная вода, $^2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$, менее информативна, поскольку атомы водорода гидроксильных групп легко обмениваются с растворителем. Поэтому дейтерий оказался бы во многих гидроксильных группах независимо от разрыва гликозидной связи.

Вода с двойной изотопной меткой, $^2\text{H}_2\text{ }^{17}\text{O}$, $[\text{2H}][\text{17O}][\text{2H}]$, дала бы полезную кислородную метку, однако дейтериевые метки не добавляют необходимой информации о положении атомов. Поэтому наилучший выбор — вода с меткой только по кислороду.

3.3 — Проекция Фишера и гидрирование

Используйте вертикальную цепь из шести атомов углерода с нумерацией **от C1 вверху до C6 внизу** и группами CH_2OH на обоих концах. Требуемое расположение групп:

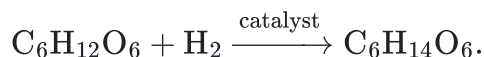
Атом углерода	D-фруктоза, F	Сорбит, S	Маннит, M
C2	Карбонильная группа, $\text{C}=\text{O}$	ОН справа	ОН слева
C3	ОН слева	ОН слева	ОН слева
C4	ОН справа	ОН справа	ОН справа
C5	ОН справа	ОН справа	ОН справа

При каждом стереогенном атоме углерода водород занимает горизонтальное положение, противоположное ОН. В проекции фруктозы изобразите карбонильный атом кислорода справа от C2, соединив их двойной связью. Как обычно в проекциях Фишера, горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него. Стереохимические записи SMILES приведены в разделе «Ответы».

При гидрировании фруктозы её кетогруппа при C2 восстанавливается и возникает новый стереогенный центр. Две возможные конфигурации C2 дают сорбит и маннит, а конфигурации C3, C4 и C5 остаются неизменными.

Для сравнения, запись SMILES открытой формы D-глюкозы имеет вид $\text{O}=\text{C}[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@H}](\text{O})\text{CO}$. Восстановление её альдегидной группы при C1 до CH_2OH даёт сорбит без образования нового стереогенного центра.

Молекулярный водород — это H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$. Каждая отдельная реакция гидрирования — глюкозы в сорбит, фруктозы в сорбит или фруктозы в маннит — описывается следующим уравнением с расставленными коэффициентами:

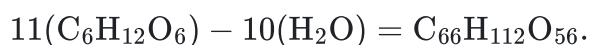


Следовательно, один моль фруктозы даёт суммарно один моль продуктов-гекситов.

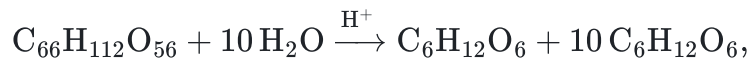
3.4 — Количества маннита и сорбита

Каждая молекула инулина содержит один остаток глюкозы и десять остатков фруктозы: **11 моносакхаридных остатков, соединённых 10 гликозидными связями**.

Молекулярную формулу получают, рассматривая конденсацию одиннадцати моносакхаридов:



Уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами:



где первое слагаемое среди продуктов обозначает глюкозу, а второе — фруктозу. Таким образом, из 1.00 mol инулина образуется

$$n(\text{глюкоза}) = 1.00 \text{ mol}, \quad n(\text{фруктоза}) = 10.0 \text{ mol}.$$

Селективность гидрирования фруктозы составляет

$$\text{M} : \text{S} = 7 : 3.$$

Следовательно,

$$n(\text{M}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{7}{10} = \boxed{7.00 \text{ mol}},$$

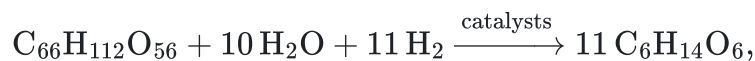
а количество сорбита, полученного из фруктозы, равно

$$n(\text{S; из фруктозы}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{3}{10} = 3.00 \text{ mol}.$$

Глюкоза даёт ещё 1.00 mol сорбита:

$$n(\text{S}) = 3.00 + 1.00 = \boxed{4.00 \text{ mol}}.$$

Суммарное уравнение гидролиза и гидрирования имеет вид



причём из одиннадцати молей продуктов семь молей приходится на маннит и четыре моля — на сорбит.

3.5 — Осаждение маннита

При гидролизе на один моль инулина расходуется десять молей воды:

$$n(\text{израсходованная вода}) = 10(1.00 \text{ mol}) = 10.0 \text{ mol}.$$

Используя $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$, находим массу оставшейся воды:

$$\begin{aligned} m(\text{вода}) &= 2.00 \text{ kg} - (10.0 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \\ &= 1.82 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Гидрирование не изменяет этот баланс воды.

При 25 °C количество маннита, остающегося в растворе, равно

$$n(\text{M; в растворе}) = (0.40 \text{ mol kg}^{-1})(1.82 \text{ kg}) = 0.728 \text{ mol}.$$

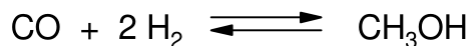
Сохраняя эти цифры до окончательного вычитания, получаем

$$\begin{aligned} n(\text{M; в осадке}) &= 7.00 - 0.728 \\ &= 6.272 \text{ mol} \\ &\approx \boxed{6.27 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

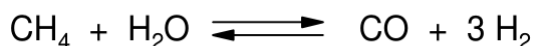
Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Производство метанола

Метанол (CH_3OH) — химическое вещество, используемое для производства присадок к бензину и многих распространённых пластмасс. Работа завода по производству метанола основана на реакции:



Водород и CO получают по реакции:



Три установки завода, а именно «реактор паровой конверсии» для получения водорода и монооксида углерода, «реактор синтеза метанола» и «сепаратор» для отделения метанола от CO и H_2 , схематически показаны на рисунке 1. Четыре точки обозначены как α , β , γ и δ .

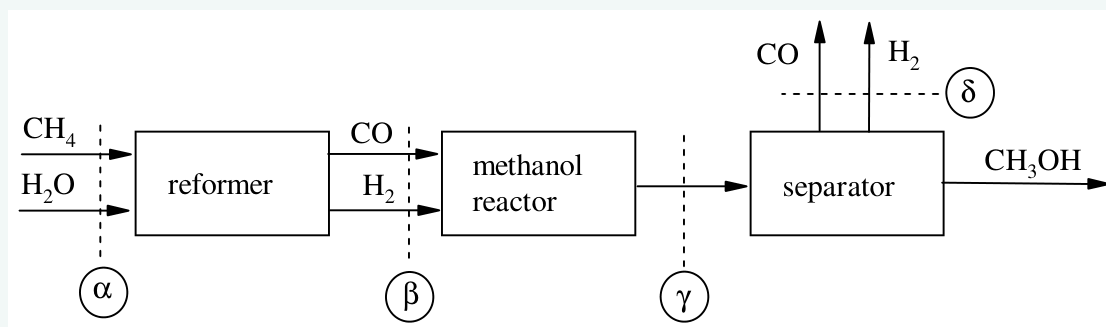


Рисунок 1

Молярный расход метанола в точке γ составляет $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. Завод спроектирован таким образом, что $2/3$ количества CO превращается в метанол. Избыток CO и H_2 в точке δ используется для обогрева первого реактора. Считайте, что реакция паровой конверсии протекает до конца.

4.1 Рассчитайте молярные расходы CO и H_2 в точке β .

4.2 Рассчитайте молярные расходы CO и H_2 в точке γ .

4.3 Рассчитайте необходимые молярные расходы CH_4 и H_2O в точке α .

4.4 В точке γ все вещества находятся в газообразном состоянии. Рассчитайте парциальные давления CO, H_2 и CH_3OH в МПа в точке γ , используя уравнение:

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

где n_i — молярный расход, а p_i — парциальное давление вещества i , n_{tot} — суммарный молярный расход в рассматриваемой точке, а p — общее давление в системе. ($p = 10 \text{ MPa}$)

Если реактор синтеза метанола достаточно велик, реакция достигает равновесия.

Парциальные давления в точке γ удовлетворяют уравнению:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

где p_0 — постоянная (0.1 МПа), а K_p — функция температуры, показанная на рисунке 2 (шкала вертикальной оси логарифмическая).

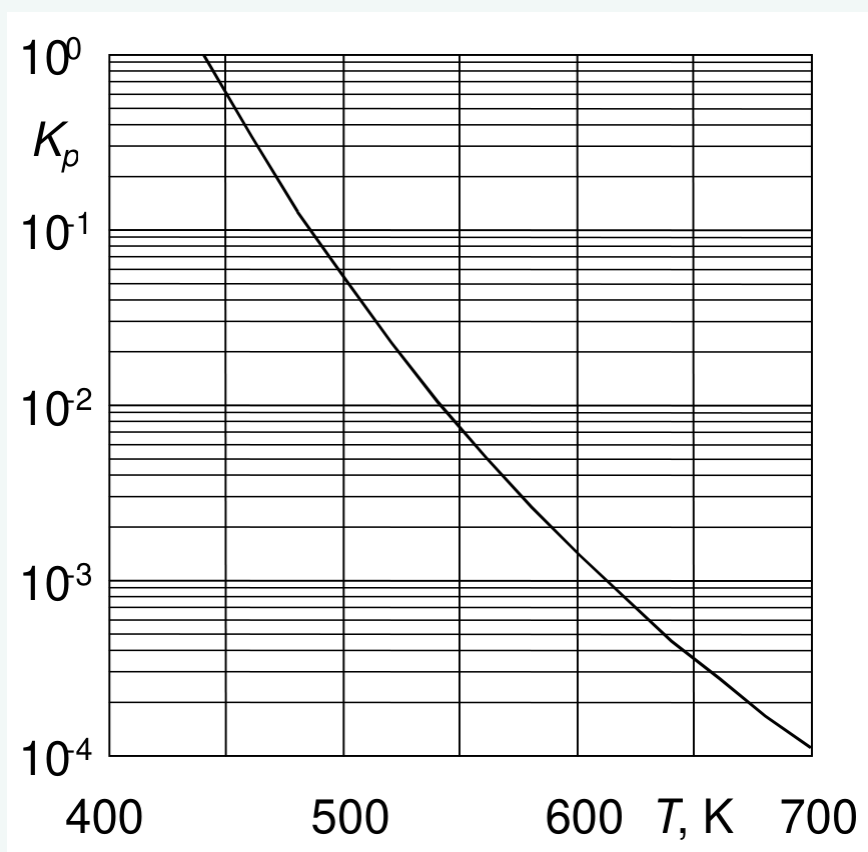


Рисунок 2

4.5 Рассчитайте K_p и укажите, при какой температуре T необходимо проводить реакцию, чтобы достичь этого равновесия.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

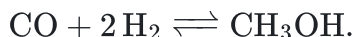
Названия молекул и записи SMILES, используемые ниже: монооксид углерода, CO, [C-]#[O+]; водород, H₂, [H][H]; метан, CH₄, C; вода, H₂O, O; метанол, CH₃OH, CO.

- **4.1:** $n[\text{CO}, \beta] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \beta] = 4.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.2:** $n[\text{CO}, \gamma] = 5.00 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \gamma] = 2.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.3:** $n[\text{CH}_4, \alpha] = n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.4:** В точке γ : $p_{\text{CO}} = 1.25 \text{ МПа}$, $p_{\text{H}_2} = 6.25 \text{ МПа}$ и $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2.50 \text{ МПа}$.
- **4.5:** $K_p = 5.12 \times 10^{-4}$, безразмерная величина; $T \approx 640 \text{ K}$, по рисунку 2.

Решение

4.1 — Молярные расходы на входе в реактор синтеза метанола

Уравнение реакции синтеза метанола с расставленными коэффициентами:



На образование каждого моля метанола расходуется один моль монооксида углерода. Следовательно, при получении 1000 mol s^{-1} метанола расходуется 1000 mol s^{-1} монооксида углерода. Поскольку это составляет $2/3$ поступающего монооксида углерода,

$$\frac{2}{3} n[\text{CO}, \beta] = 1000 \text{ mol s}^{-1},$$

откуда

$$n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

Уравнение реакции паровой конверсии с расставленными коэффициентами, которая, согласно условию, протекает до конца:



В этой реакции на каждый моль монооксида углерода образуется три моля водорода. Поэтому

$$n[\text{H}_2, \beta] = 3 n[\text{CO}, \beta] = 3(1500),$$

$$n[\text{H}_2, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.2 — Молярные расходы на выходе из реактора синтеза метанола

Вычтем количества веществ, расходуемые на образование метанола:

$$n[\text{CO}, \gamma] = (1500 - 1000) \text{ mol s}^{-1} = 500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2, \gamma] = (4500 - 2 \times 1000) \text{ mol s}^{-1} = 2500 \text{ mol s}^{-1}.$$

Молярный расход метанола задан в условии и составляет 1000 mol s^{-1} .

4.3 — Необходимые расходы подаваемых метана и воды

В реакции паровой конверсии на каждый моль образующегося монооксида углерода расходуется по одному молю метана и воды. При полном протекании паровой конверсии должно образовываться 1500 mol s^{-1} монооксида углерода, поэтому необходимые стехиометрические расходы подаваемых веществ равны

$$n[\text{CH}_4, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.4 — Парциальные давления в точке γ

Суммарный молярный расход газа равен

$$n_{\text{tot}, \gamma} = (500 + 2500 + 1000) \text{ mol s}^{-1} = 4000 \text{ mol s}^{-1}.$$

Используя $p_i = p n_i / n_{\text{tot}}$ при $p = 10 \text{ MPa}$, получаем

$$p_{\text{CO}} = (10 \text{ MPa}) \frac{500}{4000} = 1.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{H}_2} = (10 \text{ MPa}) \frac{2500}{4000} = \boxed{6.25 \text{ MPa}},$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = (10 \text{ MPa}) \frac{1000}{4000} = \boxed{2.50 \text{ MPa}}.$$

Сумма этих парциальных давлений равна 10.00 МПа, как и должно быть.

4.5 — Константа равновесия и температура

Подставим парциальные давления и $p_0 = 0.1 \text{ МПа}$ в данное выражение:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

$$= \frac{(2.50 \text{ МПа})(0.1 \text{ МПа})^2}{(1.25 \text{ МПа})(6.25 \text{ МПа})^2}$$

$$= \boxed{5.12 \times 10^{-4}}.$$

Единицы давления сокращаются, поэтому K_p — безразмерная величина.

На логарифмической вертикальной оси рисунка 2 это значение находится между 10^{-3} и 10^{-4} , на уровне

$$\log_{10} K_p = -3.291.$$

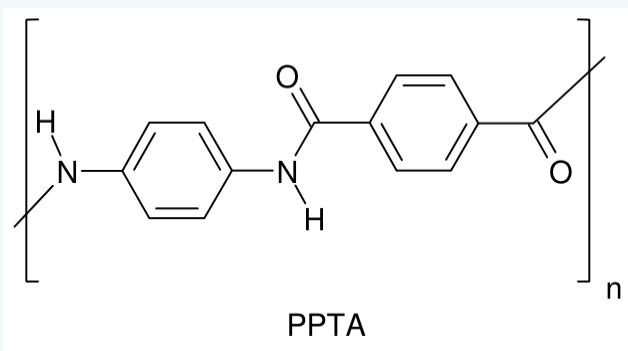
Проводя от этого уровня горизонтальную линию до кривой, а затем вертикальную линию вниз до оси температур, получаем

$$\boxed{T \approx 640 \text{ K}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Арамиды — полимерные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками

Ароматические полиамиды (арамиды) — это высокопрочные полимерные волокна с высокими эксплуатационными характеристиками, которые применяются в композиционных материалах, бронежилетах, высококачественных лыжах, защитных шлемах и т. д. Арамид РРТА продаётся под названиями Kevlar® (DuPont) и Twaron® (Teijin) и производится, в частности, на севере Нидерландов. Цепи РРТА упорядоченно упакованы в волокна со слоистой структурой.

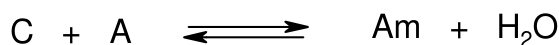


PPTA

5.1 Изобразите структуру этих слоёв (достаточно трёх цепей).

При полимеризации эквимольных количеств двух мономеров средняя длина цепи обозначается $\bar{P}_n$, степень превращения — p , причём она равна доле прореагировавших функциональных групп, общее число цепей — N_t , а общее исходное число молекул мономеров — U_0 .

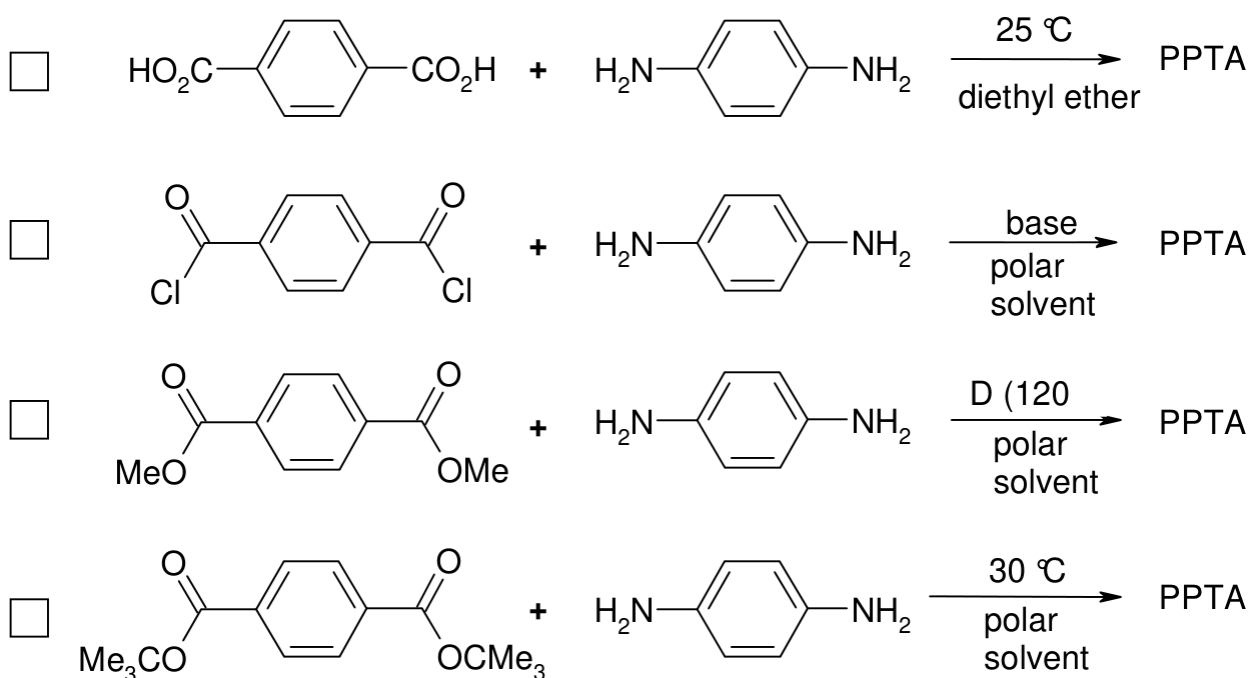
Предположим, что равновесие полимеризации можно полностью описать следующим образом:



где C обозначает любую группу $-CO_2$, A — любую группу $-NH_2$, а Am — любую амидную группу.

5.2 Рассчитайте степень превращения, необходимую для получения средней длины цепи 500.

5.3 Для синтеза PPTA рассматриваются следующие варианты. Какие из приведённых реакций будут протекать? Отметьте правильный ответ (ответы).



5.4 Другой тип арамида можно получить из 4-аминобензойной кислоты (4-аминобензолкарбоновой кислоты) при нагревании.

(a) Приведите структуру этого арамида ($n = 4$)

(b) Рассчитайте среднюю длину цепи при равновесии (реакцию проводят в закрытом сосуде). Константа равновесия $K = 576$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** Три вытянутые параллельные цепи РРТА, объединённые в слой повторяющимися межцепными водородными связями $N-H \cdots O=C$. SMILES повторяющегося фрагмента и описание построения рисунка приведены ниже.
- **5.2:** $p = 0.998 = 99.8\%$.
- **5.3:** Отметьте **вторую и третью реакции**: хлорангидрида терефталевой кислоты с диамином и диметилтерефталата с диамином при нагревании.
- **5.4(a):** Линейный тетрамер поли(п-бензамида):
$$H_2N-R-CO-NH-R-CO-NH-R-CO-NH-R-COOH,$$
где R — пара-фенилен. Его полная запись SMILES приведена ниже.
- **5.4(b):** $\overline{P_n} = 25$ мономерных остатков на цепь при равновесной степени превращения $p = 0.960$.

Решение

5.1 — Слои, образованные водородными связями

РРТА — это **поли(п-фенилентерефталамид)**. Его повторяющийся фрагмент имеет SMILES [*]Nc1ccc(NC(=O)c2ccc(C(=O)[*])cc2)cc1.

Два атома [*] обозначают продолжение цепи в соседних повторяющихся звеньях; эта запись описывает соединение атомов ковалентными связями.

Чтобы изобразить требуемый слой:

1. Нарисуйте три вытянутые цепи РРТА с параллельными осями цепей и амидными группами преимущественно в транс-конформации.
2. Расположите соседние цепи так, чтобы амидная группа $N-H$, направленная в промежуток между цепями, находилась напротив карбонильного атома кислорода соседней цепи.
3. Изобразите пунктиром водородную связь от этого атома водорода к атому кислорода:



4. Повторите эти контакты вдоль обоих промежутков, чтобы средняя цепь была связана водородными связями с обеими крайними цепями.

Почти линейные контакты донор–водород–акцептор удерживают цепи вместе внутри слоя. Их пространственное расположение и конформации амидных групп не задаются записью SMILES.

5.2 — Степень превращения, необходимая для длины цепи 500

Каждый мономер бифункционален, поэтому исходное число функциональных групп равно $2U_0$. При степени превращения p число прореагировавших функциональных групп составляет $2U_0p$.

При образовании каждой новой амидной связи расходуются две функциональные группы. Следовательно, число образовавшихся связей равно U_0p . При линейной полимеризации без циклизации каждая связь уменьшает число отдельных молекул на единицу:

$$N_t = U_0 - U_0p = U_0(1 - p).$$

Таким образом, среднечисловая длина цепи подчиняется уравнению Карозерса:

$$\overline{P}_n = \frac{U_0}{N_t} = \frac{1}{1-p}.$$

Следовательно,

$$500 = \frac{1}{1-p} \implies p = 1 - \frac{1}{500} = \boxed{0.998 = 99.8\%}.$$

Здесь длина цепи выражается числом отдельных остатков исходных мономеров.

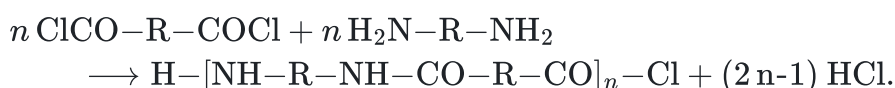
5.3 — Подходящие пути синтеза

Во всех схемах используется один и тот же диамин — **п-фенилендиамин**, также называемый бензол-1,4-диамином, SMILES Nc1ccc(N)cc1.

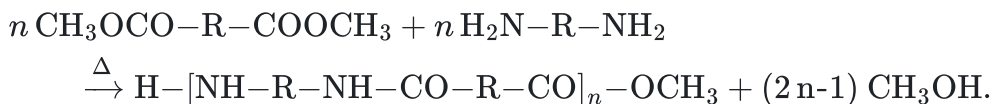
Схема, сверху вниз	Карбонилсодержащий мономер и SMILES	Протекает ли реакция в указанных условиях?	Причина
1	Терефталевая кислота , <chem>O=C(O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	Нет	При 25 °С неактивированная карбоновая кислота и амин преимущественно вступают в кислотно-основное взаимодействие. Эти условия не обеспечивают эффективного образования амидных связей с отщеплением воды.
2	Хлорангидрид терефталевой кислоты , <chem>O=C(Cl)c1ccc(C(=O)Cl)cc1</chem>	Да	Хлорангидриды карбоновых кислот легко ацилируют амины. Основание связывает образующуюся кислоту и сохраняет нуклеофильность амина.
3	Диметилтерефталат , <chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	Да	Нагревание обеспечивает аминолиз сложного эфира: амидные связи образуются с отщеплением метанола.
4	Ди-трет-бутилтерефталат , <chem>CC(C)(C)OC(=O)c1ccc(C(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem>	Нет	Стерически затруднённый неактивированный трет-бутиловый эфир не подвергается эффективному аминолизу этим ароматическим диамином при 30 °С.

Для записи уравнений полимеризации с уравненными коэффициентами обозначим через **R пара-фенилен**, или бензол-1,4-диил, SMILES фрагмента [*]c1ccc([*])cc1. В приведённых ниже сокращённых структурных формулах CO обозначает карбонильную группу C(=O).

Типичная цепь конечной длины, содержащая n молекул каждого мономера, имеет $2n - 1$ вновь образованных амидных связей. Поэтому путь синтеза через хлорангидрид описывается уравнением



Соответствующий путь синтеза через метиловый эфир описывается уравнением



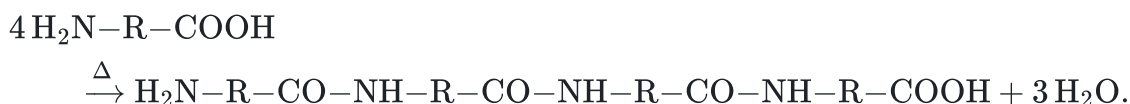
В этих уравнениях явно сохранены концевые группы: атом водорода в начале формулы дополняет концевую аминогруппу, тогда как на другом конце сохраняется хлорангидридная или метилэфирная группа.

Побочными продуктами являются соответственно **хлороводород**, SMILES Cl, и **метанол**, SMILES CO. Во второй схеме добавленное основание связывает хлороводород.

5.4(a) — Арамид из 4-аминобензойной кислоты

Мономер — **4-аминобензойная кислота**, SMILES Nc1ccc(C(=O)O)cc1. Её аминогруппа реагирует с карбоксильной группой другой молекулы с образованием **поли(п-бензамида)**.

Четыре молекулы мономера образуют три амидные связи и выделяют три молекулы **воды**, SMILES O:



Линейный тетрамер 4-аминобензойной кислоты имеет SMILES

Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(C(=O)Nc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C(=O)O)cc4)cc3)cc2)cc1.

На требуемом рисунке следует изобразить четыре бензольных кольца, каждое с заместителями в пара-положениях, последовательно соединённых тремя группами $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$. На одном конце находится аминогруппа, а на другом — карбоксильная группа. Его молекулярная формула — $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$.

5.4(b) — Равновесная длина цепи в закрытом сосуде

Используем указанное в условии равновесие между функциональными группами:



Пусть c_0 — исходная концентрация мономера в mol L^{-1} . Будем считать, что исходный мономер не содержит воды; при образовании каждой амидной связи выделяется одна молекула воды, которая остаётся в закрытом сосуде.

При степени превращения p

$$[\text{C}] = [\text{A}] = c_0(1 - p), \quad [\text{Am}] = [\text{H}_2\text{O}] = c_0p.$$

В рамках принятой в задаче модели равновесия

$$K = \frac{[\text{Am}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}][\text{A}]} = \frac{(c_0p)^2}{[c_0(1 - p)]^2} = \left(\frac{p}{1 - p} \right)^2.$$

Следовательно,

$$\frac{p}{1 - p} = \sqrt{576} = 24, \quad p = \frac{24}{25} = 0.960.$$

Применяя соотношение для числа цепей из пункта 5.2, получаем

$$\boxed{\bar{P}_n = \frac{1}{1 - p} = 25}.$$

Таким образом, при равновесии средняя длина цепи составляет **25 мономерных остатков на цепь**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Фосфолипиды в мембранах

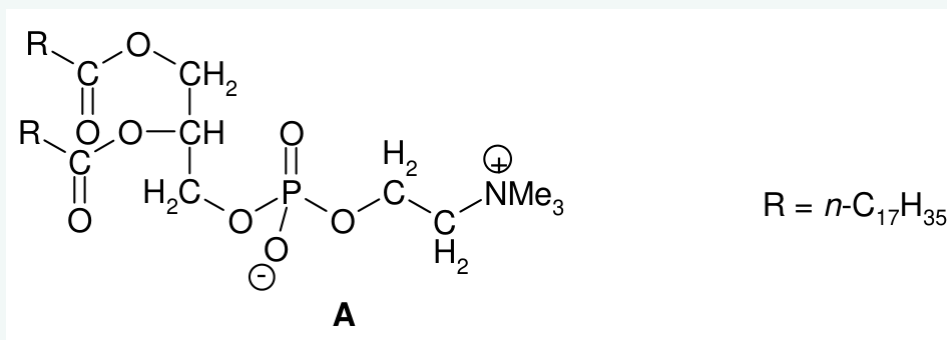
Тема III - Химия функциональных молекул в природе

Одна из задач химии — выяснить, какие процессы происходят в природе и как строение биологически активных молекул связано с выполняемыми ими функциями.

ЗАДАЧА 6

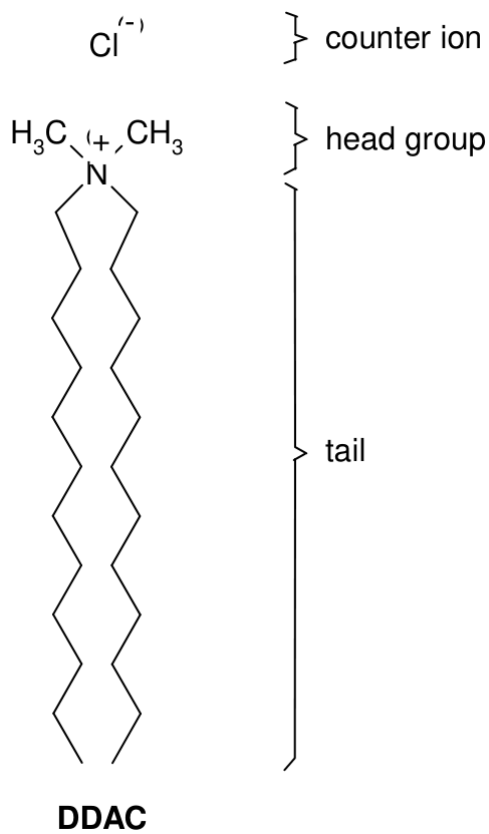
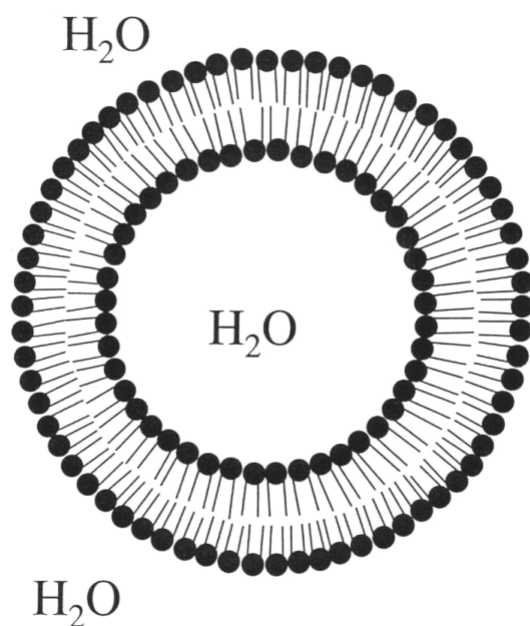
Фосфолипиды в мембранах

Мембраны биологических клеток представляют собой сложные функциональные нековалентные молекулярные ансамбли, состоящие преимущественно из липидов и белков. Их функционирование имеет жизненно важное значение для процессов жизнедеятельности. Они отделяют клетку от окружающей среды, а также определяют специфический обмен информацией между содержимым клетки и окружающей средой. Фосфолипиды относятся к важнейшим компонентам клеточных мембран. Примером служит соединение **A**.



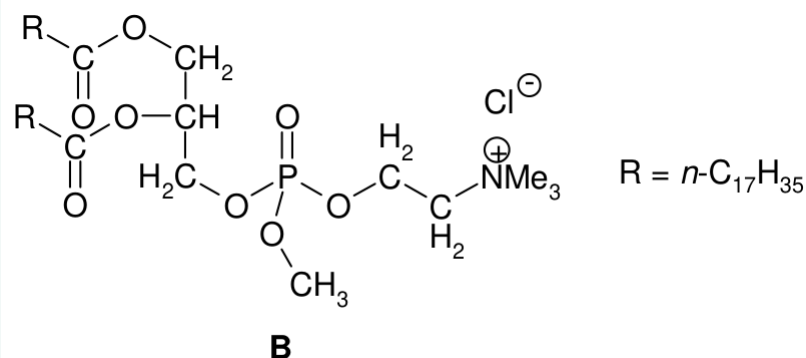
При диспергировании в воде (выше небольшой критической концентрации) соединение **A** образует замкнутые бислойные структуры, называемые липосомами, которые используют в качестве модельных объектов для изучения отдельных аспектов химии клеточных мембран, имеющих значительно более сложное строение. Липосомы представляют собой сферические агрегаты, в которых полярные или ионные головные группы контактируют с водой, а алкильные хвосты скрыты в гидрофобной области. Бислойная структура окружает внутреннюю водную полость.

Синтетические поверхностно-активные вещества с двумя хвостами также образуют замкнутые бислойные ансамбли, подобные липосомам, но называемые везикулами. Примером служит хлорид ди-*n*-додецилдиметиламмония (**DDAC**).



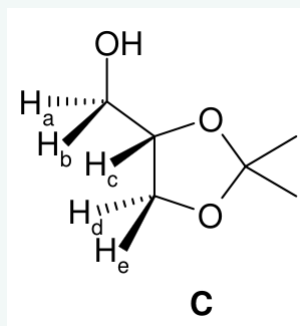
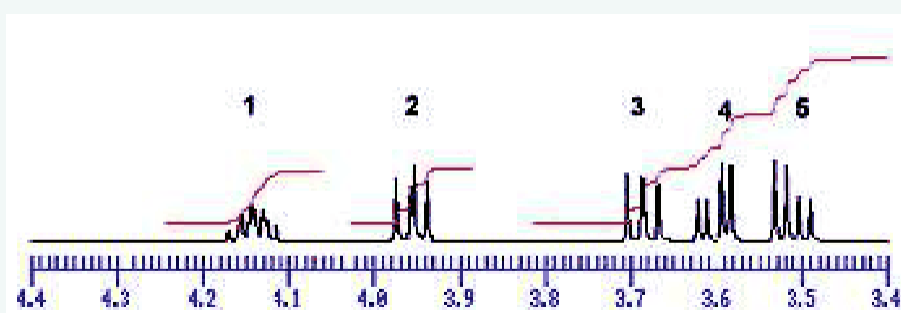
6.1 (a) Сколько стереоизомеров возможно для соединения **A**?

(b) Сколько стереоизомеров возможно для триалкилфосфата **B**?



Исходным веществом для синтеза соединения **A** служит ацетонид **C**, полученный из глицерина. Ниже приведена часть спектра ЯМР ^1H соединения **C**.

6.2 Какой номер сигнала в спектре ЯМР ^1H соответствует протону H_c ?



Бислой липосомы можно охарактеризовать величинами V (объем углеводородных цепей), a_0 (оптимальная площадь поперечного сечения головных групп фосфолипида в агрегате) и l_c (максимальная длина цепи, которую может принимать алкильная группа). Для неразветвлённых алкильных хвостов, содержащих n атомов углерода, хорошее приближение дают выражения:

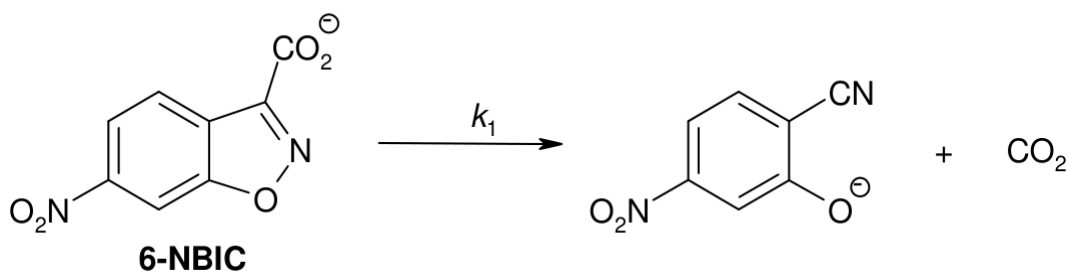
$$V = (27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265n) \text{ nm}$$

При очень больших значениях n взаимодействия между хвостами преобладают над отталкиванием головных групп.

6.3 Рассчитайте минимальную площадь поперечного сечения головных групп при таких очень больших значениях n .

Везикулы, образованные **DDAC** (выше его критической концентрации везикулообразования, c_{vc}), катализируют мономолекулярное декарбоксилирование 6-нитробензизоксазол-3-карбоксилата (**6-NBIC**).



В воде при 25 °C $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. При концентрации c_1 **DDAC**, при которой **6-NBIC** полностью связывается с везикулами, $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.4 Схематически изобразите график зависимости k_1 от **[DDAC]** для **[DDAC] = 0 → 3c₁**.

6.5 Основная причина эффективного катализа декарбоксилирования **6-NBIC** везикулами **DDAC**:

- ☐ Декарбоксилирование катализируется ионами Cl^- , связанными с поверхностью везикул.
- ☐ Эффективная дегидратация карбоксилатной группы 6-NBIC, связанного с везикулами.
- ☐ Прочное связывание CO_2 внутри везикулы.
- ☐ Более прочное связывание органического продукта реакции с везикулами по сравнению с 6-NBIC.

Отметьте правильный ответ.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1(a): 2 стереоизомера**, образующие энантиомерную пару.
- **6.1(b): 4 стереоизомера**, образующие две энантиомерные пары.
- **6.2: Сигнал 1**, приблизительно при $\delta = 4.14 \text{ ppm}$.
- **6.3:** $a_{0,\text{min}} = 0.2134 \text{ nm}^2$ на одну головную группу.
- **6.4:** Начать с $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; выше с/с кривая возрастает к $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, достигая плато к c_1 . Далее она остаётся на этом плато до $3c_1$.
- **6.5: Второй вариант:** эффективная дегидратация карбоксилатной группы 6-NBIC, связанного с везикулами.

Решение

6.1(a) — Стереоизомеры А

Соединение **А** представляет собой дистеароилфосфатидилхолин. Центральный атом углерода глицеринового остатка связан с четырьмя различными группами: водородом, сложноэфирным атомом кислорода, этерифицированной концевой метиленовой группой и фосфорилированной концевой метиленовой группой. Поэтому он является стереогенным.

Атом фосфора **не** является дополнительным стереогенным центром. Два его неэтерифицированных атома кислорода эквивалентны по связности: изображение с одной двойной связью и одним отрицательно заряженным атомом кислорода представляет собой одну из резонансных структур. Атом азота триметиламмониевой группы также не является стереогенным, поскольку три его заместителя — одинаковые метильные группы.

Следовательно, имеется один стереогенный центр:

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

Два энантиомера:

Конфигурация атома углерода глицеринового остатка	Изомерический SMILES
<i>R</i> -дистеароилфосфатидилхолин	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
<i>S</i> -дистеароилфосфатидилхолин	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

6.1(b) — Стереоизомеры В

Соединение **В** представляет собой О-метилловый эфир дистеароилфосфатидилхолина по фосфатной группе в виде хлорида.

Стереогенный центр глицеринового остатка сохраняется. Теперь фосфор имеет четыре различных кислородсодержащих лиганда: атом кислорода оксогруппы, метоксигруппу, группу, происходящую от холина, и группу, происходящую от глицерина. Их приблизительно тетраэдрическое расположение, таким образом, создаёт второй стереогенный центр.

Внутренняя симметрия, приводящая к образованию мезоформы, отсутствует, поэтому

$$N_{\text{стереоизомеров}} = 2^2 = \boxed{4}.$$

Запишем конфигурации в порядке (**атом углерода глицеринового остатка, фосфор**):

Конфигурация	Изомерический SMILES
(<i>R, R</i>)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>S, R</i>)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>R, S</i>)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>S, S</i>)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>

Энантиомерные пары: (*R, R*)/(*S, S*) и (*R, S*)/(*S, R*).

6.2 — Отнесение сигнала H_c

Соединение **С** представляет собой ацетонид глицерина, также называемый **солкеталем** или **(2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил)метанолом**. Изображённый энантиомер имеет конфигурацию *S* и SMILES CC1(C)OC[C@H](CO)O1.

Метиновый протон H_c имеет четыре соседних вицинальных протона:

$$H_a, H_b, H_d, H_e.$$

Два протона в каждой метиленовой группе диастереотопны, и их константы спин-спинового взаимодействия с H_c не обязательно одинаковы. Поэтому H_c может давать дублет дублетов дублетов дублетов, в котором перекрывающиеся или неразрешённые линии образуют сложный мультиплет.

Каждый из остальных обозначенных протонов, напротив, имеет одного геминального партнёра и одного соседнего вицинального метинового протона, что приводит к более простой основной картине расщепления.

Таким образом, сложный мультиплет приблизительно при 4.14 ppm, обозначенный номером 1, соответствует H_c :

Сигнал 1.

6.3 — Минимальная площадь головной группы

В предельном случае плотной упаковки объём углеводородной части, приходящийся на одну головную группу, занимает столбик с площадью поперечного сечения a_0 и длиной проекции цепи l :

$$V = a_0 l.$$

Поскольку длина проекции цепи не может превышать l_c ,

$$a_0 \geq \frac{V}{l_c}.$$

Наименьшая площадь соответствует максимальному вытягиванию цепи. Используя V в том смысле, в котором эта величина определена в условии задачи, получаем:

$$\begin{aligned} a_{0,\min} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3}{(0.154 + 0.1265n) \text{ nm}} \\ &= \frac{26.99 \times 10^{-3}}{0.1265} \text{ nm}^2 \\ &= 0.213359 \dots \text{ nm}^2. \end{aligned}$$

Следовательно,

$a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2$ на одну головную группу.

6.4 — Зависимость константы скорости от концентрации DDAC

DDAC — хлорид ди- n -додецилдиметиламмония, SMILES CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)CCCCCCCCCCCC.[Cl-].

Пусть f_b — доля субстрата, связанного с везикулами. В рамках обычного описания с быстрым обменом наблюдаемая константа скорости первого порядка равна

$$k_1 = (1 - f_b)k_w + f_b k_v,$$

где

$$k_w = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}, \quad k_v = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

По горизонтальной оси отложите [DDAC] в диапазоне от 0 до $3c_1$, а по вертикальной — k_1 в s^{-1} . Кривая должна иметь следующие особенности:

1. **От нуля до c_{1c} :** приблизительно горизонтальная базовая линия на уровне $3.1 \times 10^{-6} s^{-1}$.
2. **Выше c_{1c} :** монотонный рост по мере увеличения доли 6-NBIC, связанного с везикулами.
3. **При c_1 :** кривая достигает значения $2.1 \times 10^{-3} s^{-1}$, соответствующего полному связыванию.
4. **От c_1 до $3c_1$:** горизонтальное плато на уровне $2.1 \times 10^{-3} s^{-1}$.

Поскольку реакция мономолекулярная, дополнительные везикулы не увеличивают собственную константу скорости после связывания всего субстрата. Значение на плато приблизительно в

$$\frac{k_v}{k_w} = \frac{2.1 \times 10^{-3}}{3.1 \times 10^{-6}} \approx 6.8 \times 10^2$$

раз превышает значение в воде. Поэтому при линейном масштабе вертикальной оси начальная базовая линия расположена очень близко к нулю.

6.5 — Причина каталитического эффекта

Соответствующие исходное вещество и продукты:

Частица	SMILES
6-Нитро-1,2-бензизоксазол-3-карбоксилат, 6-NBIC	<chem>O=C([O-])c1noc2cc([N+](=O)[O-])ccc12</chem>
2-Циано-5-нитрофенолят	<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[O-]</chem>
Диоксид углерода	<chem>O=C=O</chem>

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами, записанное с использованием молекулярных формул:



Превращение включает декарбоксилирование и раскрытие гетероциклического кольца: образование нитрильной группы сопровождается разрывом связи азот–кислород, электронная пара которой переходит к атому кислорода, становящемуся фенолятным атомом кислорода.

В воде, SMILES о, водородные связи сильно стабилизируют локализованный заряд карбоксилатной группы исходного вещества. Связывание на границе раздела везикулы уменьшает эту гидратацию. В результате исходное вещество теряет больше сольватационной стабилизации, чем переходное состояние, в котором при декарбоксилировании и раскрытии кольца происходит перераспределение заряда. Это снижает свободную энергию активации и ускоряет реакцию.

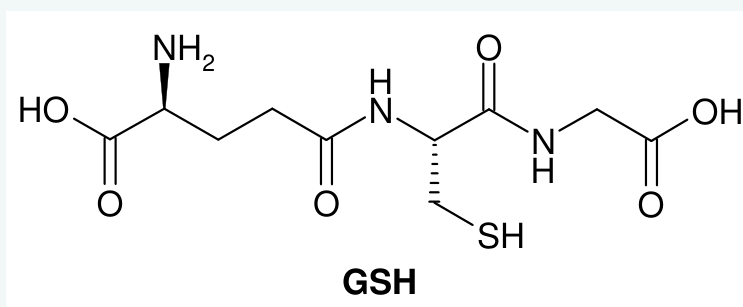
Таким образом, следует отметить:

Эффективная дегидратация карбоксилатной группы 6-NBIC, связанного с везикулами.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Глутатион — жизненно важный мини-пептид

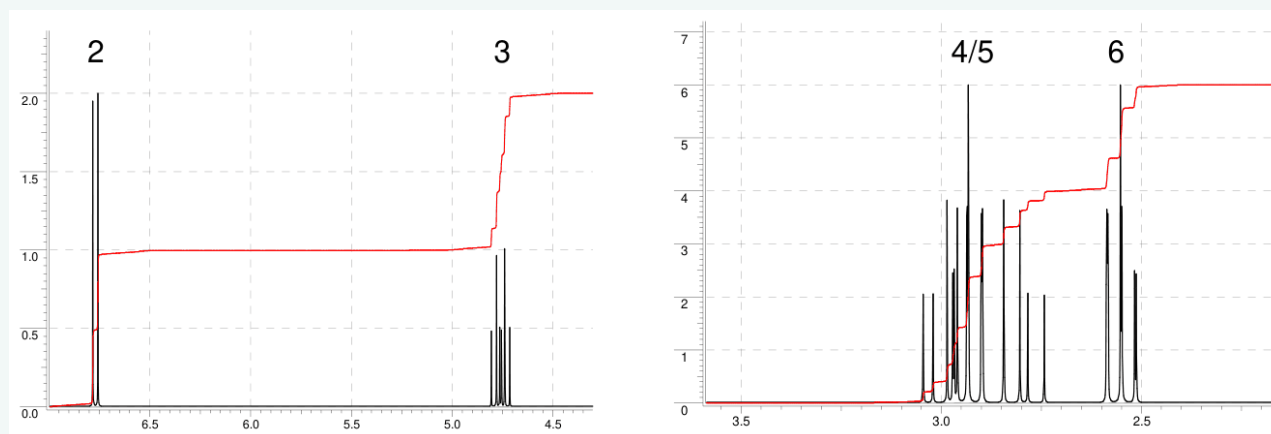
Глутатион, сокращённо GSH, — небольшой пептид, присутствующий почти во всех тканях животных. GSH выполняет важные биологические функции, такие как обезвреживание электрофильных химических соединений и восстановление (органических) пероксидов в крови. Электрофильное соединение необратимо реагирует с GSH, особенно в печени, с образованием первичного продукта, который в результате ряда биотрансформаций превращается в так называемую *меркаптуровую кислоту*, выводимую с мочой. Окислители реагируют с GSH с образованием дисульфида GSSG, который может быть ферментативно превращён обратно в GSH с помощью редуктаз. Отношение GSH/GSSG в большинстве клеток составляет ≥ 500 .



7.1 (a) Сколько аминокислотных остатков содержится в GSH?

(b) Изобразите структуры соответствующих аминокислот и отметьте хиральные центры звёздочкой.

Меркаптуровая кислота **A**, выделенная из мочи человека, подвергшегося воздействию акрилонитрила ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$), имеет молекулярную формулу $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Спектр ЯМР ^1H соединения **A** в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ представлен на рисунке 1. При предварительной обработке продукта D_2O сигналы при δ 12.8 и δ 6.8 исчезают, а сигнал 3 упрощается.



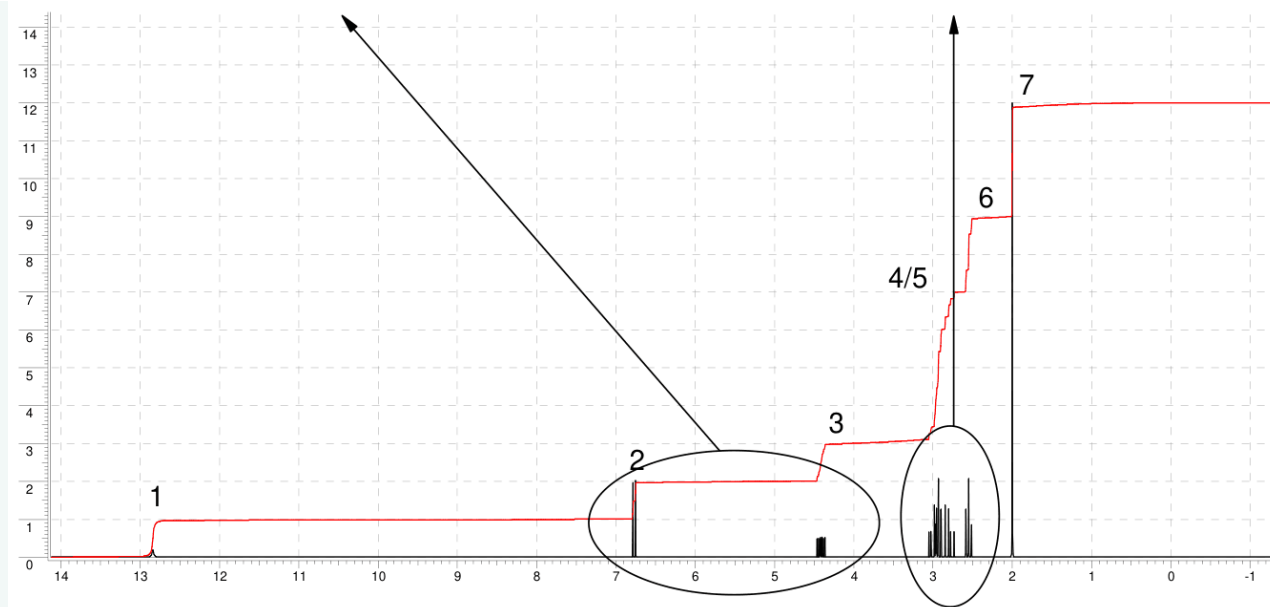


Рисунок 1

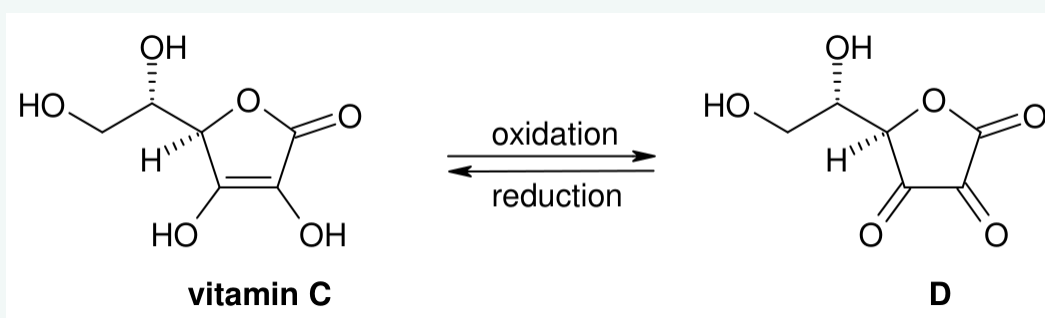
7.2 (a) Сигналы ЯМР соответствуют протонам следующих групп: CH, CH₂, CH₃, OH и NH. Укажите в ячейках соответствующие группы протонов для сигналов 1 – 7.

Сигналы	1	2	3	4/5	6	7
Протоны						

(b) Сколько атомов углерода в соединении **A** не имеют связанных с ними протонов?

(c) Изобразите структуру соединения **A**.

Витамин С (аскорбиновая кислота) реагирует с окислителями с образованием дегидроаскорбиновой кислоты **D**



7.3 Употребление свежих фруктов и овощей полезно для здоровья

- ☐ потому что витамин С образует комплекс с GSH.
- ☐ потому что витамин С реагирует с электрофильными соединениями.
- ☐ потому что витамин С устраняет окислители и предотвращает нежелательное истощение запасов GSH.
- ☐ по многим причинам, но ни одна из них не связана с GSH.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1(a): Три аминокислотных остатка.**
- **7.1(b):**
- **L-Глутаминовая кислота:** $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CCC}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Отметьте её α -атом углерода звёздочкой; он имеет *S*-конфигурацию.
- **L-Цистеин:** $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CS})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Отметьте его α -атом углерода звёздочкой; он имеет *R*-конфигурацию.
- **Глицин:** $\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$. У него **нет хирального центра**.
- **7.2(a):** 1 : OH; 2 : NH; 3 : CH; 4/5 : две группы CH_2 ; 6 : CH_2 ; 7 : CH_3 .
- **7.2(b): Три:** атом углерода карбоксильной группы, атом углерода амидной карбонильной группы и атом углерода нитрильной группы.
- **7.2(c): N-Ацетил-S-(2-цианоэтил)-L-цистеин,** $\text{CC}(=\text{O})\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CSCCC}\# \text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Его α -атом углерода имеет *R*-конфигурацию.
- **7.3:** Выберите **третье утверждение:** «потому что витамин С устраняет окислители и предотвращает нежелательное истощение запасов GSH».

Решение

7.1(a)

GSH — это **γ -L-глутамил-L-цистеинилглицин**, со строкой SMILES $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CCC}(=\text{O})\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CS})\text{C}(=\text{O})\text{NCC}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

Две амидные связи соединяют один остаток глутаминовой кислоты, один остаток цистеина и один остаток глицина. Таким образом, GSH содержит **три аминокислотных остатка**. Связь с участием глутамильного остатка образована карбоксильной группой боковой цепи глутаминовой кислоты.

7.1(b)

Свободные аминокислоты имеют следующие структуры. Звёздочка над группой CH отмечает её атом углерода.

Аминокислота	Структура с отмеченным хиральным центром	Конфигурация
L-Глутаминовая кислота	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<i>S</i>
L-Цистеин	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{SH}$	<i>R</i>
Глицин	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Ахирален

α -Атом углерода глутаминовой кислоты и α -атом углерода цистеина имеют по четыре различных заместителя. α -Атом углерода глицина связан с двумя одинаковыми атомами водорода и поэтому не является хиральным.

L-Цистеин имеет *R*-конфигурацию, поскольку его серосодержащая боковая цепь имеет более высокий приоритет по правилам CIP, чем карбоксильная группа; это не меняет его обозначения как L-аминокислоты.

7.2(a)

Приращения интегральной кривой дают числа протонов:

Сигнал	Приблизительное значение δ / м. д.	Число протонов	Отнесение
1	12.8	1	ОН карбоксильной группы
2	6.8	1	Амидная группа NH
3	4.8	1	CH
4/5	2.7–3.1	Всего 4	Две группы CH ₂
6	2.55	2	CH ₂
7	2.0	3	CH ₃

Сигналы 1 и 2 исчезают после обработки D₂O, что указывает на обменивающиеся атомы водорода. Сигнал в очень слабом поле при δ 12.8 характерен для протона карбоксильной группы. Следовательно, сигнал 2 соответствует протону NH.

Интегральная интенсивность сигнала 3 соответствует одному протону, и его относят к α -CH-группе аминокислоты. Его упрощение после дейтериевого обмена показывает, что часть исходного расщепления была обусловлена спин-спиновым взаимодействием с соседним протоном NH.

Остальные интегральные интенсивности указывают на три метиленовые группы и одну метильную группу. Общее число атомов водорода составляет

$$1 + 1 + 1 + 4 + 2 + 3 = 12$$

и согласуется с формулой C₈H₁₂N₂O₃S.

7.2(b)

Атомы водорода, связанные с углеродом, принадлежат одной группе CH, трём группам CH₂ и одной группе CH₃. На них приходится

$$1 + 3 + 1 = 5$$

атомов углерода. Поскольку **A** содержит восемь атомов углерода, число атомов углерода без связанных с ними атомов водорода равно

$$8 - 5 = 3.$$

В установленной структуре это два карбонильных атома углерода и атом углерода нитрильной группы.

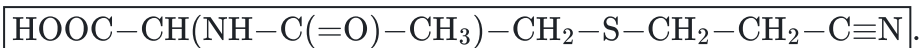
7.2(c)

Акрилонитрил, C=CC#N, представляет собой активированный алкен. Сопряжённое присоединение атома серы цистеинового остатка GSH к концевому атому углерода его алкеновой группы приводит к образованию фрагмента



Цистеиновая часть молекулы даёт карбоксильную группу, α -CH-группу и ещё одну метиленовую группу, связанную с серой. Удаление глутамильного и глицильного фрагментов и ацетилирование оставшейся аминогруппы приводят к образованию меркаптуровой кислоты.

Сигнал метильной группы вблизи $\delta 2.0$ вместе с амидной группой NH свидетельствует в пользу наличия N-ацетильной группы, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Объединение этих фрагментов даёт



Таким образом, **A** — это **N-ацетил-S-(2-цианоэтил)-L-цистеин**, $\text{CC}(=\text{O})\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CSCCC}\equiv\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Изобразите α -атом углерода в *R*-конфигурации, сохраняющейся от цистеинового остатка GSH.

Эта структура объясняет все сигналы:

- Атомы водорода карбоксильной и амидной групп дают сигналы 1 и 2.
- α -CH-группа даёт сигнал 3.
- Две метиленовые группы, соседние с атомом серы, дают перекрывающиеся сигналы 4/5.
- Метиленовая группа, соседняя с нитрильной группой, даёт сигнал 6.
- Метильная группа ацетильного фрагмента даёт сигнал 7.

Число атомов водорода в этой структуре равно $1_{\text{OH}} + 1_{\text{NH}} + 1_{\text{CH}} + 6_{\text{CH}_2} + 3_{\text{CH}_3} = 12$. Три её атома кислорода принадлежат карбоксильной и амидной группам, а два атома азота — амидной и нитрильной группам.

В качестве дополнительной проверки вычислим степень ненасыщенности:

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 + 2 - 12}{2} = 4.$$

Две карбонильные группы дают две единицы ненасыщенности, а тройная связь нитрильной группы — ещё две.

7.3

Выберите **третье утверждение**.

Витамин C, **L-аскорбиновая кислота**, $\text{OC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C}1\text{O}$, восстанавливает окислители, сам окисляясь до **дегидроаскорбиновой кислоты D**, $\text{OC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$, как показано в условии задачи. Соответствующее сбалансированное уравнение полуреакции окисления имеет вид



Отдавая электроны окислителям, витамин C уменьшает количество GSH, которое должно расходоваться на их устранение, тем самым способствуя сохранению восстановленного глутатиона.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Осветительные лампы

Тема IV - Химия света и энергии

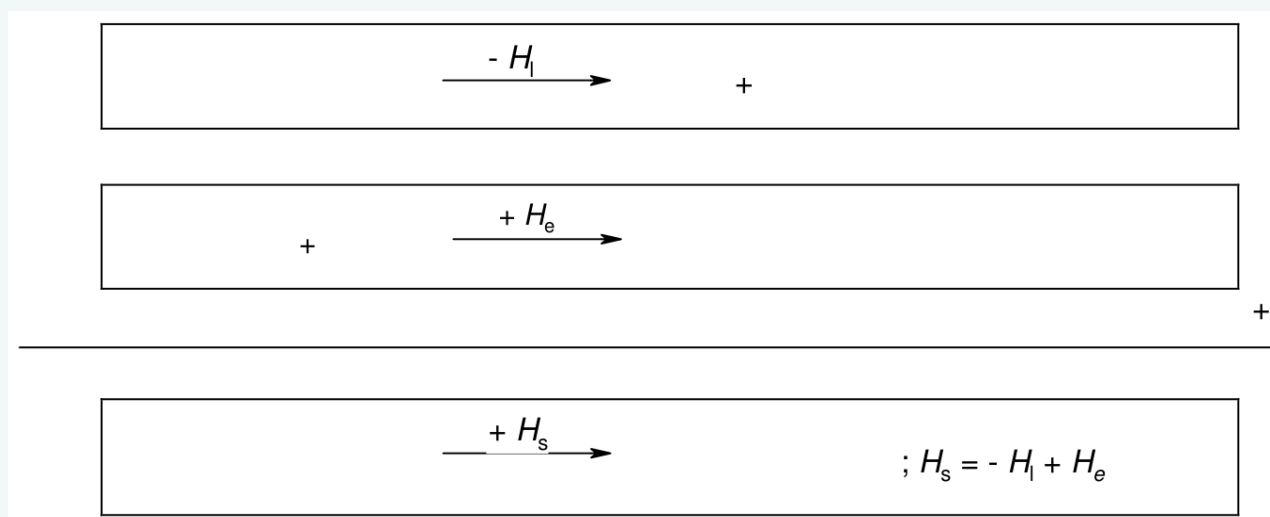
Химия играет важнейшую роль в удовлетворении наших потребностей в свете и энергии. Наша жизнь немыслима без искусственного освещения и энергии для передвижения.

ЗАДАЧА 8

ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ ЛАМПЫ

Осветительные лампы производят в Нидерландах с 1891 года. По сравнению с первой лампой современные лампы значительно усовершенствованы, особенно благодаря появлению газоразрядных ламп. Срок службы увеличился на несколько порядков. Важным аспектом является также цвет. Сейчас в лампы добавляют соединения редкоземельных металлов, такие как CeBr_3 , чтобы достичь цветовой температуры 6000 К. При комнатной температуре эти соединения представляют собой ионные твёрдые вещества, а при нагревании частично сублимируют с образованием пара, состоящего из нейтральных молекул галогенидов металлов. Для достижения высокого давления пара энтальпия сублимации должна быть как можно ниже.

8.1 Приведите термохимический цикл (закон Гесса) сублимации CeBr_3 через пар, состоящий из одноатомных ионов. ($H_l = H_{\text{lattice}}$; $H_e = H_{\text{electrostatic}}$; $H_s = H_{\text{sublimation}}$; H не является абсолютной величиной, под H подразумевается ΔH)



Энергию кристаллической решётки твёрдого вещества можно рассчитать по формуле Борна–Ланде:

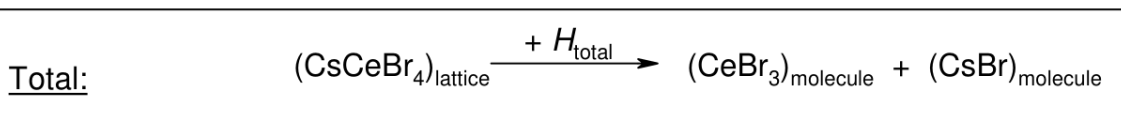
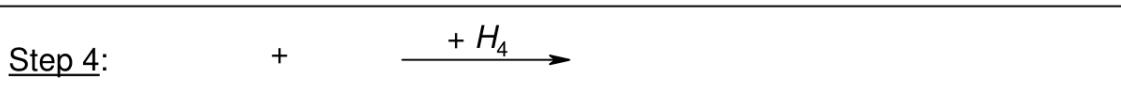
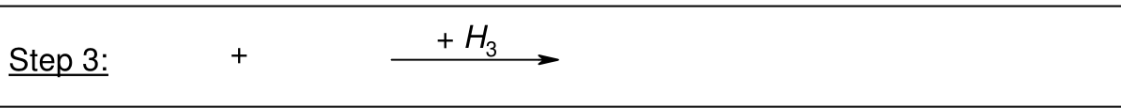
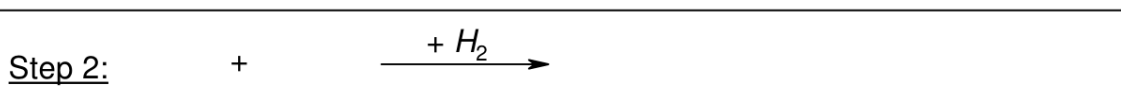
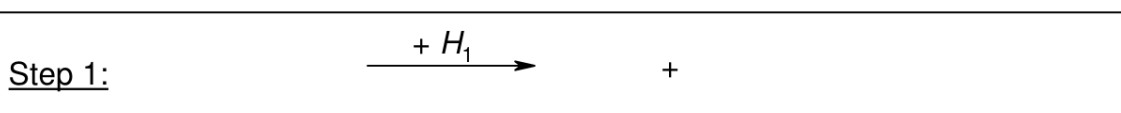
$$H_l = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Множитель $f e^2$ (необходимый для расчёта энергии кристаллической решётки в kJ mol^{-1}) равен 139, если ионные радиусы подставляются в нм. Постоянная Маделунга A для этой решётки равна 2.985. Показатель Борна n равен 11. Заряды ионов Z_+ и Z_- — целые числа (Z_- отрицателен). Для расчёта энергии газообразного CeBr_3 (при его образовании из ионов) можно использовать ту же формулу Борна–Ланде без A . Молекула CeBr_3 в газовой фазе имеет плоское треугольное строение. Радиус Ce^{3+} равен 0.115 нм, а радиус Br^- — 0.182 нм.

8.2 Рассчитайте энтальпию сублимации CeBr_3 (с округлением до целого числа; следите за знаками!)

Для улучшения лампы были предприняты попытки добавить к находящемуся в ней CeBr_3 стехиометрическое количество CsBr , что при комнатной температуре приводит к образованию твёрдого CsCeBr_4 . При снижении температуры сублимации срок службы лампы также увеличится. Кристаллическая решётка CsCeBr_4 имеет структуру типа NaCl , в которой катионами являются Cs^+ , а комплексными анионами — тетраэдрические CeBr_4^- . Сублимация CsCeBr_4 приводит к образованию пара, состоящего из молекул CsBr и CeBr_3 .

8.3 Приведите уравнения реакций термохимического цикла (закон Гесса) для этого процесса, в котором некоторые стадии включают ионы CeBr_4^- , одноатомные ионы и/или нейтральные молекулы в газовой фазе.



8.4 Рассчитайте энтальпию сублимации CsCeBr_4 (с округлением до целого числа).

Используйте формулу Борна–Ланде для всех стадий процесса и приведите также энергии отдельных стадий (следите за знаками!). Постоянная Маделунга для NaCl равна 1.75. Расстояние $\text{Cs}-\text{Ce}$ в кристаллической решётке составляет 0.617 нм. Анион CeBr_4^- представляет собой тетраэдр, в котором отношение длины ребра к расстоянию между вершиной тетраэдра и центром тяжести (радиусу описанной сферы) составляет $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$. Показатель Борна для CsBr равен 11. Радиус Cs^+ равен 0.181 нм.

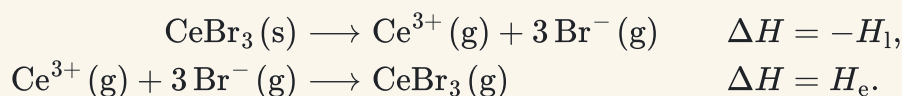
8.5 Вывод на основании предыдущих ответов: было ли добавление CsBr удачной идеей? Отметьте правильный ответ.

- ☐ Добавление CsBr приводит к обратному эффекту.
- ☐ Добавление CsBr не оказывает влияния.
- ☐ Добавление CsBr полезно.
- ☐ На основании этих данных нельзя дать однозначный ответ.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 8.1



Таким образом, $\text{CeBr}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CeBr}_3(\text{g})$, причём

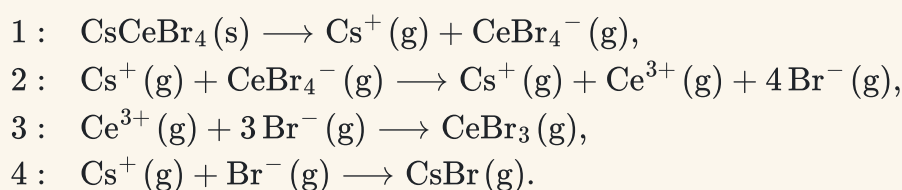
$$\boxed{H_s = -H_1 + H_e}.$$

• 8.2

$$H_1 = -3810, \quad H_e = -3092, \quad \boxed{H_s = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Все приведённые энергии выражены в kJ mol^{-1} .

• 8.3 Согласованная последовательность четырёх стадий имеет вид



Их сумма даёт



• 8.4 Для приведённой выше последовательности:

$$\boxed{H_1 = +358, \quad H_2 = +3542, \quad H_3 = -3092, \quad H_4 = -348 \quad (\text{kJ mol}^{-1})}$$

$$\boxed{H_{\text{total}} = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

• 8.5 Отметьте «Добавление CsBr полезно.»

Решение

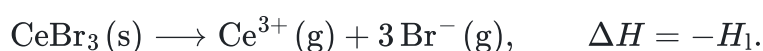
8.1 — Термохимический цикл для бромида церия(III)

Рассматриваемые частицы — ионы церия(III), Ce^{3+} , SMILES [Ce+3]; бромид-ионы, Br^{-} , SMILES [Br-]; и нейтральный газообразный бромид церия(III), CeBr_3 , связная запись SMILES [Ce](Br)(Br)Br. Молекула в газовой фазе имеет плоское треугольное строение: Ce находится в центре, а три атома Br — в вершинах равностороннего треугольника. SMILES не задаёт эту геометрию.

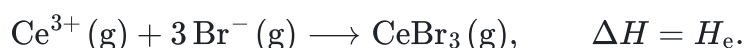
Твёрдый бромид церия(III) образует протяжённую ионную решётку; состав его формульной единицы можно представить записью [Ce+3].[Br-].[Br-].[Br-].

В приведённом выражении Борна–Ланде используются заряды ионов с учётом знака. Следовательно, $H_1 < 0$ описывает образование кристаллической решётки из разделённых газообразных ионов. Поэтому разрушение решётки требует энергии $-H_1 > 0$.

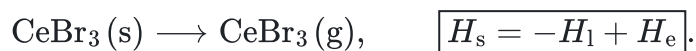
Впишите в первое поле для реакции



Во второе поле впишите реакцию объединения газообразных ионов в нейтральную молекулу:



При сложении этих уравнений все газообразные ионы сокращаются. Поэтому в нижнем поле следует записать



8.2 — Энтальпия сублимации бромида церия(III)

Определим общий множитель

$$C = fe^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 139 \left(1 - \frac{1}{11}\right) = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

Расстояние Ce–Br равно

$$r = 0.115 + 0.182 = 0.297 \text{ nm}.$$

Применяя данное выражение для энергии решётки один раз в расчёте на моль CeBr_3 , получаем

$$H_{\text{l}} = C \frac{(3)(-1)(2.985)}{0.297} = -3810.06 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Для газообразной молекулы просуммируем энергии всех различных пар ионов, используя предписанное выражение без постоянной Маделунга.

Имеются три притягивающиеся пары Ce–Br. Также имеются три отталкивающие пары Br–Br, расстояние в которых определяется углом Br–Ce–Br, равным 120° :

$$d_{\text{Br-Br}} = \sqrt{r^2 + r^2 - 2r^2 \cos 120^\circ} = \sqrt{3} r = 0.514419 \text{ nm}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} H_{\text{e}} &= C \left[3 \frac{(3)(-1)}{r} + 3 \frac{(-1)(-1)}{\sqrt{3} r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-9 + \frac{3}{\sqrt{3}} \right) \\ &= -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Вклад притяжения составляет $-3829.20 \text{ kJ mol}^{-1}$, а отталкивание между бромид-ионами вносит вклад $+736.93 \text{ kJ mol}^{-1}$.

По закону Гесса

$$\begin{aligned} H_{\text{s}} &= -(-3810.06) + (-3092.27) \\ &= 717.78 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно, с требуемым округлением до целого числа,

$$\boxed{H_{\text{s}}(\text{CeBr}_3) = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

8.3 — Термохимический цикл для тетрабромцерата(III) цезия

Дополнительные частицы:

Частица	Название	SMILES	Геометрия
Cs^+	Ион цезия	[Cs+]	Одноатомный

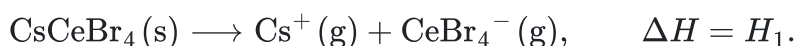
Частица	Название	SMILES	Геометрия
CeBr_4^-	Тетрабромцерат(III)-ион	$[\text{Ce}^-](\text{Br})(\text{Br})(\text{Br})\text{Br}$	Ce в центре правильного тетраэдра из атомов Br
$\text{CsBr}(\text{g})$	Молекула бромида цезия	$[\text{Cs}]\text{Br}$	Двухатомная

Связные записи SMILES кодируют порядок соединения атомов и общий заряд. В частности, формальный заряд на $[\text{Ce}^-]$ не обозначает степень окисления: в CeBr_4^- степень окисления Ce равна +3. Тетраэдрическую геометрию необходимо указывать отдельно.

Твёрдый тетрабромцерат(III) цезия, CsCeBr_4 , имеет представление формульной единицы $[\text{Cs}^+][\text{Ce}^-](\text{Br})(\text{Br})(\text{Br})\text{Br}$. Его протяжённая кристаллическая решётка типа каменной соли состоит из катионов цезия и тетраэдрических комплексных анионов.

Заполните четыре поля для реакций следующим образом.

1. Разрушение решётки с образованием составляющих её газообразных ионов:



2. Диссоциация комплексного аниона на одноатомные ионы:



Ион цезия не участвует в превращении, и его суммарный вклад в энтальпию этой стадии равен нулю.

3. Образование одной молекулы газообразного бромида церия(III):



4. Образование одной молекулы газообразного бромида цезия:



При сложении все промежуточные ионы сокращаются:



$$\boxed{H_{\text{total}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4}.$$

8.4 — Энтальпия сублимации тетрабромцерата(III) цезия

Во всех расчётах используем $C = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}$.

На **стадии 1** решётка содержит ионы с зарядами +1 и −1. Расстояние между ними равно заданному расстоянию Cs–Ce, 0.617 nm. Для процесса, обратного образованию решётки, получаем

$$H_1 = -C \frac{(+1)(-1)(1.75)}{0.617} = +358.41 \text{ kJ mol}^{-1},$$

поэтому

$$\boxed{H_1 = +358 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Для **стадии 2** рассчитаем энергию образования тетраэдрического комплексного аниона из составляющих его одноатомных ионов, а затем изменим знак на противоположный.

Все четыре расстояния Ce–Br равны $r = 0.297$ nm. Каждая из шести пар Br–Br расположена вдоль ребра тетраэдра, поэтому

$$d_{\text{Br-Br}} = 1.633r = 1.633(0.297) = 0.485001 \text{ nm}.$$

Энергия образования комплексного иона равна

$$\begin{aligned} E_4 &= C \left[4 \frac{(3)(-1)}{r} + 6 \frac{(-1)(-1)}{1.633r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-12 + \frac{6}{1.633} \right) \\ &= -3542.34 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Диссоциация — обратный процесс:

$$H_2 = -E_4 = +3542.34 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_2 = +3542 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Для **стадии 3** энергия образования газообразного CeBr_3 была рассчитана в 8.2:

$$H_3 = -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \boxed{H_3 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Для **стадии 4** расстояние между ионом цезия и бромид-ионом равно

$$r_{\text{Cs-Br}} = 0.181 + 0.182 = 0.363 \text{ nm}.$$

Имеется одна притягивающаяся пара ионов, и множитель Маделунга отсутствует:

$$H_4 = C \frac{(+1)(-1)}{0.363} = -348.11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_4 = -348 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Складывая неокруглённые значения, получаем

$$\begin{aligned} H_{\text{total}} &= 358.41 + 3542.34 - 3092.27 - 348.11 \\ &= 460.37 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{H_s(\text{CsCeBr}_4) = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Это значение относится к одному молю твёрдого CsCeBr_4 , из которого образуется по одному молю газообразных CeBr_3 и CsBr .

8.5 — Влияние добавления бромида цезия

В обоих процессах сублимации из одного моля исходного церийсодержащего твёрдого вещества образуется один моль газообразного CeBr_3 , однако

$$460 \text{ kJ mol}^{-1} < 718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

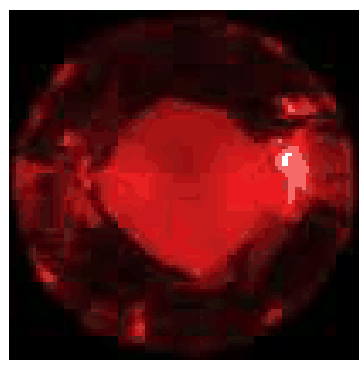
Таким образом, согласно указанному в задаче энтальпийному критерию, добавление CsBr делает переход в газовую фазу более выгодным и позволяет работать при более низкой температуре, увеличивая срок службы лампы.

Отметьте **третий вариант**: «Добавление CsBr полезно.»

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 9: Красный рубин

Кристаллы рубина имеют насыщенный красный цвет и широко известны своим применением в ювелирных изделиях. Немногие знают, что сердцем первого лазера, созданного в 1960 году Мейманом, был большой кристалл рубина. Красный цвет рубина обусловлен поглощением света ионами Cr^{3+} , внедрёнными в бесцветные кристаллы оксида алюминия (Al_2O_3). Ион Cr^{3+} имеет 3 электрона на $3d$ -подуровне, а поглощение света связано с электронными переходами между $3d$ -орбиталями с более низкой и более высокой энергией.



9.1 Укажите, какой из четырёх спектров поглощения принадлежит рубину.

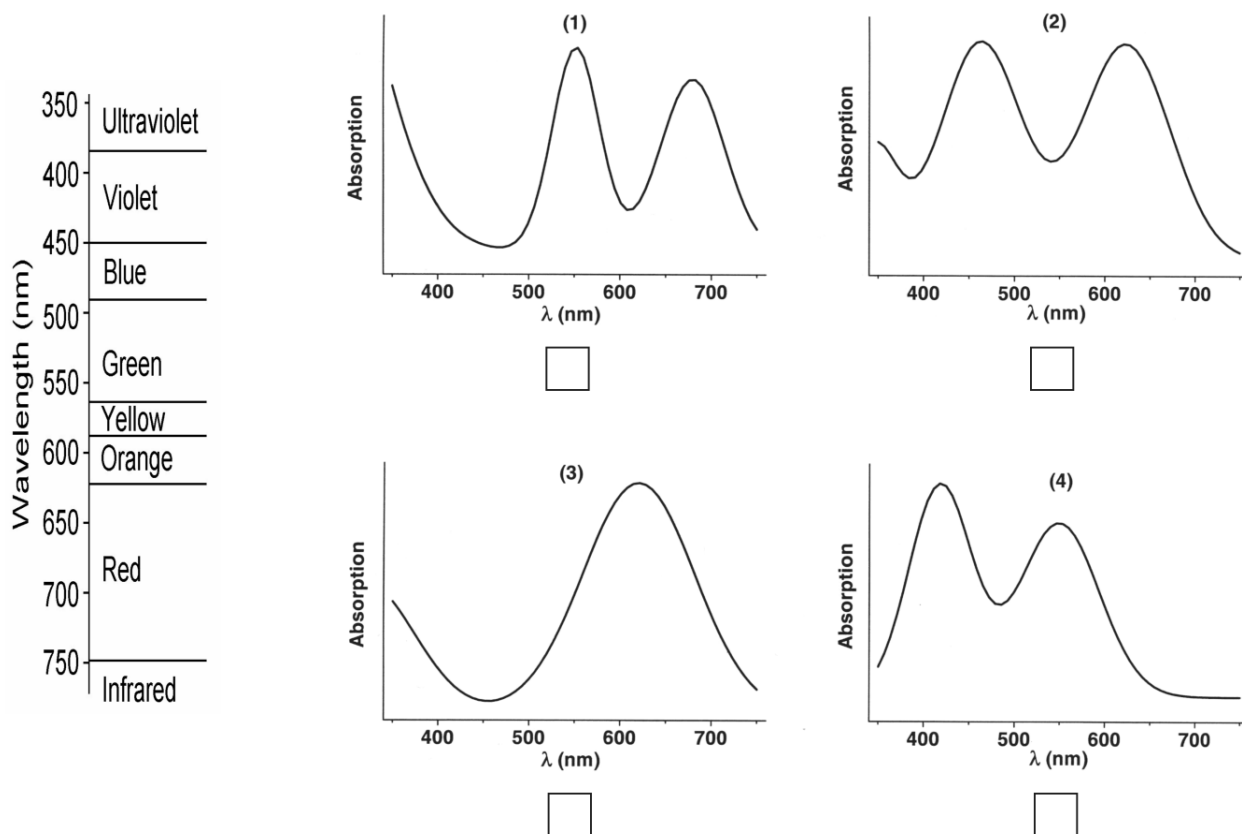


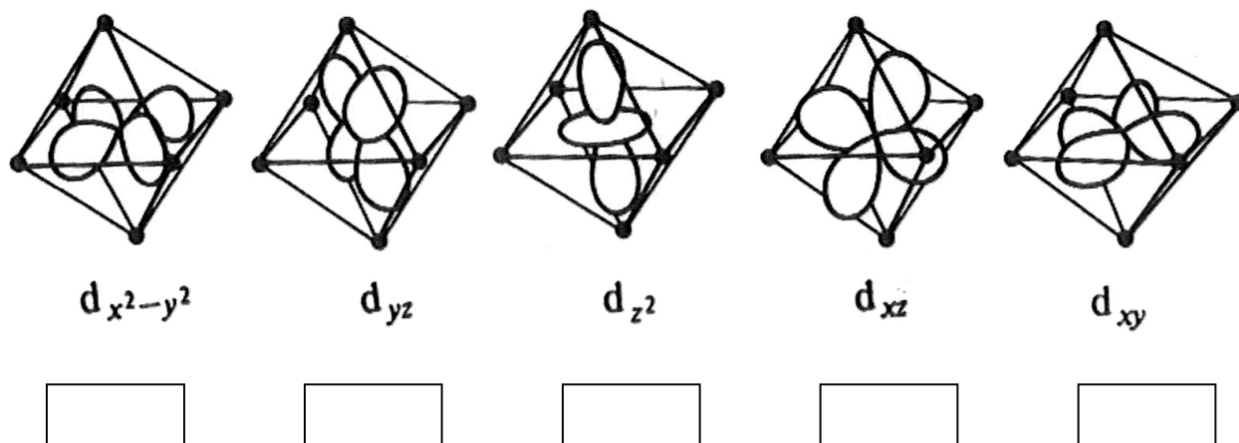
Рисунок 1

Стержень, используемый в рубиновых лазерах, представляет собой цилиндр длиной 15.2 см и диаметром 1.15 см. Содержание ионов Cr^{3+} составляет 0.050 масс. %. Плотность Al_2O_3 равна 4.05 g cm^{-3} . Атомная масса $\text{Cr} = 52 \text{ u}$. ($1 \text{ u} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

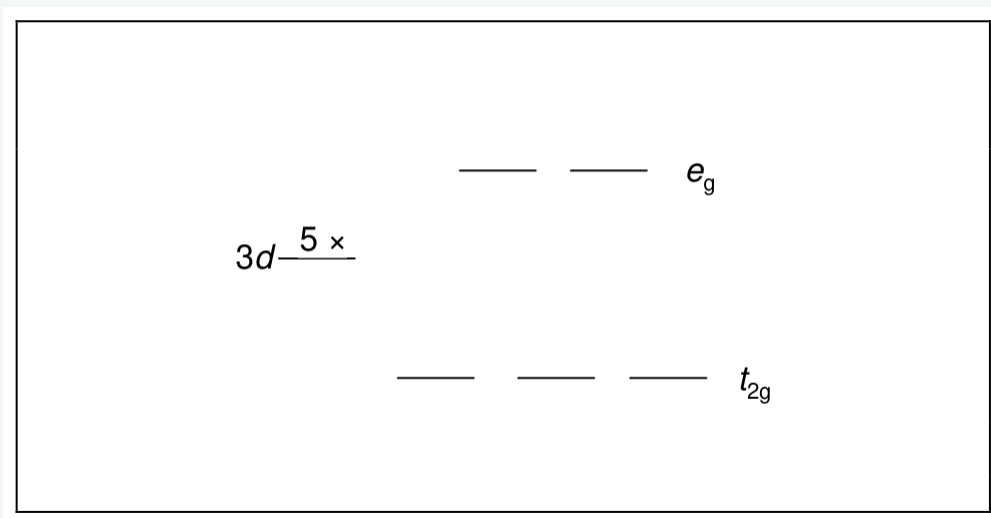
9.2 Рассчитайте, сколько ионов Cr^{3+} содержится в этом лазерном стержне.

В рубинах ионы Cr^{3+} окружены 6 ионами кислорода, расположенными в вершинах октаэдра. Форма пяти $3d$ -орбиталей показана ниже. В рамке ниже показано расщепление пяти $3d$ -орбиталей на группу из трёх орбиталей с более низкой энергией (t_{2g}) и группу из двух орбиталей с более высокой энергией (e_g).

9.3 Укажите в полях ниже, какие из $3d$ -орбиталей (d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) принадлежат к группе t_{2g} , а какие — к группе e_g .



9.4 С помощью стрелок укажите распределение трёх $3d$ -электронов иона Cr^{3+} по пяти d -орбиталям и направления их спиновых магнитных моментов в состоянии Cr^{3+} с наименьшей энергией.



Рубин помещают на чашку весов (из немагнитного материала). Когда весы находятся в равновесии (рисунок 2), непосредственно под чашкой с рубином помещают магнит.

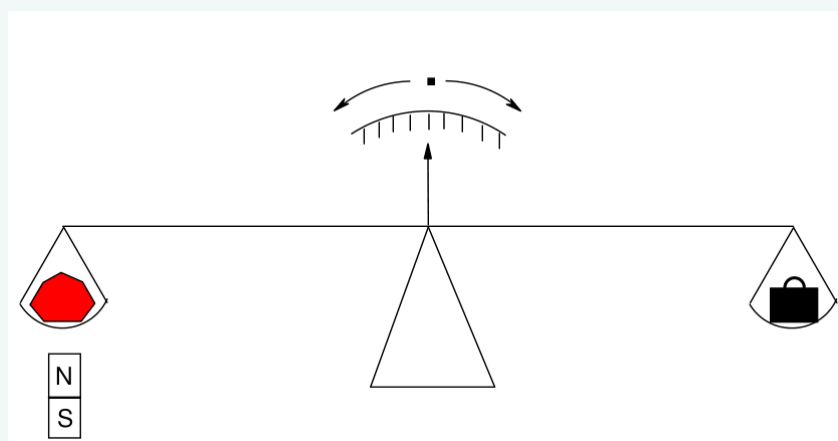


Рисунок 2

9.5 Укажите, что произойдёт с рубином (отметьте правильный ответ)

- ☐ Магнит притягивает рубин (рубин движется вниз)
- ☐ Магнит не влияет на рубин (рубин не движется)
- ☐ Магнит отталкивает рубин (рубин движется вверх)
- ☐ Магнит вызывает колебания рубина (рубин движется вверх и вниз)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **9.1:** Спектр **(4)**.
- **9.2:** 3.7×10^{20} ионов хрома(III), Cr^{3+} , SMILES [Cr+3].

- **9.3:** $t_{2g} : d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}; e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$. Заполните поля слева направо:
 $e_g, t_{2g}, e_g, t_{2g}, t_{2g}$.
- **9.4:** $t_{2g}^3 e_g^0$: по одному электрону на каждой t_{2g} -орбитали, спины всех трёх электронов параллельны; обе e_g -орбитали пусты.
- **9.5:** Магнит притягивает рубин (рубин движется вниз).

Решение

9.1

Рубин выглядит красным, поскольку он сильнее поглощает свет других длин волн видимого диапазона, чем свет в красной области.

Спектр **(4)** характеризуется сильным поглощением в фиолетово-синей и зелёной областях и очень слабым поглощением в красной области, особенно приблизительно от 650 до 750 nm. Поэтому преимущественно проходит красный свет, что и придаёт кристаллу красный цвет. Отметьте поле под спектром **(4)**.

9.2

Объём цилиндрического стержня равен

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L = \pi \left(\frac{1.15 \text{ cm}}{2} \right)^2 (15.2 \text{ cm}) = 15.79 \text{ cm}^3.$$

Используя указанную плотность, находим его массу:

$$m_{\text{rod}} = \rho V = (4.05 \text{ g cm}^{-3})(15.79 \text{ cm}^3) = 63.94 \text{ g}.$$

Массовая доля хрома равна

$$w = \frac{0.050}{100} = 5.0 \times 10^{-4}.$$

Следовательно, сохраняя дополнительные цифры в промежуточных вычислениях, получаем

$$m_{\text{Cr}} = w m_{\text{rod}} = (5.0 \times 10^{-4})(63.94 \text{ g}) = 0.03197 \text{ g} = 3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

Используя указанную атомную массу для каждого иона хрома(III), получаем

$$m_{\text{ion}} = (52)(1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Отсюда

$$N = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{ion}}} = \frac{3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}}{8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 3.682 \times 10^{20}.$$

Массовое содержание хрома в процентах задано с двумя значащими цифрами, поэтому

$$N = 3.7 \times 10^{20} \text{ ионов хрома(III)}.$$

9.3

Каждый ион хрома(III), Cr^{3+} ([Cr+3]), окружён шестью оксид-ионами, O^{2-} ([O-2]), расположенными в вершинах октаэдра. Эти записи SMILES отдельных ионов не кодируют координационную геометрию кристалла.

Примем направления металл–кислород за декартовы оси:

- Орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены непосредственно к окружающим ионам. Их электроны испытывают более сильное электростатическое отталкивание, поэтому эти орбитали образуют группу e_g с более высокой энергией.
- Орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} направлены между этими направлениями. Они испытывают меньшее отталкивание и образуют группу t_{2g} с более низкой энергией.

Таким образом,

$$t_{2g} = \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\}, \quad e_g = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}.$$

Рисунки расположены в порядке $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} , d_{xy} , поэтому впишите в поля слева направо:

$$e_g, \quad t_{2g}, \quad e_g, \quad t_{2g}, \quad t_{2g}.$$

9.4

Три $3d$ -электрона занимают три t_{2g} -орбитали с более низкой энергией. Согласно правилу Хунда, прежде чем начнётся спаривание, вырожденные орбитали заполняются по одному электрону с параллельными спинами.

Следовательно, заполнение орбиталей в основном состоянии имеет вид

$$t_{2g}^3 e_g^0.$$

На схеме в бланке ответов нарисуйте **по одной стрелке вверх на каждой из трёх нижних линий** t_{2g} и оставьте **обе верхние линии** e_g **пустыми**. Три стрелки вниз описывали бы эквивалентную противоположную ориентацию.

Имеются три неспаренных электрона с суммарным спином

$$S = 3 \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2}.$$

9.5

Три неспаренных электрона обуславливают парамагнитные свойства центров хрома(III). Поэтому в рамках рассматриваемой в задаче модели рубин притягивается в область более сильного магнитного поля вблизи магнита.

Поскольку магнит находится под рубином, магнитная сила направлена вниз. Выберите первый вариант:

Магнит притягивает рубин (рубин движется вниз).

Решение проверено по официальному решению.

Задача 10: Тяговые аккумуляторные батареи для автомобилей

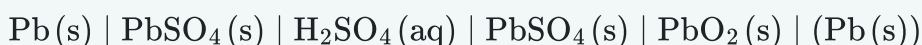
Вероятно, в ближайшие 50 лет электромобили с аккумуляторным питанием будут получать всё более широкое распространение из-за растущей обеспокоенности загрязнением окружающей среды автомобилями с двигателями внутреннего сгорания. Причина пока ещё скромного коммерческого успеха электромобилей заключается в том, что

эксплуатационные характеристики и стоимость аккумуляторных батарей должны обеспечивать показатели, сопоставимые с показателями автомобилей с традиционной силовой установкой.

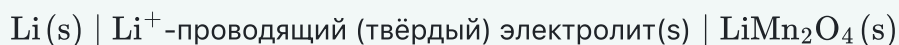
Свинцово-кислотные аккумуляторы широко используются в качестве переносных источников питания для автомобилей и электротяги. Свинцово-кислотный аккумулятор, допускающий эффективную перезарядку, имеет удельную энергию 45 Вт·ч/кг.

На современном этапе развития аккумуляторов для электромобилей наиболее перспективным долгосрочным решением является лёгкий перезаряжаемый литий-ионный аккумулятор. Такие аккумуляторы интенсивно исследуются во всём мире и также перспективны для накопления электроэнергии, получаемой от солнечных элементов. Их масса составляет 1/3 массы свинцово-кислотного аккумулятора. В качестве отрицательного электрода используется литий. Он обладает высокой удельной ёмкостью и высоким электродным потенциалом. Распространённым материалом положительного электрода является экологически безопасный оксид LiMn_2O_4 со структурой шпинели. Структура шпинели представляет собой каркас из оксид-ионов, образующих кубическую плотнейшую упаковку, стабилизированный ионами лития в тетраэдрических позициях и ионами марганца в октаэдрических позициях. В LiMn_2O_4 половина ионов марганца имеет степень окисления +3, а другая половина — степень окисления +4.

Свинцово-кислотный аккумулятор можно представить схемой:



Литиевый аккумулятор можно представить схемой:



При разряде образуется продукт внедрения $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Зарядка аккумулятора приводит к образованию Li(s) и LiMn_2O_4 .

10.1 Запишите электрохимические реакции на электродах свинцово-кислотного аккумулятора при разряде.

10.2 Запишите электрохимические реакции на электродах литий-ионного аккумулятора при разряде.

10.3 Укажите координационные числа ионов лития и ионов марганца в структуре шпинели LiMn_2O_4 .

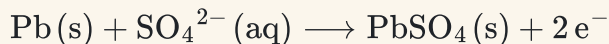
Типичному семейному автомобилю массой 1000 кг для преодоления 50 км требуется не менее 5 кВт·ч энергии, что соответствует расходу примерно 5.0 литров, или 3.78 кг, бензина. Объём бензобака этого обычного автомобиля составляет 50 л. Масса бака равна 10 кг. Расход топлива соответствует пробегу 10 km L^{-1} .

10.4 Рассчитайте увеличение массы автомобиля, если бензобак заменить эквивалентной по запасу энергии аккумуляторной батареей электромобиля на основе **(а)** свинцово-кислотного аккумулятора и **(б)** литиевого аккумулятора. Считайте, что во всех случаях КПД двигателя одинаков. Рассчитайте:

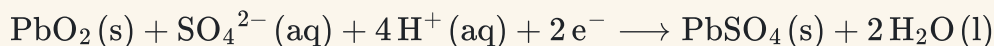
- (а) Увеличение массы автомобиля со свинцово-кислотной аккумуляторной батареей.
- (б) Увеличение массы автомобиля с литиевой аккумуляторной батареей.

Ответы

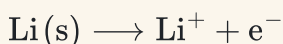
- **10.1** Отрицательный электрод (анод):



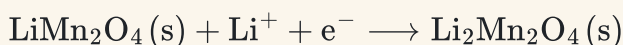
Положительный электрод (катод):



- **10.2** Отрицательный электрод (анод):



Положительный электрод (катод):



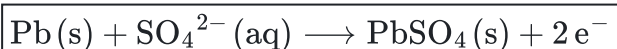
- **10.3** Ионы лития: **4**, тетраэдрическая координация. Ионы марганца: **6**, октаэдрическая координация.
- **10.4(a)** Номинальное минимальное увеличение массы: приблизительно 1.1×10^3 kg; расчёт даёт 1063.3 ... kg.
- **10.4(b)** Номинальное минимальное увеличение массы: приблизительно 3.2×10^2 kg; расчёт даёт 322.6 ... kg.

Решение

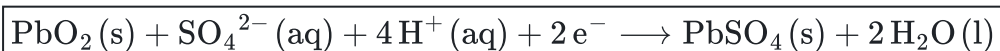
10.1 — Свинцово-кислотный аккумулятор

При разряде на отрицательном электроде происходит окисление, а на положительном — восстановление.

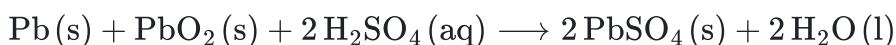
На отрицательном электроде металлический свинец окисляется из степени окисления 0 до +2. Он соединяется с сульфат-ионом с образованием твёрдого сульфата свинца(II):



На положительном электроде свинец в оксиде свинца(IV) восстанавливается из степени окисления +4 до +2, также образуя сульфат свинца(II). Баланс по кислороду достигается добавлением воды, а по водороду — ионов водорода:



В каждой полуреакции передаются два электрона. Сложение полуреакций даёт суммарную реакцию разряда, записанную с использованием серной кислоты:



Использованные здесь молекулы и ионы имеют следующие названия и записи SMILES:

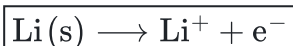
Частица	Название	SMILES
SO_4^{2-}	Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]

Частица	Название	SMILES
H ⁺	Ион водорода (протон)	[H ⁺]
H ₂ O	Вода	O
H ₂ SO ₄	Серная кислота	OS(=O)(=O)O

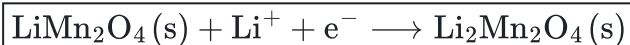
Обозначение иона водорода в водном растворе соответствует сольватированному протону. Металлические и кристаллические материалы электродов имеют протяжённые структуры, решётки которых не задаются молекулярными записями SMILES.

10.2 — Литиевый аккумулятор

На отрицательном электроде металлический литий окисляется до иона лития, отдавая один электрон:



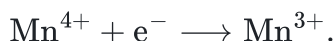
Ион лития проходит через твёрдый электролит. На положительном электроде внедрение иона лития и присоединение электрона превращают оксид лития-марганца в указанный продукт внедрения:



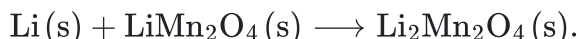
Чтобы установить, что именно восстанавливается, воспользуемся условием электронейтральности. Принимая степени окисления лития и кислорода равными соответственно +1 и −2, получаем сумму степеней окисления марганца:

$$\begin{aligned} \text{LiMn}_2\text{O}_4 : \quad 8 - 1 &= 7, \\ \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 : \quad 8 - 2 &= 6. \end{aligned}$$

Таким образом, исходная пара марганец(III)/марганец(IV) превращается в два центра марганца(III). На одну формульную единицу принимается один электрон, что формально записывается так:



Следовательно, суммарная реакция разряда имеет вид:



Ионы здесь — ион лития, Li⁺, [Li⁺]; ион марганца(III), Mn³⁺, [Mn³⁺]; ион марганца(IV), Mn⁴⁺, [Mn⁴⁺]. Ионы марганца занимают позиции в оксидной решётке; эти записи SMILES задают их формальные заряды, но не описывают саму решётку.

10.3 — Координационные числа

Координационное число — это число ближайших оксид-ионов, окружающих катион. Оксид-иону O^{2−} соответствует запись SMILES [O-2].

- Ионы лития занимают **тетраэдрические позиции**: каждый ион имеет четыре ближайших соседних оксид-иона в вершинах тетраэдра. Следовательно,

$$\text{CN}(\text{Li}^+) = 4.$$

- Ионы марганца занимают **октаэдрические позиции**: каждый ион имеет шесть ближайших соседних оксид-ионов в вершинах октаэдра. Следовательно,

$$\boxed{\text{CN}(\text{Mn}^{3+}) = \text{CN}(\text{Mn}^{4+}) = 6}.$$

Такая геометрия координационного окружения является свойством кристаллической структуры и не передаётся записями SMILES отдельных ионов.

10.4 — Увеличение массы автомобиля

Эквивалентная аккумуляторная батарея должна обеспечивать энергию, необходимую для преодоления расстояния, которое автомобиль проезжает с полным бензобаком:

$$R = (50 \text{ L})(10 \text{ km L}^{-1}) = 500 \text{ km}.$$

Используя указанный минимальный расход энергии, получаем

$$E_{\min} = \frac{5 \text{ kWh}}{50 \text{ km}}(500 \text{ km}) = 50 \text{ kWh} = 5.0 \times 10^4 \text{ Wh}.$$

Масса бензина в полном баке составляет

$$m_{\text{petrol}} = (50 \text{ L}) \left(\frac{3.78 \text{ kg}}{5.0 \text{ L}} \right) = 37.8 \text{ kg}.$$

При удалении бака вместе с топливом масса уменьшается на

$$m_{\text{removed}} = 10 + 37.8 = 47.8 \text{ kg}.$$

Следовательно,

$$\Delta m = m_{\text{battery}} - 47.8 \text{ kg}.$$

При допущении об одинаковом КПД дополнительная поправка на относительную эффективность не требуется. В расчёте используется указанный расход энергии; в условии не приведена зависимость, позволяющая скорректировать его при увеличении массы автомобиля.

10.4(a) — Свинцово-кислотный аккумулятор

При удельной энергии 45 Wh kg^{-1}

$$m_{\text{lead-acid}} = \frac{5.0 \times 10^4 \text{ Wh}}{45 \text{ Wh kg}^{-1}} = 1111.1 \dots \text{ kg}.$$

Поэтому

$$\boxed{\Delta m_{\text{lead-acid}} = 1111.1 \dots - 47.8 = 1063.3 \dots \text{ kg} \approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg}}.$$

10.4(b) — Литиевый аккумулятор

При одинаковом запасе энергии масса литиевого аккумулятора составляет треть массы свинцово-кислотного аккумулятора:

$$m_{\text{lithium}} = \frac{1111.1 \dots}{3} = 370.37 \dots \text{ kg}.$$

Поэтому

$$\boxed{\Delta m_{\text{lithium}} = 370.37 \dots - 47.8 = 322.57 \dots \text{ kg} \approx 3.2 \times 10^2 \text{ kg}}.$$

Это номинальные минимальные оценки, поскольку указанный расход энергии составляет «не менее» 5 кВт·ч на 50 км.

Решение проверено по официальному решению.