

IChO 2004

Теоретические задачи и решения · Киль, Германия · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2004/

Задача 1: Термодинамика

Для празднования своего 18th дня рождения в феврале Петер планирует превратить садовый домик своих родителей в бассейн с искусственным пляжем. Чтобы оценить затраты на нагрев воды и отопление домика, Петер получает данные о составе природного газа и его цене.

1.1 Напишите уравнения реакций полного сгорания основных компонентов природного газа — метана и этана, приведённых в таблице 1. Считайте, что в выбранных условиях азот инертен.

Рассчитайте энтальпию реакции, энтропию реакции и энергию Гиббса при стандартных условиях ($1.013 \cdot 10^5$ Pa, 25.0°C) для сгорания метана и этана по записанным выше уравнениям, считая, что все продукты газообразные.

Термодинамические свойства и состав природного газа приведены в таблице 1.

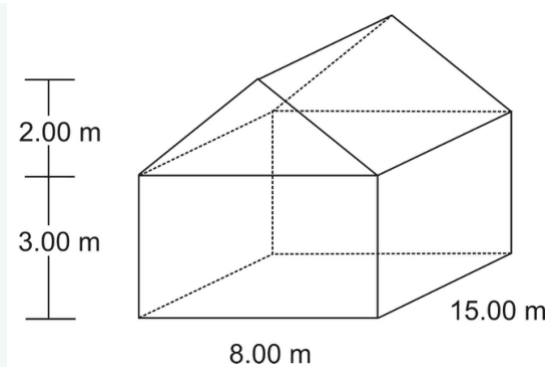
1.2 Плотность природного газа, указанная коммунальной компанией PUC, составляет 0.740 g dm^{-3} (1.013×10^5 Pa, 25.0°C).

a) Рассчитайте количества метана и этана (в молях) в 1.00 m^3 природного газа (природный газ, метан и этан не являются идеальными газами!).

b) Рассчитайте энергию сгорания, которая выделяется в виде теплоты при сжигании 1.00 m^3 природного газа при стандартных условиях, считая, что все продукты газообразные. (Если вы не нашли количество вещества в 1.2a), считайте, что 1.00 m^3 природного газа соответствует 40.00 mol природного газа.)

По данным PUC, энергия сгорания составляет 9.981 kWh на m^3 природного газа, если все продукты газообразные. Каково отклонение (в процентах) от значения, полученного вами в b)?

Бассейн внутри домика имеет ширину 3.00 m , длину 5.00 m и глубину 1.50 m (ниже уровня пола). Температура водопроводной воды составляет 8.00°C , а температура воздуха в домике (размеры указаны на рисунке ниже) — 10.0°C . Считайте плотность воды равной $\rho = 1.00 \text{ kg dm}^{-3}$, а воздух — идеальным газом.



1.3 Рассчитайте энергию (в МДж), необходимую для нагрева воды в бассейне до $22.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, и энергию, необходимую для нагрева первоначального количества воздуха ($21.0\text{ }\%$ O_2 , $79.0\text{ }\%$ N_2) до $30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении $1.013 \times 10^5\text{ Па}$.

В феврале температура наружного воздуха в Северной Германии составляет около $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поскольку бетонные стены и крыша домика относительно тонкие (20.0 см), будут происходить потери энергии. Эта энергия передаётся окружающей среде (потерями теплоты в воду и/или грунт следует пренебречь). Коэффициент теплопроводности стен и крыши равен $1.00\text{ W K}^{-1}\text{ м}^{-1}$.

1.4 Рассчитайте энергию (в МДж), необходимую для поддержания температуры внутри домика на уровне $30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ во время праздника (12 часов).

1.00 м^3 природного газа, поставляемого РУС, стоит 0.40 € , а 1.00 kWh электроэнергии стоит 0.137 € . Аренда оборудования для газового отопления обойдётся ему примерно в 150.00 € , тогда как аренда соответствующих электрических обогревателей будет стоить всего 100.00 € .

1.5 Какова общая энергия (в МДж), необходимая для «зимнего бассейна» Петера, рассчитанная в 1.3 и 1.4? Сколько природного газа ему потребуется, если КПД газового нагревателя составляет $90.0\text{ }\%$? Каковы затраты при использовании природного газа и электроэнергии? Используйте в расчётах значения, предоставленные РУС, и считайте КПД электрического нагревателя равным $100\text{ }\%$.

Таблица 1: Состав природного газа

Химическое вещество	Мольная доля x	$\Delta_f H^0\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}^{-1}$	$S^0\text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}^{-1}$	$C_p^0\text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}^{-1}$
$\text{CO}_2\text{ (g)}$	0.0024	-393.5	213.8	37.1
$\text{N}_2\text{ (g)}$	0.0134	0.0	191.6	29.1
$\text{CH}_4\text{ (g)}$	0.9732	-74.6	186.3	35.7
$\text{C}_2\text{H}_6\text{ (g)}$	0.0110	-84.0	229.2	52.5
$\text{H}_2\text{O (l)}$	–	-285.8	70.0	75.3
$\text{H}_2\text{O (g)}$	–	-241.8	188.8	33.6
$\text{O}_2\text{ (g)}$	–	0.0	205.2	29.4

Уравнение:

$$J = E \times (A \times \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \times \Delta T \times d^{-1}$$

J — поток энергии E вдоль градиента температуры (направление z в стене), отнесённый к площади A и времени Δt

d — толщина стены

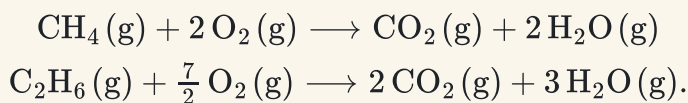
λ_{wall} — коэффициент теплопроводности

ΔT — разность температур внутри и снаружи домика

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1 Уравнения реакций сгорания с расставленными коэффициентами:



Термодинамические величины при 298.15 K на моль топлива:

Топливо	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Метан с	-802.5	-5.3	-800.9
Этан сс	-1428.4	+46.6	-1442.3

- 1.2(a) В 1.00 m^3 природного газа:

$$n(\text{CH}_4) = 43.9 \text{ mol}, \quad n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.496 \text{ mol}.$$

- 1.2(b) Выделяющаяся теплота составляет

$$Q = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}.$$

При использовании неокруглённых промежуточных значений значение PUC оказывается приблизительно **на 0.086% выше**, то есть примерно на 0.1%.

- 1.3

$$Q_{\text{water}} = 1.32 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad Q_{\text{air}} = 12.0 \text{ MJ}.$$

- 1.4

$$Q_{\text{loss}} = 1.56 \times 10^3 \text{ MJ}.$$

- 1.5 Общая потребность в теплоте и объём природного газа составляют

$$Q_{\text{total}} = 2.88 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad V_{\text{gas}} = 89.2 \text{ m}^3.$$

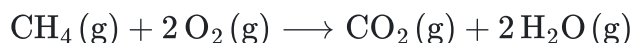
С учётом аренды оборудования расчётные затраты составляют **€185.68 для газа** и **€209.77 для электроэнергии**. Газовое отопление позволяет сэкономить приблизительно **€24.09**.

Решение

Во всём решении используются следующие вещества с соответствующими молекулярными обозначениями: метан $\text{C}(\text{CH}_4)$, этан $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$, кислород $\text{O}=\text{O}(\text{O}_2)$, диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}(\text{CO}_2)$, вода $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ и азот $\text{N}\equiv\text{N}(\text{N}_2)$. Записи SMILES не указывают агрегатное состояние; газообразная и жидкая вода различаются обозначениями фаз.

1.1 — Уравнения реакций сгорания и термодинамические величины

При полном сгорании атомы углерода переходят в диоксид углерода, а атомы водорода — в воду. Уравнивая число атомов углерода, затем водорода и кислорода, получаем



и



В соответствии с указанным допущением азот остаётся неизменным. Каждое уравнение записано для одного моля топлива.

Для каждой из двух реакций

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^\circ &= \sum_{\text{products}} \nu_i \Delta_{\text{f}}H_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i \Delta_{\text{f}}H_i^\circ, \\ \Delta_{\text{r}}S^\circ &= \sum_{\text{products}} \nu_i S_i^\circ - \sum_{\text{reactants}} \nu_i S_i^\circ,\end{aligned}$$

а при $T = 25.0 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ = \Delta_{\text{r}}H^\circ - T\Delta_{\text{r}}S^\circ.$$

Для **метана**, используя данные для газообразной воды, получаем

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.6 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.5 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}S^\circ &= [213.8 + 2(188.8)] - [186.3 + 2(205.2)] \\ &= \boxed{-5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}G^\circ &= -802.5 - (298.15)(-5.3 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-800.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Для **этана**

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^\circ &= [2(-393.5) + 3(-241.8)] - [-84.0 + \frac{7}{2}(0)] \\ &= \boxed{-1428.4 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}S^\circ &= [2(213.8) + 3(188.8)] - [229.2 + \frac{7}{2}(205.2)] \\ &= \boxed{+46.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}G^\circ &= -1428.4 - (298.15)(46.6 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-1442.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.2(a) — Количества метана и этана

Указанная плотность позволяет непосредственно найти массу:

$$m = \rho V = (0.740 \text{ g dm}^{-3})(1000 \text{ dm}^3) = 740 \text{ g}.$$

Используем общепринятые значения молярных масс

$$\begin{aligned} M(\text{CO}_2) &= 44.01 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{N}_2) &= 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{CH}_4) &= 16.04 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{C}_2\text{H}_6) &= 30.07 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Средняя молярная масса представляет собой среднее значение, взвешенное по мольным долям, с учётом негорючих компонентов:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \sum_i x_i M_i \\ &= 0.0024(44.01) + 0.0134(28.02) + 0.9732(16.04) + 0.0110(30.07) \\ &= 16.42199 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$n_{\text{total}} = \frac{740}{16.42199} = 45.0615 \text{ mol}.$$

Количества отдельных веществ равны

$$\begin{aligned} n(\text{CH}_4) &= x_{\text{CH}_4} n_{\text{total}} = 0.9732(45.0615) = 43.8539 \text{ mol} \approx \boxed{43.9 \text{ mol}}, \\ n(\text{C}_2\text{H}_6) &= x_{\text{C}_2\text{H}_6} n_{\text{total}} = 0.0110(45.0615) = 0.495677 \text{ mol} \approx \boxed{0.496 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

Эти соотношения между массой и мольными долями не требуют, чтобы газ был идеальным.

1.2(b) — Теплота сгорания и сравнение с данными PUC

При постоянном давлении выделяющаяся теплота равна энтальпии сгорания, взятой с противоположным знаком. Вклад в теплоту сгорания вносят только метан и этан:

$$\begin{aligned} Q_{\text{released}} &= -[n(\text{CH}_4)\Delta_r H_{\text{CH}_4}^\circ + n(\text{C}_2\text{H}_6)\Delta_r H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ] \\ &= (43.8539)(802.5) + (0.495677)(1428.4) \\ &= 35900.8 \text{ kJ} \\ &= 35.9008 \text{ MJ}. \end{aligned}$$

Поскольку $1 \text{ kWh} = 3.600 \text{ MJ}$,

$$Q_{\text{released}} = \frac{35.9008}{3.600} = 9.97243 \text{ kWh}.$$

Таким образом, с тремя значащими цифрами

$$\boxed{Q_{\text{released}} = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}}.$$

Принимая, как требуется в условии, рассчитанное значение за основу сравнения, получаем

$$\begin{aligned} \text{отклонение} &= \frac{Q_{\text{PUC}} - Q_{\text{calculated}}}{Q_{\text{calculated}}} \times 100\% \\ &= \frac{9.981 - 9.97243}{9.97243} \times 100\% \\ &= \boxed{0.0859\%}. \end{aligned}$$

Следовательно, значение PUC приблизительно на 0.09% выше; эта очень малая разница составляет около 0.1% .

1.3 — Нагрев воды и первоначального количества воздуха

Приведённые теплоёмкости считаем постоянными в рассматриваемых интервалах температур.

Для **воды в бассейне**

$$V_{\text{water}} = (3.00)(5.00)(1.50) = 22.5 \text{ m}^3 = 2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3.$$

Её масса равна

$$m_{\text{water}} = (1.00 \text{ kg dm}^{-3})(2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3) = 2.25 \times 10^4 \text{ kg}.$$

Используя $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n_{\text{water}} = \frac{2.25 \times 10^7 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 1.24861 \times 10^6 \text{ mol}.$$

Повышение температуры составляет

$$\Delta T_{\text{water}} = 22.0 - 8.00 = 14.0 \text{ K}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} Q_{\text{water}} &= n_{\text{water}} C_{p,\text{water}} \Delta T_{\text{water}} \\ &= (1.24861 \times 10^6)(75.3)(14.0) \text{ J} \\ &= 1316.29 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.32 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Для расчёта нагрева **воздуха** учитываем, что здание состоит из прямоугольного параллелепипеда и расположенной над ним треугольной призмы. Его объём равен

$$\begin{aligned} V_{\text{air}} &= (8.00)(15.00)(3.00) + \frac{1}{2}(8.00)(2.00)(15.00) \\ &= 360 + 120 \\ &= 480 \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Бассейн находится ниже уровня пола, поэтому его объём не вычитается.

При начальной температуре $T_i = 283.15 \text{ K}$ уравнение состояния идеального газа при $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ даёт

$$n_{\text{air}} = \frac{pV}{RT_i} = \frac{(1.013 \times 10^5)(480)}{(8.314)(283.15)} = 2.06549 \times 10^4 \text{ mol}.$$

Молярная теплоёмкость смеси равна

$$\begin{aligned} C_{p,\text{air}} &= 0.210 C_p(\text{O}_2) + 0.790 C_p(\text{N}_2) \\ &= 0.210(29.4) + 0.790(29.1) \\ &= 29.163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

В условии указан нагрев первоначального количества воздуха при постоянном давлении, поэтому используется C_p :

$$\begin{aligned} Q_{\text{air}} &= n_{\text{air}} C_{p,\text{air}} (30.0 - 10.0) \\ &= (2.06549 \times 10^4)(29.163)(20.0) \text{ J} \\ &= 12.0472 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{12.0 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

1.4 — Потери теплоты во время праздника

Теплота проходит через четыре стены, включая два треугольных фронтона, и два ската крыши.

Площадь прямоугольных участков стен равна

$$A_{\text{rectangular}} = 2(15.00)(3.00) + 2(8.00)(3.00) = 138.0 \text{ m}^2.$$

Суммарная площадь треугольных фронтонов равна

$$A_{\text{gables}} = 2 \left[\frac{1}{2} (8.00)(2.00) \right] = 16.0 \text{ m}^2.$$

Расстояние по скату от карниза до конька равно

$$s = \sqrt{(8.00/2)^2 + (2.00)^2} = \sqrt{20.00} = 4.47214 \text{ m}.$$

Таким образом, площадь крыши равна

$$A_{\text{roof}} = 2(15.00)(4.47214) = 134.164 \text{ m}^2.$$

Общая площадь, через которую теплота передаётся наружу, равна

$$A = 138.0 + 16.0 + 134.164 = 288.164 \text{ m}^2.$$

Разность температур, толщина и продолжительность составляют

$$\Delta T = 30.0 - 5 = 25 \text{ K}, \quad d = 0.200 \text{ m}, \quad \Delta t = 12(3600) = 43200 \text{ s}.$$

Преобразуя приведённое уравнение теплового потока, получаем

$$Q_{\text{loss}} = \frac{\lambda A \Delta T \Delta t}{d}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} Q_{\text{loss}} &= \frac{(1.00)(288.164)(25)(43200)}{0.200} \text{ J} \\ &= 1.556086 \times 10^9 \text{ J} \\ &= 1556.09 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.56 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Именно такое количество теплоты необходимо подводить во время праздника для поддержания температуры внутри помещения.

1.5 — Общая энергия, расход газа и затраты

Складывая результаты без преждевременного округления, получаем

$$\begin{aligned} Q_{\text{total}} &= Q_{\text{water}} + Q_{\text{air}} + Q_{\text{loss}} \\ &= 1316.287 + 12.047 + 1556.086 \\ &= 2884.42 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{2.88 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Для **газового отопления** используем указанную PUC теплоту сгорания единицы объёма газа:

$$q_{\text{gas}} = 9.981 \text{ kWh m}^{-3} = 35.9316 \text{ MJ m}^{-3}.$$

При КПД 90.0% каждый кубический метр обеспечивает

$$q_{\text{useful}} = 0.900(35.9316) = 32.33844 \text{ MJ m}^{-3}.$$

Следовательно,

$$V_{\text{gas}} = \frac{2884.42}{32.33844} = 89.1948 \text{ m}^3 \approx \boxed{89.2 \text{ m}^3}.$$

Стоимость топлива составляет

$$C_{\text{gas,fuel}} = (89.1948 \text{ m}^3)(0.40 \text{ € m}^{-3}) = 35.68 \text{ €}.$$

С учётом аренды оборудования

$$\boxed{C_{\text{gas,total}} \approx 35.68 + 150.00 = 185.68 \text{ €}}.$$

Для **электрического отопления** КПД 100% означает, что необходимая электрическая энергия составляет

$$E_{\text{electricity}} = \frac{2884.42}{3.600} = 801.228 \text{ kWh}.$$

Стоимость электроэнергии составляет

$$C_{\text{electricity,energy}} = (801.228)(0.137) = 109.77 \text{ €}.$$

С учётом аренды оборудования

$$\boxed{C_{\text{electricity,total}} \approx 109.77 + 100.00 = 209.77 \text{ €}}.$$

Расчётная экономия при выборе газа составляет

$$\boxed{209.77 - 185.68 = 24.09 \text{ €}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Кинетика на поверхности катализаторов

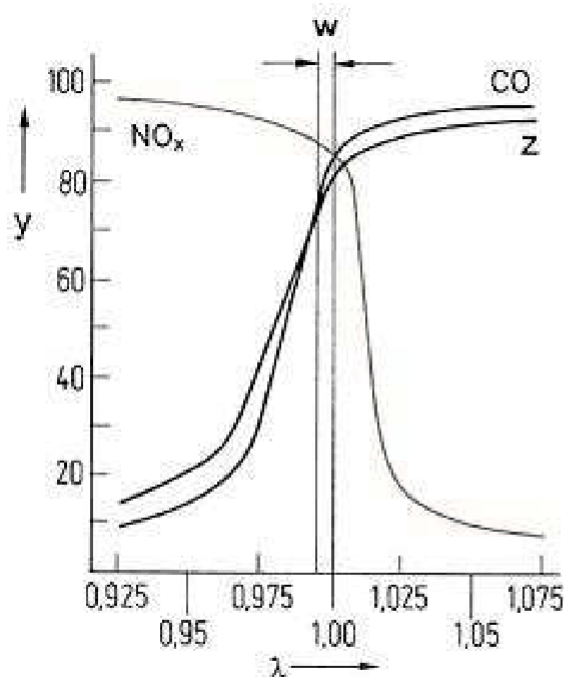
Помимо других соединений, выхлопные газы двигателя Отто содержат основные загрязняющие вещества: монооксид углерода, монооксид азота и несгоревшие углеводороды, например октан. Для сведения их содержания к минимуму их превращают в диоксид углерода, азот и воду в трёхкомпонентном каталитическом нейтрализаторе с системой регулирования.

2.1 Дополните уравнения химических реакций основных загрязняющих веществ в каталитическом нейтрализаторе.

Для оптимального удаления основных загрязняющих веществ из выхлопных газов двигателя Отто значение λ определяют с помощью электрохимического элемента, так называемого лямбда-зонда. Он расположен в потоке выхлопных газов между двигателем и трёхкомпонентным каталитическим нейтрализатором.

Значение лямбда определяется как

$$\lambda = \frac{\text{количество воздуха на входе}}{\text{количество воздуха, необходимое для полного сгорания}}.$$



w: λ -window

y: conversion efficiency (%)

z: Hydrocarbons

2.2 Ответьте на вопросы в листе ответов, касающиеся λ -зонда.

Адсорбцию молекул газа на твёрдой поверхности можно описать в рамках простой модели с помощью изотермы Ленгмюра:

$$\theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p}$$

где θ — доля поверхностных центров, занятых молекулами газа, p — давление газа, а K — константа.

Адсорбцию газа при 25 °C можно описать с помощью изотермы Ленгмюра с $K = 0.85 \text{ kPa}^{-1}$.

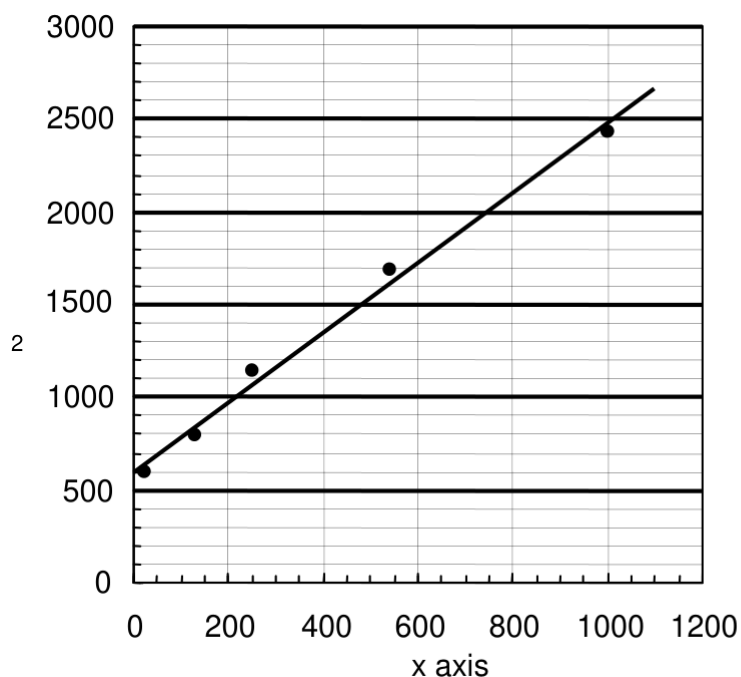
2.3 а) Определите степень заполнения поверхности θ при давлении 0.65 кПа.

б) Определите давление p , при котором занято 15 % поверхности.

в) Скорость r разложения молекул газа на твёрдой поверхности зависит от степени заполнения поверхности θ (обратной реакцией пренебрегают): $r = k\theta$

Укажите порядок реакции разложения при низких и высоких давлениях газа, предполагая применимость приведённой выше изотермы Ленгмюра (продуктами следует пренебречь).

г) Данные об адсорбции другого газа на поверхности металла (при 25 °C)



x axis: $p \cdot (\text{Pa})^{-1}$

y axis: $p \cdot V_a^{-1} \cdot (\text{Pa cm}^{-3})^{-1}$

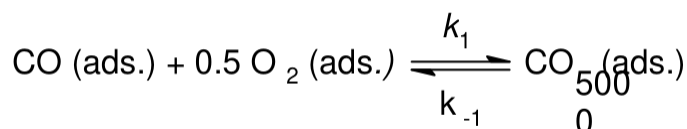
V_a is the gas volume that has been adsorbed.

Если изотерма Ленгмюра применима, определите объём газа $V_{a,\text{max}}$, необходимый для полного заполнения поверхности металла, и произведение $KV_{a,\text{max}}$.

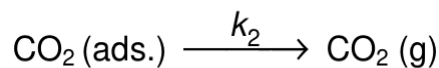
Указание: положите $\theta = V_a/V_{a,\text{max}}$.

Предположите, что каталитическое окисление CO на поверхности Pd с равноценными поверхностными центрами протекает следующим образом:

На первой стадии адсорбированные CO и O₂ образуют адсорбированный CO₂ в условиях быстро устанавливающегося равновесия,



Затем на медленной второй стадии CO₂ десорбируется с поверхности:



2.4 Выведите формулу для скорости образования CO₂ (g) как функции парциальных давлений компонентов реакции.

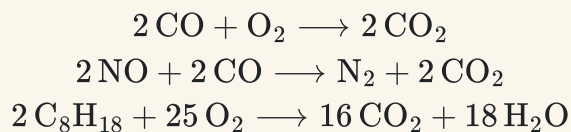
Указание: используйте изотерму Ленгмюра с соответствующим числом газовых компонентов

$$\theta_i = \frac{K_i \times p_i}{1 + \sum_j K_j \times p_j} \quad j: \text{учитываемые газовые компоненты}$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 2.1



- **2.2** Одновременное удаление трёх загрязняющих веществ требует работы в узком λ -интервале вблизи $\lambda = 1$, на диаграмме — с небольшим смещением в сторону обогащённой смеси.

$\lambda < 1$: обогащённая топливом смесь, недостаток воздуха.

$\lambda > 1$: обеднённая топливом смесь, избыток воздуха.

Зонд создаёт зависящее от содержания кислорода напряжение, которое используется для регулирования соотношения воздуха и топлива. Отдельные утверждения из листа ответов недоступны.

- **2.3(a)** $\theta \approx 0.36$, или степень заполнения приблизительно 36% .
- **2.3(b)** $p \approx 0.21 \text{ kPa}$.
- **2.3(c)** Первый порядок при низком давлении, $Kp \ll 1$; нулевой порядок при высоком давлении, $Kp \gg 1$.
- **2.3(d)** По прямой, изображённой на графике:

$$V_{a,\max} \approx 0.53 \text{ cm}^3, \quad KV_{a,\max} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}.$$

• 2.4

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}$$

При конкурентной адсорбции только исходных реагентов

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}.$$

Если газообразный диоксид углерода также учитывается как конкурирующий адсорбат, используйте

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}.$$

Это различие обсуждается ниже.

Решение

В решении используются следующие молекулы и ионы:

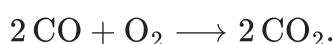
Название	Формула	SMILES
Монооксид углерода	CO	[C-]#[O+]
Монооксид азота, или оксид азота(II)	NO	[N]=O
Октан, представленный <i>n</i> -октаном	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
Диоксид углерода	CO ₂	O=C=O

Название	Формула	SMILES
Молекулярный азот	N ₂	N#N
Вода	H ₂ O	O
Молекулярный кислород	O ₂	O=O
Оксид-ион	O ²⁻	[O-2]

Все изомеры октана имеют одинаковую стехиометрию сгорания. Эти записи SMILES описывают молекулярные структуры; они не задают геометрию адсорбции на палладии. Общепринятая запись SMILES для молекулярного кислорода также не задаёт его триплетное основное электронное состояние.

2.1 — Реакции в каталитическом нейтрализаторе

Монооксид углерода окисляется до диоксида углерода:



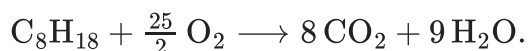
Степень окисления углерода изменяется от +2 до +4.

Монооксид азота восстанавливается до азота, при этом монооксид углерода служит источником восстановительных эквивалентов:

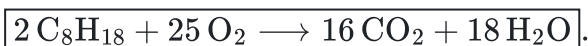


Степень окисления каждого атома азота изменяется от +2 до 0, при этом он принимает два электрона. Степень окисления каждого атома углерода изменяется от +2 до +4, при этом он отдаёт два электрона. Таким образом, необходимое молярное соотношение монооксида азота и монооксида углерода составляет 1 : 1.

При полном окислении одной молекулы октана образуются восемь молекул диоксида углерода и девять молекул воды:



Продукты содержат $16 + 9 = 25$ атомов кислорода. Умножение на два даёт целочисленные коэффициенты:



2.2 — Лямбда-зонд и рабочий интервал

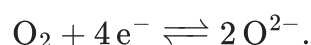
Из определения λ непосредственно следует:

Условие	Топливоздушная смесь	Влияние на превращение загрязняющих веществ
$\lambda < 1$	Обогащённая топливом; воздуха меньше, чем требуется для полного сгорания	Создаются благоприятные условия для восстановления монооксида азота, но окисление монооксида углерода и углеводородов ограничено наличием кислорода.
$\lambda \approx 1$	Приблизительно стехиометрическая	В узком интервале возможно эффективное одновременное протекание окисления и восстановления.
$\lambda > 1$	Обеднённая топливом; избыток воздуха	Создаются благоприятные условия для окисления монооксида углерода и углеводородов, тогда как

Условие	Топливоздушная смесь	Влияние на превращение загрязняющих веществ
		восстановление монооксида азота становится неэффективным.

На диаграмме рабочий интервал представляет собой узкую полосу между двумя отмеченными вертикальными линиями непосредственно ниже и приблизительно при $\lambda = 1$. Нисходящая кривая соответствует оксидам азота; две восходящие кривые соответствуют монооксиду углерода и углеводородам.

Обычный лямбда-зонд с проводимостью по ионам кислорода представляет собой электрохимический кислородный концентрационный элемент. Его электродное равновесие имеет вид



Оксид-ионы перемещаются через твёрдый электролит, а электроны — по внешней цепи.

При наличии эталонного воздуха с одной стороны и выхлопных газов с другой идеальное напряжение элемента, если электрод сравнения принят за положительный, равно

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{reference}}}{p_{\text{O}_2, \text{exhaust}}} \right).$$

Здесь T — рабочая температура зонда.

Выхлопные газы при обогащённой смеси имеют очень низкое парциальное давление кислорода и дают относительно высокое напряжение. Выхлопные газы при обеднённой смеси имеют более высокое парциальное давление кислорода и дают более низкое напряжение. Этот сигнал позволяет блоку управления двигателем регулировать подачу топлива и поддерживать λ в пределах рабочего интервала.

2.3(a) — Степень заполнения поверхности

Используя

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

получаем безразмерное произведение

$$Kp = (0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.65 \text{ kPa}) = 0.5525.$$

Следовательно,

$$\theta = \frac{0.5525}{1.5525} = 0.35588.$$

С точностью до двух значащих цифр

$$\theta = 0.36, \quad \text{степень заполнения} = 36\%.$$

2.3(b) — Давление при степени заполнения 15%

Преобразуя уравнение Ленгмюра,

$$\begin{aligned} \theta(1 + Kp) &= Kp, \\ \theta &= Kp(1 - \theta), \end{aligned}$$

получаем

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}.$$

При $\theta = 0.15$

$$p = \frac{0.15}{(0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.85)} = 0.20761 \text{ kPa}.$$

Таким образом,

$$\boxed{p = 0.21 \text{ kPa}}.$$

2.3(c) — Предельные порядки реакции

Подстановка изотермы Ленгмюра в $r = k\theta$ даёт

$$r = \frac{kKp}{1 + Kp}.$$

При низком давлении, $Kp \ll 1$:

$$r \approx kKp.$$

Скорость пропорциональна давлению, поэтому реакция имеет **первый порядок**.

При высоком давлении, $Kp \gg 1$:

$$r \approx k.$$

Поверхность почти полностью заполнена. Повышение давления практически не приводит к дальнейшему увеличению степени заполнения или скорости, поэтому реакция имеет **нулевой порядок**.

Непрерывный переход можно выразить через кажущийся порядок:

$$n = \frac{d \ln r}{d \ln p} = \frac{1}{1 + Kp}.$$

2.3(d) — Максимальный объём адсорбированного газа

С учётом заданного соотношения

$$\theta = \frac{V_a}{V_{a,\max}},$$

уравнение Ленгмюра принимает вид

$$V_a = V_{a,\max} \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Преобразование даёт линейную форму

$$\boxed{\frac{p}{V_a} = \frac{1}{KV_{a,\max}} + \frac{p}{V_{a,\max}}}.$$

Таким образом, график зависимости p/V_a от p имеет

$$\text{угловой коэффициент } m = \frac{1}{V_{a,\max}}, \quad \text{отрезок на оси ординат } b = \frac{1}{KV_{a,\max}}.$$

По оси абсцисс графика отложено давление в паскалях, а по оси ординат — p/V_a в Pa cm^{-3} .

Приблизительное считывание значений с проведённой прямой даёт

$$b \approx 600 \text{ Pa cm}^{-3},$$

а по её ординате вблизи $p = 1000 \text{ Pa}$ получаем

$$m \approx \frac{(2500 - 600) \text{ Pa cm}^{-3}}{1000 \text{ Pa}} = 1.9 \text{ cm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$V_{a,\max} = \frac{1}{m} \approx \frac{1}{1.9 \text{ cm}^{-3}} = \boxed{0.53 \text{ cm}^3},$$

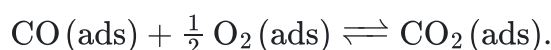
и

$$KV_{a,\max} = \frac{1}{b} \approx \frac{1}{600 \text{ Pa cm}^{-3}} = \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}}.$$

Это графические оценки для второго газа.

2.4 — Скорость образования диоксида углерода

Заданное поверхностное равновесие имеет вид



Применяя закон действующих масс к этому равновесию, получаем скорости прямой и обратной реакций:

$$v_1 = k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad v_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{CO}_2}.$$

Поскольку эта стадия протекает быстро по сравнению с десорбцией,

$$k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2} \approx k_{-1} \theta_{\text{CO}_2},$$

откуда

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Медленная стадия имеет вид



поэтому при том же способе выражения скорости через степень заполнения поверхности, что и в 2.3(c),

$$r = k_2 \theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Обозначим общий знаменатель в выражениях для конкурентной адсорбции как

$$D = 1 + \sum_j K_j p_j.$$

Тогда из заданной изотермы следует

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{D}, \quad \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{D}.$$

Подстановка даёт

$$\boxed{r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}}.$$

Показатель степени знаменателя равен $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$.

В приближении конкурентной адсорбции Ленгмюра, учитывающем только исходные реагенты,

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{3/2}}.$$

Если указание «учитываемые газовые компоненты» включает конкурентную адсорбцию газообразного диоксида углерода, то формальное выражение для трёх компонентов принимает вид

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^{3/2}}.$$

Приравнивание вклада адсорбции продукта к нулю возвращает выражение, учитывающее только исходные реагенты.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Соединения одновалентных щёлочноземельных металлов?

В прошлом появлялось несколько сообщений о соединениях одновалентного кальция. До недавнего времени природа этих «соединений» была неизвестна, однако они по-прежнему представляют большой интерес для специалистов по химии твёрдого тела.

Предпринимались попытки восстановить CaCl_2 до CaCl с помощью

(а) кальция (b) водорода (c) углерода

3.1 Напишите соответствующие уравнения реакций, которые потенциально могли бы привести к образованию CaCl .

После попытки восстановить CaCl_2 стехиометрическим количеством Ca при молярном соотношении 1 : 1 получают неоднородное серое вещество. При более тщательном рассмотрении под микроскопом обнаруживаются серебристые металлические частицы и бесцветные кристаллы.

3.2 Какими веществами являются металлические частицы и бесцветные кристаллы?

При попытке восстановить CaCl_2 водородом как простым веществом образуется белый продукт. Элементный анализ показывает, что образец содержит 52.36 % (по массе) кальция и 46.32 масс. % хлора.

3.3 Определите простейшую формулу образовавшегося соединения.

При попытке восстановить CaCl_2 углеродом как простым веществом образуется красный кристаллический продукт. Молярное соотношение Ca и Cl , определённое методом элементного анализа, составляет $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$. При гидролизе красного кристаллического вещества выделяется тот же газ, что и при гидролизе Mg_2C_3 .

3.4 а) Изобразите два ациклических структурных изомера газа, образующегося при гидролизе.

б) Какое соединение образуется при реакции CaCl_2 с углеродом?

(При условии, что одновалентного кальция не существует.)

Поскольку ни одна из этих попыток не приводит к образованию CaCl , необходимо подробнее рассмотреть гипотетическую структуру CaCl . Можно предположить, что CaCl , вероятно, кристаллизуется в одной из простых кристаллических структур.

Именно отношение радиусов катиона $r(\text{M}^{m+})$ и аниона $r(\text{X}^{x-})$ в солях часто определяет кристаллическую структуру конкретного соединения, как показано для соединений MX в приведённой ниже таблице.

Координационное число М	Окружение из X	Отношение радиусов $r_{\text{M}}/r_{\text{X}}$	Структурный тип	Оценка $\Delta_{\text{L}}H^0$ для CaCl
3	Треугольное	0.155 – 0.225	BN	$-663.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
4	Тетраэдрическое	0.225 – 0.414	ZnS	$-704.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
6	Октаэдрическое	0.414 – 0.732	NaCl	$-751.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
8	Кубическое	0.732 – 1.000	CsCl	$-758.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{L}}H^0(\text{CaCl})$ определяется для реакции $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}(\text{s})$

3.5 а) Какой структурный тип наиболее вероятен для CaCl ?

$[r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm (оценка)}, r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}]$

Для определения того, является ли CaCl термодинамически устойчивым, важна не только энергия кристаллической решётки $\Delta_{\text{L}}H^0$ для CaCl . Чтобы установить, устойчиво ли это соединение к разложению на простые вещества, необходимо знать стандартную энтальпию образования $\Delta_{\text{f}}H^0$ соединения CaCl .

б) Рассчитайте значение $\Delta_{\text{f}}H^0(\text{CaCl})$ с помощью цикла Борна — Габера.

теплота плавления	$\Delta_{\text{fusion}}H^0(\text{Ca})$		9.3 kJ mol^{-1}
энтальпия ионизации	$\Delta_{1. \text{IE}}H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+$	$589.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
энтальпия ионизации	$\Delta_{2. \text{IE}}H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$	$1145.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
теплота испарения	$\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{Ca})$		$150.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
энергия диссоциации	$\Delta_{\text{diss}}H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{ Cl}$	$240.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
энтальпия образования	$\Delta_{\text{f}}H^0(\text{CaCl}_2)$		$-796.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
сродство к электрону	$\Delta_{\text{EA}}H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	$-349.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Чтобы определить, является ли CaCl термодинамически устойчивым к диспропорционированию на Ca и CaCl_2 , необходимо рассчитать стандартную энтальпию этого процесса. (Изменение энтропии ΔS в данном случае очень мало, поэтому его влиянием можно пренебречь.)

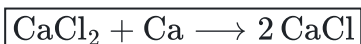
3.6 Происходит ли диспропорционирование CaCl с термодинамической точки зрения? Обоснуйте свой вывод расчётом!

Ответы

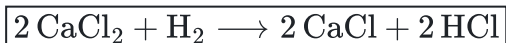
- **3.1 (a)** $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} \longrightarrow 2 \text{CaCl}$.
- **3.1 (b)** $2 \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CaCl} + 2 \text{HCl}$.
- **3.1 (c)** $4 \text{CaCl}_2 + \text{C} \longrightarrow 4 \text{CaCl} + \text{CCl}_4$.
- **3.2** Металлические частицы: кальций, Ca. Бесцветные кристаллы: хлорид кальция, CaCl_2 .
- **3.3** Гидрид-хлорид кальция, CaHCl , содержащий двухвалентный кальций.
- **3.4 (a)** Пропин, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, SMILES $\text{CC}\equiv\text{C}$; и пропadiен (аллен), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, SMILES $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.
- **3.4 (b)** Карбид-хлорид кальция, $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2$.
- **3.5 (a)** Структура NaCl (каменной соли) с координационным числом 6 и октаэдрической координацией.
- **3.5 (b)** $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) = -231.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **3.6** Да. Для $2 \text{CaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{s})$, $\Delta_r H^\circ = -332.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. При указанном пренебрежимо малом энтропийном вкладе диспропорционирование термодинамически выгодно.

Решение

Приведённые ниже записи SMILES описывают отдельные молекулы или формальные составляющие ионы. Они не задают протяжённые кристаллические решётки твёрдых веществ.

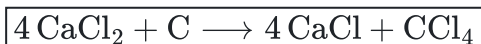
3.1 — Гипотетические реакции образования хлорида кальция(I)**(a) Кальций**

Кальций в степени окисления $+II$ принимает один электрон, а кальций в виде простого вещества отдаёт один электрон. Таким образом, оба превратились бы в кальций(I).

(b) Водород

Два атома водорода изменяют степень окисления с 0 до $+I$, отдавая два электрона, необходимые для восстановления двух атомов кальция из $+II$ до $+I$.

Молекулярные вещества здесь — водород, SMILES $[\text{H}][\text{H}]$, и хлороводород, SMILES $[\text{H}]\text{Cl}$.

(c) Углерод

Углерод изменяет степень окисления с 0 до $+IV$, отдавая четыре электрона для восстановления четырёх атомов кальция из $+II$ до $+I$. Тетрахлорметан имеет запись SMILES $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Эти уравнения отражают предполагаемое образование CaCl ; они не доказывают, что оно действительно происходит.

3.2 — Идентификация двух фаз

Серебристые частицы — это **металлический кальций**, Ca , а бесцветные кристаллы — **хлорид кальция**, CaCl_2 .

Смесь, содержащая по одному молю каждого из этих веществ, содержит два моля атомов кальция и два моля атомов хлора. Поэтому общее атомное соотношение в ней равно 1 : 1, хотя она состоит из отдельных фаз простого вещества кальция и хлорида кальция. Само по себе это соотношение в образце в целом не доказывает существования однородного соединения CaCl .

Хлорид кальция содержит ионы кальция(II), Ca^{2+} , SMILES $[\text{Ca}+2]$, и хлорид-ионы, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$.

3.3 — Простейшая формула белого продукта

Массовую долю, не приходящуюся на кальций и хлор, относим к водороду:

$$w(\text{H}) = 100.00 - 52.36 - 46.32 = 1.32\%.$$

Используя стандартные приближённые значения молярных масс атомов, $M(\text{Ca}) = 40.08$, $M(\text{Cl}) = 35.45$ и $M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$, получаем, что образец массой 100.00 g содержит:

Элемент	Масса	Количество вещества
Кальций	52.36 g	$52.36/40.08 = 1.306 \text{ mol}$
Хлор	46.32 g	$46.32/35.45 = 1.307 \text{ mol}$
Водород	1.32 g	$1.32/1.008 = 1.31 \text{ mol}$

Следовательно,

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H}) \approx 1 : 1 : 1,$$

и простейшая формула имеет вид

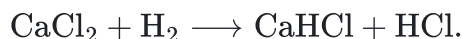


Это **гидрид-хлорид кальция**. В его состав входят ионы кальция(II), хлорид-ионы и гидрид-ионы, H^- , SMILES $[\text{H}-]$. Их заряды компенсируются следующим образом:

$$(+2) + (-1) + (-1) = 0.$$

Формальная ионная запись SMILES для этого состава — $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{H}-] \cdot [\text{Cl}-]$.

Соответствующее уравнение реакции с расставленными коэффициентами:

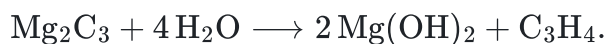


Водород образует как гидрид, так и хлороводород; кальций сохраняет степень окисления $+II$.

3.4 (а) — Два ациклических продукта гидролиза

В карбиде магния, Mg_2C_3 , два иона магния(II) требуют наличия карбидной группы из трёх атомов углерода с суммарным зарядом 4—. Формально это **триуглеродный ион(4-)**, C_3^{4-} ; одна из записей SMILES, соответствующих структуре Льюиса, — $[\text{C}-2]=\text{C}=[\text{C}-2]$. Это представление задаёт формальное распределение связей и зарядов, а не координацию в твёрдом веществе.

При гидролизе к этой группе присоединяются четыре атома водорода:



Здесь вода имеет запись SMILES `o`; магний(II), Mg^{2+} , — SMILES `[Mg+2]`; а гидроксид-ион, OH^- , — SMILES `[OH-]`.

Следовательно, углеводород имеет молекулярную формулу C_3H_4 . Его степень ненасыщенности равна

$$\frac{2(3) + 2 - 4}{2} = 2.$$

Для ациклической молекулы с тремя атомами углерода возможны два варианта: одна тройная связь или две кумулированные двойные связи:

Название	Структура	SMILES
Пропин	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	<code>CC#C</code>
Пропадиен (аллен)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	<code>C=C=C</code>

Фрагмент пропина, содержащий тройную связь, линейен. В пропадиене скелет из трёх атомов углерода линейен, а две концевые группы CH_2 лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях; сама по себе запись SMILES не отображает эту геометрию.

3.4 (b) — Формула красного кристаллического соединения

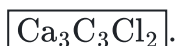
Измеренное соотношение кальция и хлора составляет

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

Три иона кальция(II) и два хлорид-иона имеют суммарный заряд

$$3(+2) + 2(-1) = +4.$$

Результат гидролиза позволяет установить, что оставшийся анион представляет собой группу C_3^{4-} . Одна такая группа в точности компенсирует этот заряд, что даёт



Таким образом, продукт представляет собой **карбид-хлорид кальция(II)** с формальным ионным составом



Уравнение его гидролиза с расставленными коэффициентами можно записать в виде



Это объясняет как соотношение элементов, так и выделение углеводорода с тремя атомами углерода.

3.5 (a) — Предполагаемая кристаллическая структура

Используя приведённые радиусы, получаем

$$\frac{r(\text{Ca}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{120 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0.719.$$

Это значение лежит в указанном в таблице интервале

$$0.414 \leq \frac{r_M}{r_X} \leq 0.732.$$

Следовательно, предполагается **структура NaCl, или каменной соли**. Каждый ион кальция(II) октаэдрически окружён шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион имеет шесть ближайших соседей — ионов кальция(II).

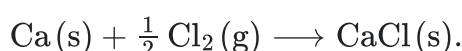
Кальций(II), Ca^{2+} , имеет запись SMILES $[\text{Ca}^{+2}]$. Формальный ионный состав гипотетического хлорида кальция(II) — $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^{-}]_2$; его октаэдрическую координацию в кристалле необходимо описывать отдельно.

Соответствующая энтальпия образования кристаллической решётки равна

$$\Delta_L H^\circ = -751.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3.5 (b) — Расчёт по циклу Борна — Габеры

Стандартная реакция образования имеет вид



Молекулярный хлор имеет запись SMILES ClCl ; атом хлора в газовой фазе обозначается $[\text{Cl}]$, а атом кальция в газовой фазе — $[\text{Ca}]$.

Следующие стадии в сумме дают реакцию образования:

Стадия	Реакция	Вклад в энтальпию, kJ mol^{-1}
Плавление кальция	$\text{Ca(s)} \longrightarrow \text{Ca(l)}$	+9.3
Испарение кальция	$\text{Ca(l)} \longrightarrow \text{Ca(g)}$	+150.0
Первая ионизация кальция	$\text{Ca(g)} \longrightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+589.7
Атомизация половины моля хлора	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl(g)}$	$+\frac{1}{2}(240.0) = +120.0$
Присоединение электрона к атому хлора	$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349.0
Образование ионной решётки	$\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl(s)}$	-751.9

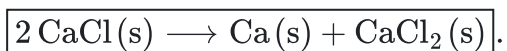
По закону Гесса,

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{fusion}} H^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + \Delta_{1. \text{IE}} H^\circ \\ &\quad + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{EA}} H^\circ(\text{Cl}) + \Delta_L H^\circ \\ &= 9.3 + 150.0 + 589.7 + 120.0 - 349.0 - 751.9 \\ &= \boxed{-231.9 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Энтальпия второй ионизации не используется, поскольку гипотетическое соединение содержит кальций(II).

3.6 — Диспропорционирование

Уравнение реакции диспропорционирования с расставленными коэффициентами имеет вид



Один центр кальция(I) восстанавливается до кальция в виде простого вещества, а другой окисляется до кальция(II).

Стандартная энтальпия образования простого вещества кальция в его стандартном состоянии равна нулю. Поэтому

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ca}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) \\ &= 0 - 796.0 - 2(-231.9) \\ &= \boxed{-332.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Это значение относится к одному молю реакции в записанном виде, при которой расходуются два моля CaCl ; эквивалентно, оно составляет -166.1 kJ на моль CaCl .

При принятом в условии допущении о пренебрежимо малом энтропийном вкладе

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \approx -332.2 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

Таким образом, **диспропорционирование термодинамически выгодно**. Хотя образование гипотетического CaCl из простых веществ экзотермично, смесь металлического кальция и хлорида кальция ещё более термодинамически выгодна.

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

Задача 4: Определение атомных масс

Реакция элемента X с водородом приводит к образованию класса соединений, аналогичного углеводородам. Из 5.000 г X образуется 5.628 г смеси стехиометрических X-аналогов метана и этана в молярном соотношении 2 : 1 соответственно.

4.1 Определите молярную массу X на основании этих данных. Укажите химический символ X и пространственное строение двух продуктов.

Следующий, более сложный случай представляет большой исторический интерес.

Минерал аргиродит — стехиометрическое соединение, содержащее серебро (степень окисления +1), серу (степень окисления -2) и неизвестный элемент Y (степень окисления +4). Соотношение масс серебра и Y в аргиродите составляет $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$. Y образует красновато-коричневый низший сульфид (степень окисления Y равна +2) и белый высший сульфид (степень окисления Y равна +4). Окрашенный низший сульфид представляет собой возгон, получаемый при нагревании аргиродита в токе водорода. Остальные продукты — Ag_2S и H_2S . Для полного превращения 10.0 г аргиродита требуется 0.295 dm^3 водорода при 400 K и 100 кПа.

4.2 Определите молярную массу Y на основании этих данных. Укажите химический символ Y и простейшую формулу аргиродита.

Атомные массы связаны со спектроскопическими свойствами. Для определения колебательной частоты $\tilde{\nu}$, выраженной в волновых числах, для химических связей в ИК-спектрах химии используют закон Гука, описывающий частоту колебаний (обратите внимание на единицы измерения!):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ — колебательная частота связи, выраженная в волновых числах (cm^{-1})

c — скорость света

k — силовая постоянная, характеризующая прочность связи ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)

μ — приведённая масса в AB_4 , которая задаётся выражением

$$\mu = \frac{3 m(A) m(B)}{3 m(A) + 4 m(B)}$$

$m(A), m(B)$ — массы двух атомов, образующих связь

Известно, что колебательная частота связи C—H в метане составляет 3030.00 cm^{-1} .

Известно, что колебательная частота Z-аналога метана составляет 2938.45 cm^{-1} .

Энтальпия связи C—H в метане равна $438.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Известно, что энтальпия связи Z—H в Z-аналоге метана составляет $450.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.3 Определите силовую постоянную k связи C—H, используя закон Гука.

Оцените силовую постоянную k связи Z—H, предполагая, что между силовой постоянной и энтальпией связи существует прямая пропорциональность.

Определите атомную массу Z на основании этих данных.

Укажите химический символ Z.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** $M(X) \approx 28.1 \text{ g mol}^{-1}$; $X = \text{Si}$, кремний. Продукты — **силан**, SiH_4 , SMILES `[SiH4]`, с тетраэдрической геометрией, и **дисилан**, Si_2H_6 , SMILES `[SiH3][SiH3]`, с приблизительно тетраэдрической координацией каждого атома кремния и предпочтительной заторможенной конформацией.
- **4.2:** $M(Y) \approx 72.6 \text{ g mol}^{-1}$; $Y = \text{Ge}$, германий. Простейшая формула аргиродита — Ag_8GeS_6 .
- **4.3:** $k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}$; $k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}$. Оценка атомной массы даёт $m(Z) \approx 73.4 \text{ u}$, что позволяет определить $Z = \text{Ge}$. Его аналог метана — **герман**, GeH_4 , SMILES `[GeH4]`.

Решение

В условии задачи не приведена таблица констант. В расчётах используются стандартные справочные молярные массы

$$M(\text{H}) = 1.008, \quad M(\text{C}) = 12.01, \quad M(\text{Ag}) = 107.87, \quad M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1},$$

а также

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \quad 1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

4.1

Стехиометрическими X-аналогами метана, CH_4 , SMILES C , и этана, C_2H_6 , SMILES CC , являются XH_4 и X_2H_6 .

Пусть их количества вещества равны $2t$ и t соответственно. Следовательно, смесь содержит

$$n(X) = 2t + 2t = 4t, \quad n(\text{H атомов}) = 4(2t) + 6t = 14t.$$

Прирост массы равен массе водорода:

$$m(\text{H}) = 5.628 - 5.000 = 0.628 \text{ g}.$$

Следовательно,

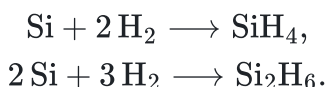
$$t = \frac{0.628 \text{ g}}{14(1.008 \text{ g mol}^{-1})} = 0.04450 \text{ mol},$$

и

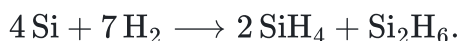
$$M(X) = \frac{5.000 \text{ g}}{4t} = 28.09 \text{ g mol}^{-1} \approx \boxed{28.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Это позволяет определить элемент: **кремний**, $\boxed{\text{Si}}$.

Уравнения образования продуктов с расставленными коэффициентами, в которых водород представлен как H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$, имеют вид



Для указанной смеси суммарная стехиометрия этих реакций имеет вид



Требуемые пространственные структуры:

- **Силан**, SiH_4 , SMILES $[\text{SiH}4]$: атом кремния находится в центре правильного тетраэдра, а четыре атома водорода — в его вершинах. Валентные углы составляют приблизительно 109.5° .
- **Дисилан**, Si_2H_6 , SMILES $[\text{SiH}3][\text{SiH}3]$: одинарная связь кремний–кремний соединяет две группы, в каждой из которых атом кремния связан с тремя атомами водорода. Каждый атом кремния имеет приблизительно тетраэдрическую координацию. В предпочтительной заторможенной конформации при взгляде вдоль связи кремний–кремний три задних атома водорода повернуты на 60° относительно трёх передних атомов водорода.

Записи SMILES задают порядок соединения атомов; тетраэдрическая геометрия и заторможенная конформация указаны в этих описаниях.

4.2

Y восстанавливается из степени окисления $+4$ до $+2$, для чего требуется два электрона на каждый атом Y. Окисление одной молекулы водорода даёт эти два электрона. Таким образом,

$$n(Y) = n(\text{H}_2).$$

Используя уравнение состояния идеального газа и учитывая, что $1 \text{ kPa dm}^3 = 1 \text{ J}$, получаем

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.295 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 8.8706 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Пусть $n = n(Y)$ и $M = M(Y)$. Из соотношения масс следует

$$m(Y) = nM, \quad m(\text{Ag}) = 11.88nM,$$

поэтому

$$n(\text{Ag}) = \frac{11.88nM}{M(\text{Ag})}.$$

С учётом указанных степеней окисления условие электронейтральности требует, чтобы количества вещества атомов в минерале удовлетворяли соотношению

$$n(\text{Ag}) + 4n(Y) = 2n(\text{S}).$$

Отсюда

$$n(\text{S}) = n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right).$$

Суммируя массы всех трёх элементов, получаем

$$10.0 \text{ g} = nM + 11.88nM + n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right) M(\text{S}).$$

Следовательно,

$$M = \frac{\frac{10.0 \text{ g}}{n} - 2M(\text{S})}{12.88 + \frac{11.88M(\text{S})}{2M(\text{Ag})}} \approx \boxed{72.6 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Это позволяет определить элемент: **германий**, $\boxed{\text{Ge}}$. Красновато-коричневый низший сульфид — сульфид германия(II), GeS , а белый высший сульфид — сульфид германия(IV), GeS_2 .

Отношение числа атомов серебра к числу атомов германия равно

$$\frac{n(\text{Ag})}{n(\text{Ge})} = \frac{11.88M(\text{Ge})}{M(\text{Ag})} \approx \frac{11.88(72.6)}{107.87} \approx 8.$$

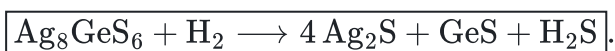
Тогда из условия электронейтральности следует

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Ge})} = \frac{8 + 4}{2} = 6.$$

Таким образом, простейшая формула имеет вид



Уравнение превращения с расставленными коэффициентами:



Здесь Ag_2S — сульфид серебра(II), а H_2S — сероводород, SMILES s. Твёрдые сульфиды и аргиродит имеют протяжённые структуры, поэтому запись SMILES для отдельной молекулы не описывала бы их строение в твёрдом состоянии.

4.3

Для метана используем приведённое в условии выражение для приведённой массы в АВ₄:

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3m(\text{C})m(\text{H})}{3m(\text{C}) + 4m(\text{H})}.$$

Подставляя атомные массы, получаем

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3(12.01)(1.008)}{3(12.01) + 4(1.008)} \text{ u} = 0.9065508 \text{ u} = 1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

Преобразуя закон Гука, получаем

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu.$$

Поскольку волновое число выражено в cm^{-1} , используем c в cm s^{-1} :

$$k_{\text{C-H}} = 4\pi^2 (2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 (3030.00 \text{ cm}^{-1})^2 (1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}).$$

Таким образом,

$$k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}.$$

При принятом предположении о пропорциональности силовой постоянной и энтальпии связи

$$\frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} = \frac{450.2}{438.4}.$$

Используя неокруглённый результат первого расчёта, получаем

$$k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}.$$

Приведённая масса Z-аналога следует из соотношения

$$\frac{\mu_{\text{ZH}_4}}{\mu_{\text{CH}_4}} = \frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} \left(\frac{\tilde{\nu}_{\text{C-H}}}{\tilde{\nu}_{\text{Z-H}}} \right)^2.$$

Следовательно,

$$\mu_{\text{ZH}_4} = 0.9065508 \left(\frac{450.2}{438.4} \right) \left(\frac{3030.00}{2938.45} \right)^2 \text{ u} = 0.9898645 \text{ u}.$$

Обозначив $m_Z = m(\text{Z})$ и $m_H = m(\text{H})$, получаем

$$\mu_{\text{ZH}_4} = \frac{3m_Z m_H}{3m_Z + 4m_H}.$$

Решая относительно m_Z , находим

$$m_Z = \frac{4\mu_{\text{ZH}_4} m_H}{3(m_H - \mu_{\text{ZH}_4})}.$$

Сохраняя дополнительные значащие цифры, поскольку знаменатель содержит малую разность, получаем

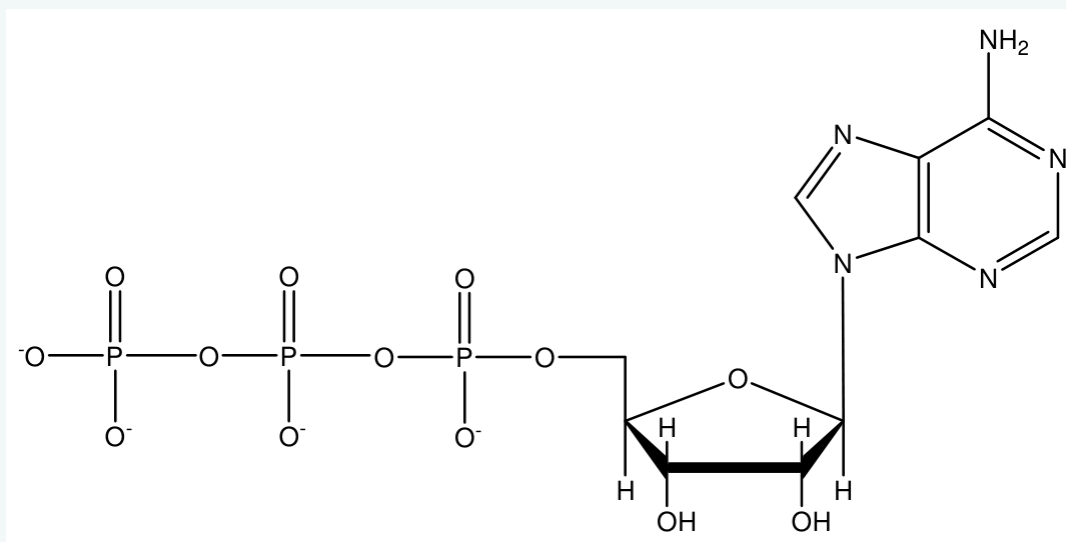
$$m_Z = \frac{4(0.9898645)(1.008)}{3(1.008 - 0.9898645)} \text{ u} \approx \boxed{73.4 \text{ u}}.$$

Эта оценка массы позволяет определить $\boxed{\text{Z} = \text{Ge}}$, что согласуется с массой германия, найденной в 4.2. Аналог метана — **герман**, GeH_4 , SMILES [GeH4], с тетраэдрической геометрией.

Полученное значение 73.4 kJ mol^{-1} является оценочным: предполагаемая пропорциональность между энтальпией связи и силовой постоянной выполняется лишь приближённо.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Биохимия и термодинамика



Структура ATP^{4-}

Смещение химических равновесий с помощью АТФ:

Животные используют свободную энергию окисления пищи для поддержания концентраций АТФ, АДФ и фосфата на уровнях, далёких от равновесных. В эритроцитах были измерены следующие концентрации:

$$\begin{aligned}c(\text{ATP}^{4-}) &= 2.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{ADP}^{3-}) &= 0.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ mmol dm}^{-3}\end{aligned}$$

Свободная энергия, запасённая в АТФ, может высвобождаться в результате следующей реакции:

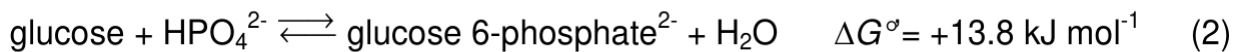


Поскольку в большинстве живых клеток рН близок к 7, биохимики используют $\Delta G'^{\circ}$ вместо ΔG° . Стандартное состояние для $\Delta G'^{\circ}$ определяется при постоянном рН, равном 7. Поэтому в уравнениях с $\Delta G'^{\circ}$ и K' для реакций при $pH = 7$ концентрация H^+ не включается. Стандартная концентрация составляет 1 mol dm^{-3} .

5.1 Рассчитайте фактическое значение $\Delta G'$ реакции (1) в эритроците при 25°C и $pH = 7$.

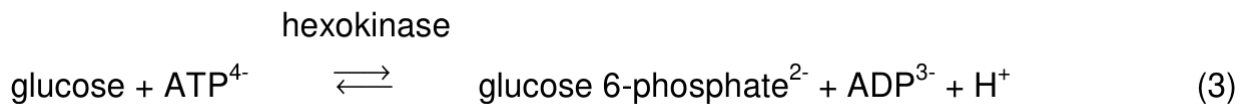
В живых клетках протекает множество так называемых «анаболических» реакций, которые на первый взгляд термодинамически невыгодны из-за положительного значения ΔG .

Примером служит фосфорилирование глюкозы:



5.2 Рассчитайте сначала константу равновесия K' реакции (2), а затем отношение $c(\text{глюкозо-6-фосфат})/c(\text{глюкоза})$ в эритроците в состоянии химического равновесия при 25°C и $pH = 7$.

Для смещения равновесия в сторону более высокой концентрации глюкозо-6-фосфата реакцию (2) сопрягают с гидролизом АТФ:



5.3 Рассчитайте $\Delta G'^\circ$ и K' реакции (3).

Чему теперь равно отношение $c(\text{глюкозо-6-фосфат})/c(\text{глюкоза})$ в эритроците в состоянии химического равновесия при 25°C и $pH = 7$?

Синтез АТФ:

Взрослый человек ежедневно получает с пищей около 8000 kJ энергии ($\Delta G'$).

5.4 а) Какова масса АТФ, образующейся за сутки, если половина этой энергии используется для синтеза АТФ? Примите $\Delta G'$ реакции (1) равной -52 kJ mol^{-1} , а молярную массу АТФ -503 g mol^{-1} .

б) Какая масса АТФ в среднем содержится в организме человека, если среднее время жизни молекулы АТФ до её гидролиза составляет 1 min?

с) Что происходит с оставшейся свободной энергией, которая не используется для синтеза АТФ? Отметьте ответ в бланке ответов.

У животных энергия, получаемая при окислении пищи, используется для выкачивания протонов из специализированных мембранных пузырьков — митохондрий. Фермент АТФ-синтаза позволяет протонам возвращаться в митохондрии, если одновременно из АДФ и фосфата синтезируется АТФ.

5.5 а) Сколько протонов (H^+) находится в сферической митохондрии диаметром 1 μm при $pH = 7$?

б) Сколько протонов должно войти в каждую из 1000 митохондрий клетки печени через АТФ-синтазу, чтобы обеспечить образование АТФ массой 0.2 fg на клетку? Примите, что для синтеза 1 молекулы АТФ должны войти 3 протона.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** $\Delta G' = -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.2:** $K'_2 = 3.82 \times 10^{-3}$; $c(\text{глюкозо-6-фосфат})/c(\text{глюкоза}) = 6.31 \times 10^{-6}$.

- **5.3:** $\Delta G_3^{\circ'} = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K_3' = 8.43 \times 10^2$;
 $c(\text{глюкозо-6-фосфат})/c(\text{глюкоза}) \approx 7.6 \times 10^3$.
- **5.4(a):** За сутки образуется приблизительно 39 kg АТФ.
- **5.4(b):** В среднем в организме содержится приблизительно 27 g АТФ.
- **5.4(c):** Оставшаяся энергия рассеивается в виде теплоты.
- **5.5(a):** Приблизительно **32 свободных протона** на митохондрию.
- **5.5(b):** В каждую митохондрию должно войти приблизительно 7.2×10^2 **протонов**.

Решение

Используем

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Активности приближённо выражаются как $a_i = c_i/c^\circ$, где $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; активность воды равна единице. При фиксированном pH, равном 7, активность протонов уже учтена в термодинамических величинах, обозначенных штрихом.

Используемые ниже химические частицы имеют следующие структурные представления. Записи SMILES для глюкозы показывают открытые цепные D-формы, что позволяет избежать произвольного выбора аномера.

Частица	SMILES
Аденозин-5'-трифосфат(4-), ATP ⁴⁻	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>
Аденозин-5'-дифосфат(3-), ADP ³⁻	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@@H](O)[C@H]1O</chem>
Гидрофосфат, HPO ₄ ²⁻	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
D-Глюкоза, C ₆ H ₁₂ O ₆	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Глюкозо-6-фосфат(2-), C ₆ H ₁₁ O ₉ P ²⁻	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
Вода, H ₂ O	<chem>O</chem>
Протон, H ⁺	<chem>[H+]</chem>

5.1 — Фактическая свободная энергия гидролиза АТФ

Реакция (1) имеет вид



Её преобразованное реакционное отношение равно

$$Q_1' = \frac{[c(\text{ADP}^{3-})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}{c(\text{ATP}^{4-})/c^\circ}.$$

Переводя заданные концентрации в mol dm^{-3} , получаем

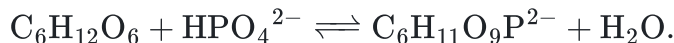
$$Q_1' = \frac{(0.25 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3})}{2.25 \times 10^{-3}} = 1.833 \times 10^{-4}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 \Delta G_1' &= \Delta G_1^{\circ'} + RT \ln Q_1' \\
 &= -30.5 + (8.314 \times 10^{-3})(298.15) \ln(1.833 \times 10^{-4}) \\
 &= \boxed{-51.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

5.2 — Несопряжённое фосфорилирование глюкозы

Реакция (2), записанная с использованием молекулярных формул, имеет вид



Стандартная свободная энергия связана с константой равновесия соотношением

$$\Delta G_2^{\circ'} = -RT \ln K_2',$$

поэтому

$$K_2' = \exp\left(-\frac{13800}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{3.82 \times 10^{-3}}.$$

Это безразмерная константа равновесия:

$$K_2' = \frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})/c^\circ}{[c(\text{глюкоза})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}.$$

При заданной концентрации фосфата

$$\begin{aligned}
 \frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} &= K_2' \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c^\circ} \\
 &= (3.821 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3}) \\
 &= \boxed{6.31 \times 10^{-6}}.
 \end{aligned}$$

Таким образом, в этих условиях равновесие сильно смещено в сторону нефосфорилированной глюкозы.

5.3 — Фосфорилирование глюкозы, сопряжённое с гидролизом АТФ

При сложении реакций (1) и (2) вода и гидрофосфат сокращаются. Полученная реакция, катализируемая гексокиназой, имеет вид



Стандартные свободные энергии реакций аддитивны:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_3^{\circ'} &= \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'} \\
 &= -30.5 + 13.8 \\
 &= \boxed{-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Следовательно,

$$K_3' = \exp\left(\frac{16700}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{8.43 \times 10^2}.$$

При фиксированном pH

$$K_3' = \frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат}) c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{глюкоза}) c(\text{ATP}^{4-})}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} &= K'_3 \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})} \\ &= (8.431 \times 10^2) \frac{2.25}{0.25} \\ &= 7.588 \times 10^3 \\ &\approx \boxed{7.6 \times 10^3}.\end{aligned}$$

Эти отношения описывают равновесие указанной реакции при поддержании заданных концентраций метаболитов. Сопряжение изменяет суммарную реакцию и её свободную энергию; гексокиназа катализирует эту реакцию, не изменяя её константу равновесия.

5.4(a) — Суточное образование АТФ

Синтез АТФ представляет собой реакцию (1), протекающую в обратном направлении:



Поэтому предполагаемые затраты свободной энергии на него составляют

$$\Delta G'_{\text{синтез}} = +52 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Энергия, выделяемая на синтез за сутки, равна

$$E_{\text{синтез}} = \frac{8000}{2} = 4000 \text{ kJ}.$$

Таким образом,

$$n_{\text{АТФ, за сутки}} = \frac{4000 \text{ kJ}}{52 \text{ kJ mol}^{-1}} = 76.9 \text{ mol},$$

и

$$\begin{aligned}m_{\text{АТФ, за сутки}} &= (76.9 \text{ mol})(503 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 3.87 \times 10^4 \text{ g} \\ &\approx \boxed{39 \text{ kg}}.\end{aligned}$$

Это масса, синтезируемая в ходе многократного обновления АТФ за одни сутки.

5.4(b) — Средняя масса АТФ в организме

В стационарном состоянии среднее количество имеющегося вещества равно скорости его образования, умноженной на среднее время жизни:

$$m_{\text{запас}} = \dot{m}_{\text{синтез}} \tau.$$

Поскольку в одних сутках 1440 min,

$$m_{\text{запас}} = \frac{3.869 \times 10^4 \text{ g}}{1440 \text{ min}} (1 \text{ min}) = 26.9 \text{ g} \approx \boxed{27 \text{ g}}.$$

5.4(c) — Судьба оставшейся свободной энергии

Оставшаяся энергия, составляющая в этой модели около 4000 kJ в сутки, **рассеивается в виде теплоты**, способствуя поддержанию температуры тела. Именно этот ответ следует выбрать в отсутствующем здесь бланке ответов.

5.5(a) — Свободные протоны внутри одной митохондрии

При pH 7

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Радиус равен

$$r = \frac{1 \mu\text{m}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Объём сферы равен

$$\begin{aligned} V &= \frac{4\pi r^3}{3} \\ &= \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7} \text{ m})^3 \\ &= 5.236 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \\ &= 5.236 \times 10^{-16} \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Среднее число свободных протонов равно

$$\begin{aligned} N(\text{H}^+) &= c(\text{H}^+) V N_A \\ &= (10^{-7}) (5.236 \times 10^{-16}) (6.022 \times 10^{23}) \\ &= 31.5. \end{aligned}$$

Таким образом, приблизительно

$32 \text{ свободных протона на митохондрию}$

приходится в среднем.

5.5(b) — Поступление протонов, необходимое для образования АТФ

Масса АТФ, образующейся в расчёте на клетку, равна

$$0.2 \text{ fg} = 0.2 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

Соответствующее число молекул АТФ равно

$$N_{\text{АТФ, клетка}} = \frac{0.2 \times 10^{-15} \text{ g}}{503 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.394 \times 10^5.$$

Для каждой молекулы требуется поступление трёх протонов. При равномерном распределении образования АТФ между 1000 митохондрией получаем

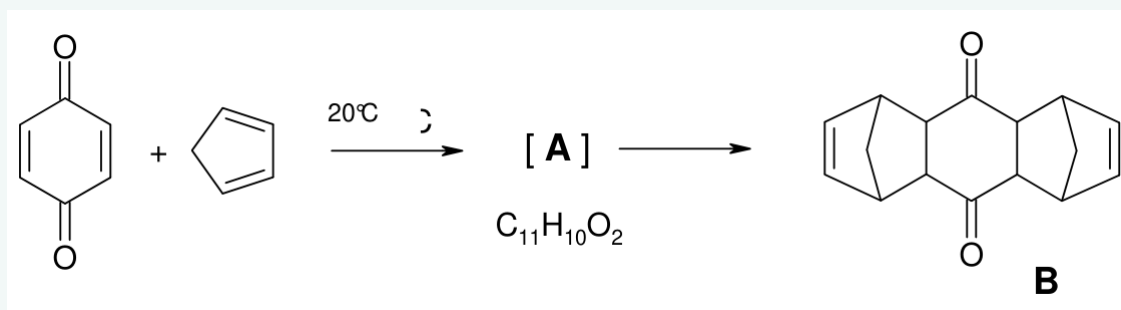
$$\begin{aligned} N_{\text{протоны, каждая}} &= \frac{3N_{\text{АТФ, клетка}}}{1000} \\ &= \frac{3(2.394 \times 10^5)}{1000} \\ &= 7.18 \times 10^2 \\ &\approx \boxed{7.2 \times 10^2 \text{ протонов}}. \end{aligned}$$

Это суммарное число протонов, поступающих за время образования АТФ. Выкачивание протонов и буферное действие делают его совместимым с малым числом свободных протонов, находящихся внутри в каждый данный момент, рассчитанным в 5.5(a).

Решение проверено по официальному решению.

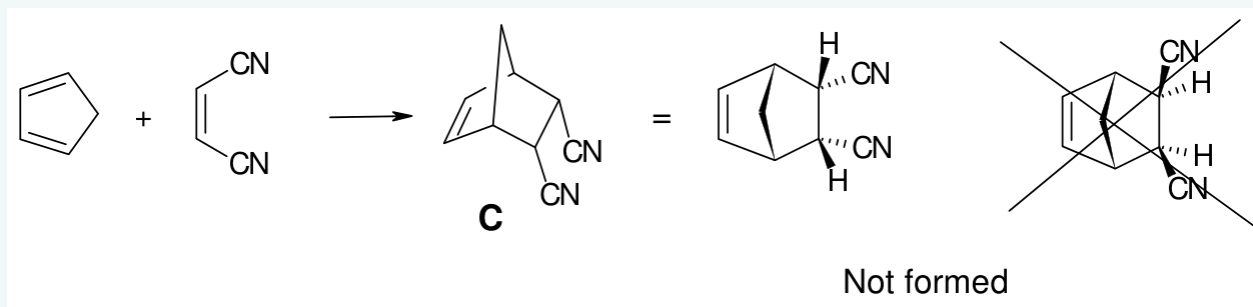
Задача 6: Реакции Дильса—Альдера

Реакция Дильса—Альдера — согласованное [4+2]-циклоприсоединение диена к олефину с образованием циклогексена — была открыта в 1928 году здесь, в Киле. Профессор Отто Дильс и его сотрудник Курт Альдер смешали *l*-бензохинон с избытком цикlopентадиена и получили следующий результат:



6.1 Изобразите структуру **A** (без указания стереохимии).

Реакция Дильса—Альдера — согласованная одностадийная реакция, протекающая с высокой стереоспецифичностью. Например, в следующей реакции образуется только один стереоизомер **C**



Если вместо этого использовать *E*-изомер алкена, будут получены два других стереоизомера — **D1** и **D2**.

6.2 Приведите структуры **D1** и **D2**.

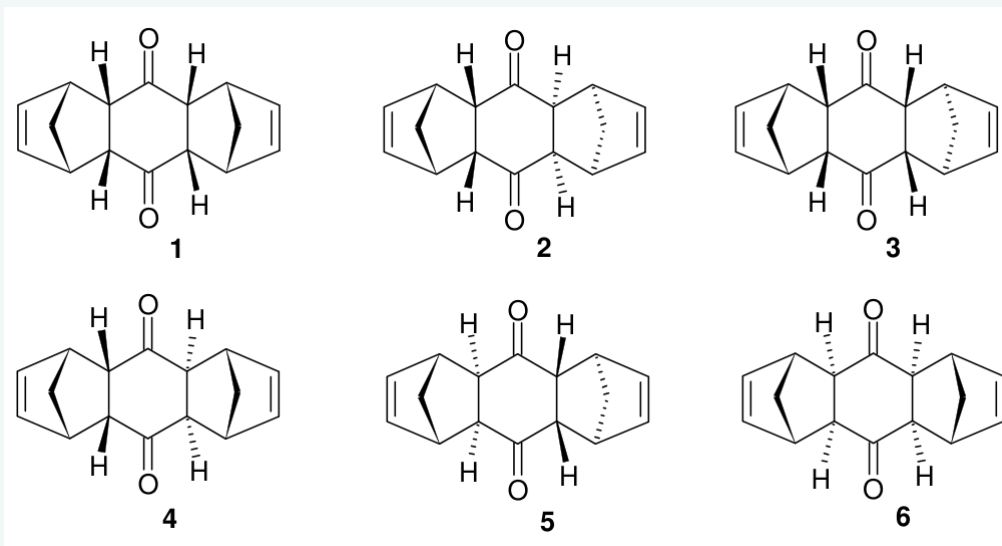
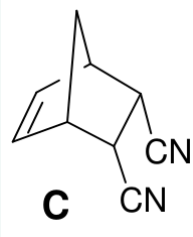
Соответственно, в исходной реакции (образование **B** из цикlopентадиена и бензохинона) Дильс и Альдер обнаружили лишь один из следующих шести возможных стереоизомеров **B** (см. следующую страницу).

Подсказки:

- учитывайте стереоспецифичность образования **C**

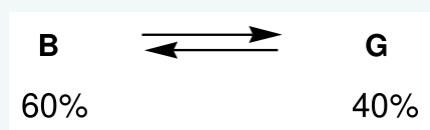
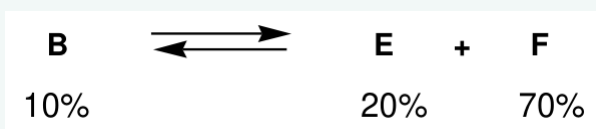
и

- то, что образуется изомер с меньшими стерическими затруднениями.



6.3 Какой единственный изомер из шести показанных выше стереоизомеров 1–6 соединения **B** они выделили?

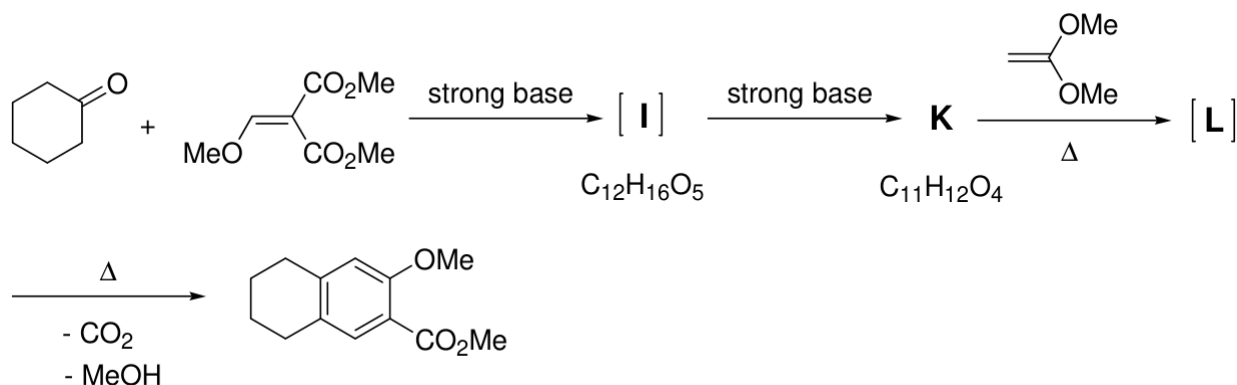
После длительного нагревания (15 ч, 120 °C) первоначально выделенного стереоизомера **B** (температура плавления, т. пл.: 157 °C) Дильс и Альдер получили два новых стереоизомера — **E** (т. пл.: 153 °C) и **F** (т. пл.: 163 °C). При установлении равновесия в присутствии каталитического количества сильного основания при 25 °C из **B** был получен ещё один стереоизомер — **G** (т. пл.: 184 °C).



6.4 Ответьте на вопросы о реакции Дильса—Альдера, приведённые в листе ответов.

Подсказка: для ответа на этот вопрос не требуется знать, какие из шести стереоизомеров 1 – 6 (показанных выше) соответствуют **E**, **F** или **G**.

Реакция Дильса—Альдера также играет важную роль в следующей последовательности реакций.



6.5 Изобразите структуры I, K и L.

Подсказки:

- K содержит только одну метильную группу.
- L — аддукт Дильса—Альдера соединения K и показанного алкена.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1 — A:** Моноаддукт Дильса—Альдера, **трицикло[6.2.1.0^{2,7}]ундека-4,9-диен-3,6-дион**, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$.
SMILES без указания стереохимии: O=C1C=CC(=O)C2C3C=CC(C3)C12.
- **6.2 — D1 и D2:** Два энантиомера **транс-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбонитрила**, образующиеся в виде рацемата. У каждого одна цианогруппа находится в эндо-положении, а другая — в экзо-положении.
 • **D1, (2R, 3R)-энантиомер:** N#C[C@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.
 • **D2, (2S, 3S)-энантиомер:** N#C[C@@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.
 Обозначения D1 и D2 можно поменять местами.
- **6.3 — B:** **Изомер 2, анти-эндо,эндо-бис(циклопентадиеновый) аддукт п-бензохинона**, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Два его метиленовых мостика расположены по разные стороны.
SMILES с указанием стереохимии: O=C1[C@H]2[C@H]3C=C[C@H](C3)[C@H]2C(=O)[C@@H]2[C@@H]3C=C[C@@H](C3)[C@H]12.
- **6.4:** Предполагаемая интерпретация — **кинетическая эндо-селективность при первоначальном образовании B**, за которым следует **обратимое установление равновесия при нагревании**. При 120°C равновесное содержание убывает в ряду **F > E > B**; при 25°C **равновесие смещено в пользу B по сравнению с G**. Температуры плавления не определяют этот порядок равновесных содержаний. Точные вопросы из листа ответов недоступны.

• 6.5:

- **I: Диметил-2-[(2-оксоциклогексил)метилен]пропандиоат**, $C_{12}H_{16}O_5$, показанный в кето-форме:
CC(=O)C(=CC1CCCCC1=O)C(=O)OC.
- **K: Метил-2-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-2H-хромен-3-карбоксилат**, конденсированный α -пирон, $C_{11}H_{12}O_4$:
CC(=O)C1=CC2=C(CCCC2)OC1=O.
- **L: Рацемический трициклический лактонный аддукт Дильса—Альдера соединения K и 1,1-диметоксиэтена**, $C_{15}H_{20}O_6$. Атом углерода, несущий обе метоксигруппы, связывается с концевым атомом диенового фрагмента K, несущим сложноэфирную группу. SMILES двух его энантиомеров:
CC(=O)[C@]12C=C3CCCC[C@@]3(C(C1(OC)OC)OC2=O
CC(=O)[C@@]12C=C3CCCC[C@]3(C(C1(OC)OC)OC2=O.

Решение

6.1 — Образование моноаддукта A

Исходные вещества — **циклопента-1,3-диен**, $C_1=CC=CC1$, и **1,4-бензохинон**, $O=C1C=CC(=O)C=C1$.

Одна из двойных связей бензохинона выступает в роли диенофила. При циклоприсоединении образуются две углерод-углеродные σ -связи, а между двумя внутренними атомами углерода исходного диена сохраняется двойная связь. Другая двойная связь бензохинона остаётся доступной для второго циклоприсоединения.

Баланс атомов:



Таким образом, **A** — моноаддукт, указанный в разделе «Ответы».

Чтобы изобразить его, сохраните шестичленный хиноновый цикл с обеими карбонильными группами. Превратите одну из его двойных связей в общую одинарную связь конденсированного норборненового фрагмента; противоположную двойную связь хинона оставьте без изменений. Не добавляйте сплошные или штриховые стереохимические клинья.

6.2 — Сохранение конфигурации алкена

Показанный диенофил — **малеонитрил**, или **(Z)-бут-2-ендинитрил**, $N\#C/C=C\backslash C\#N$. Две его цианогруппы находятся в цис-положении.

Показанный продукт **C** — **цис-эндо-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбонитрил**:
N#C[C@]12[C@H](C#N)[C@H]1C=C[C@H]2C.

Реакция Дильса—Альдера протекает супрафациально по обеим реагирующим π -системам. Поэтому заместители, находящиеся в цис-положении в диенофиле, сохраняют цис-расположение в продукте, а транс-заместители сохраняют транс-расположение.

Альтернативный реагент — **фумаронитрил**, или **(E)-бут-2-ендинитрил**, $N\#C/C=C/C\#N$. Поэтому он даёт производное норборнена с **транс-расположением** цианогрупп:



Одна цианогруппа находится в эндо-положении, а другая — в экзо-положении. Два возможных продукта представляют собой зеркальные изомеры **D1** и **D2**, SMILES которых с указанием стереохимии приведены выше. При использовании ахиральных реагентов и ахиральных условий они образуются в равных количествах.

Для требуемых рисунков используйте тот же норборненовый скелет, что и у С:

- На одном рисунке изобразите связь с верхней цианогруппой сплошным клином, а с нижней — штриховым клином.
- На другом поменяйте ориентации этих двух цианогрупп на противоположные.
- У каждого замещённого атома углерода атом водорода направлен в сторону, противоположную его цианогруппе.

Сохранение цис-/транс-расположения — это **стереоспецифичность**. Предпочтительное образование конкретного цис-продукта С по сравнению с другим цис-расположением представляет собой дополнительную **эндо-селективность**, иллюстрируемую в задаче.

6.3 — Выбор изомера 2

Вторая молекула цикlopentадиена присоединяется по оставшейся двойной связи хинонового фрагмента:



Суммарная реакция:



Если применить эндо-расположение, показанное для С, к обоим присоединениям, в качестве эндо,эндо-вариантов остаются **изомеры 1 и 2**.

Вариант	Взаимное расположение двух метиленовых мостиков	Следствие
1	По одну сторону, син	Большие стерические затруднения
2	По разные стороны, анти	Меньшие стерические затруднения

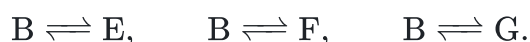
Вторая молекула цикlopentадиена подходит к моноаддукту с менее затруднённой стороны. Следовательно,

$$\boxed{\text{B} = \text{изомер 2}}.$$

В приведённой проекции изомера 2 левый мостик и связи с обоими левыми атомами водорода при узловых атомах углерода изображены сплошными клиньями; правый мостик и связи с обоими правыми узловыми атомами водорода — штриховыми. Именно эта конфигурация закодирована в приведённой выше записи SMILES для В.

6.4 — Выводы, подтверждаемые экспериментами по установлению равновесия

Напечатанное обозначение **E + F** означает смесь стереоизомеров, а не реакцию, в которой из одной молекулы В образуется по одной молекуле каждого из них. Сбалансированные взаимопревращения записываются отдельно:



Все четыре соединения имеют формулу $C_{16}H_{16}O_2$. E, F и G — стереоизомеры с одним и тем же скелетом бис-аддукта; его SMILES без указания стереохимии:

O=C1C2C3C=CC(C3)C2C(=O)C2C3C=CC(C3)C12.

Для интерпретации экспериментов определять их индивидуальные конфигурации не требуется.

Кинетическая и термодинамическая интерпретация. При первоначальном присоединении предпочтительно образуется эндо,эндо-изомер В. Это и есть предполагаемый пример кинетической эндо-селективности. Длительное нагревание позволяет установиться равновесию, при котором преобладает продукт F. Термическое взаимопревращение может протекать путём расщепления по ретрореакции Дильса—Альдера и повторного присоединения.

Основание обеспечивает другой путь установления стереохимического равновесия за счёт отщепления и обратного присоединения атомов водорода, расположенных рядом с карбонильными группами. Катализатор изменяет скорость установления равновесия, но не константу равновесия данной реакции при фиксированной температуре.

Равновесные соотношения. При обычной интерпретации процентных содержаний в приближении идеальной смеси

$$K_{B \rightarrow E} = \frac{20}{10} = 2, \quad K_{B \rightarrow F} = \frac{70}{10} = 7 \quad \text{при } 120^\circ\text{C},$$

тогда как

$$K_{B \rightarrow G} = \frac{40}{60} = \frac{2}{3} \quad \text{при } 25^\circ\text{C}.$$

Для полноты соответствующие разности стандартных энергий Гиббса определяются из соотношения

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

Используя стандартное значение газовой постоянной $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем:

Преобразование	Температура	K	ΔG°
$B \rightarrow E$	393.15 K	2	$-2.27 \text{ kJ mol}^{-1}$
$B \rightarrow F$	393.15 K	7	$-6.36 \text{ kJ mol}^{-1}$
$E \rightarrow F$	393.15 K	3.5	$-4.10 \text{ kJ mol}^{-1}$
$B \rightarrow G$	298.15 K	$2/3$	$+1.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

Таким образом, при такой интерпретации

$$G_F^\circ < G_E^\circ < G_B^\circ \quad \text{при } 120^\circ\text{C},$$

и

$$G_B^\circ < G_G^\circ \quad \text{при } 25^\circ\text{C}.$$

Температура плавления не является достаточным критерием устойчивости. У G самая высокая из приведённых температур плавления, однако равновесие B/G смещено в пользу B. Температуры плавления характеризуют равновесие между твёрдой и жидкой фазами и сами по себе не позволяют ранжировать изомеры в реакционной смеси.

Два эксперимента проводятся при разных температурах и включают разные наборы соединений, находящихся в равновесии. Они **не** устанавливают единого порядка устойчивости B, E, F и G при одной общей температуре и не позволяют определить энергии активации, энтальпии или энтропии реакций.

6.5 — Определение I, K и L

Исходные вещества:

Вещество	Название	SMILES
Циклический кетон	Циклогексанон	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
Активированный алкен	Диметил-2-(метоксиметилиден)пропандиоат	<chem>COC=C(C(=O)OC)C(=O)OC</chem>
Диенофил на последующей стадии	1,1-Диметоксиэтен	<chem>C=C(OC)OC</chem>

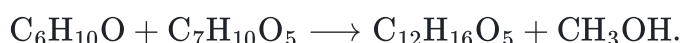
Образование I. Сильное основание образует енолят циклогексанона; его резонансная форма с отрицательным зарядом на кислороде — [O-]C1=CCCCC1.

Атом углерода енолята атакует атом углерода активированного алкена, несущий метоксигруппу. Отщепление **метоксид-иона**, C[O-], восстанавливает активированную двойную связь. Полученный кетон содержит боковую цепь



при α-атоме углерода циклогексанона. Это **I**, диметил-2-[(2-оксоциклогексил)метилен]пропандиоат.

Баланс атомов для нейтральных органических соединений, отражающий формальное отщепление **метанола**, CO, имеет вид



Для построения структуры начните с циклогексанона и присоедините указанную выше боковую цепь к любому из двух эквивалентных α-атомов углерода. В записи SMILES в разделе «Ответы» конфигурация этого способного к енолизации центра не указана.

Образование K. Дальнейшее депротонирование по этому α-атому углерода даёт сопряжённый енолят. Представление **енолята, образованного из I**, с отрицательным зарядом на кислороде: COC(=O)C(=CC1=C([O-])CCCC1)C(=O)OC.

Его атом кислорода внутримолекулярно атакует карбонильную группу одного из метиловых эфиров. Отщепление метоксид-иона замыкает шестичленный лактонный цикл с образованием конденсированного **α-пирона K**:



Одна метиловая сложноэфирная группа превратилась в лактонную; другая осталась метиловой сложноэфирной группой. Следовательно, **К содержит ровно одну метильную группу**, как и требуется.

Для точного построения структуры присвойте атому кислорода α-пирона номер 1, его карбонильному атому углерода — номер 2, а остальным атомам углерода цикла — номера 3–6. К содержит:

- метиловую сложноэфирную группу при C3;
- двойные связи C3=C4 и C5=C6;
- цепь из четырёх метиленовых групп исходного циклогексанонового цикла, соединяющую C5 и C6.

Образование L. Сопряжённый диеновый фрагмент в К — C3=C4–C5=C6. Он вступает в циклоприсоединение с 1,1-диметоксиэтенем:



Конечный ароматический продукт определяет требуемую региохимию. Чтобы получить соседнее расположение метокси- и сложноэфирного заместителей:

- образуйте связь между **C3 соединения К** и атомом углерода диенофила, несущим **обе метоксигруппы**;
- образуйте связь между **C6 соединения К** и метиленовым атомом углерода диенофила;
- оставьте остаточную двойную связь в положении **C4=C5**;
- сохраните лактонный мостик C3–C2(=O)–O1–C6.

Так получается **L**, порядок соединения атомов и относительная стереохимия которого закодированы двумя энантиомерными записями SMILES в разделе «Ответы». Присоединение с обеих сторон К приводит к образованию рацемической пары.

Превращение L в ароматический продукт. При нагревании от лактонного мостика отщепляется **диоксид углерода**, O=C=O. Последующее отщепление метанола от фрагмента, содержащего две метоксигруппы, завершает ароматизацию:



Продукт — **метил-3-метокси-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-карбоксилат**,
O=C(=O)c1ccc2c(cc1OC)CCCC2.

Одна метоксигруппа диенофила остаётся связанной с ароматическим кольцом рядом с метиловой сложноэфирной группой. Полный баланс для нейтральных органических соединений:



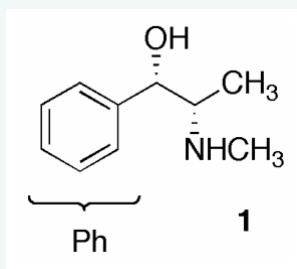
Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Стереохимия лекарственных средств

Для описания стереохимии молекул используют правила Кана — Ингольда — Прелога.

7.1 Расположите группы, приведённые в листе ответов, в порядке их старшинства по системе Кана — Ингольда — Прелога (CIP).

Псевдоэфедрин (1) входит в состав многих распространённых средств против простуды, например назальных спреев.



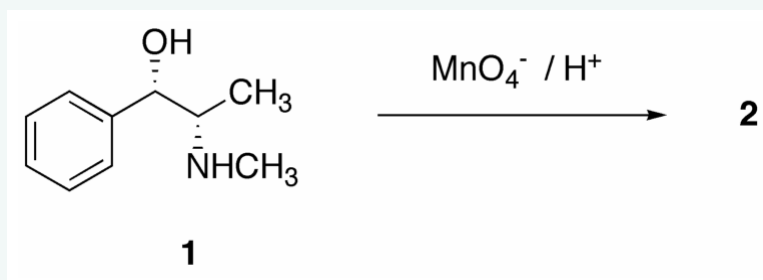
7.2 Отметьте звёздочкой * стереоцентры в **1** на листе ответов.

Расположите заместители при каждом стереоцентре в **1** в порядке их старшинства и определите абсолютную конфигурацию этих центров (*R* или *S*).

7.3 Изобразите **1** в проекции Ньюмена или в перспективной проекции («козлы»).

Изобразите **1** в проекции Фишера.

Обработка **1** подкисленными растворами перманганата в мягких условиях приводит к образованию стимулятора меткатинона **2**:



7.4 Изобразите стереохимически правильную структуру соединения **2** и составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции с расставленными коэффициентами. Укажите в уравнении степени окисления всех атомов, формальные степени окисления которых изменяются.

При обработке **2** реагентом LiAlH_4 образуется исключительно соединение **3**, отличающееся от **1** температурой плавления.



7.5

- Изобразите стереохимически правильную структуру **3**.
- Определите правильность утверждений об изомерах, приведённых в листе ответов.
- Изобразите структурную модель, объясняющую образование исключительно **3** из **2**.

Условие переведено с официального английского текста.

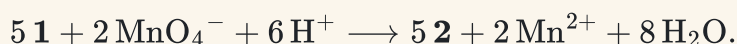
Ответы

Здесь и далее C_1 — атом углерода, непосредственно связанный с фенилом и несущий спиртовую или карбонильную группу; C_2 — соседний атом углерода, несущий метиламиногруппу.

- **7.1:** Список групп из листа ответов отсутствует, поэтому их точный порядок восстановить невозможно. Для типов заместителей, представленных в этой задаче, порядок убывания старшинства по CIP следующий:
 $-\text{OH} > -\text{NHCH}_3 > -\text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > -\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > -\text{Ph} > -\text{CH}_3 > -\text{H}.$
- **7.2:** Отметьте C_1 и C_2 . Оба имеют конфигурацию S .
- При C_1 : $\text{OH} > \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{H}.$
- При C_2 : $\text{NHCH}_3 > \text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}.$

Соединение **1** — **(1S,2S)-псевдоэфедрин**, или **(1S,2S)-2-(метиламино)-1-фенилпропан-1-ол**, CN[C@@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1.

- **7.3:** В одной из допустимых заторможенных проекций Ньюмена, если смотреть от C_1 к C_2 , передние группы расположены следующим образом: фенил — на 12 часах, гидроксил — на 4 часах, водород — на 8 часах; задние группы: метиламиногруппа — на 2 часах, метил — на 6 часах, водород — на 10 часах. В проекции Фишера с фенилом вверх и метилом вниз расположите гидроксил справа при C_1 , а метиламиногруппу слева при C_2 .
- **7.4:** Соединение **2** — **(2S)-меткатинон**, или **(2S)-2-(метиламино)-1-фенилпропан-1-он**, CN[C@@H](C)C(=O)c1ccccc1. Уравнение окислительно-восстановительной реакции с расставленными коэффициентами:



Изменения степеней окисления: C_1 : $0 \rightarrow +\text{II}$ и для марганца $+\text{VII} \rightarrow +\text{II}$.

- **7.5(a):** Соединение **3** — **(1R,2S)-эфедрин**, или **(1R,2S)-2-(метиламино)-1-фенилпропан-1-ол**, CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1. В исходном рисунке измените конфигурацию только стереоцентра, несущего гидроксил.
- **7.5(b):** **1** и **3** — **диастереомеры**, а именно **эпимеры по C_1** . При данном порядке соединения атомов спирта возможны четыре конфигурационных стереоизомера, составляющих две пары энантиомеров; мезоформ среди них нет.
- **7.5(c):** Хелатный комплекс алюминия с кислородом и азотом ограничивает конформационную подвижность кетона. Гидрид атакует карбонильную группу со стороны, противоположной метильной группе при C_2 , — со стороны **Si-границы** в описанной ниже модели, — что приводит к $C_1 = R$ при сохранении $C_2 = S$.

Решение

7.1 — Старшинство по CIP

Сравнение по CIP проводят следующим образом:

1. Сравнивают атомные номера атомов, непосредственно связанных со стереоцентром. Более высокий атомный номер соответствует большему старшинству.
2. Для изотопов одного элемента более высокое массовое число соответствует большему старшинству.
3. Если непосредственно связанные атомы одинаковы, сравнивают связанные с ними атомы в направлении от стереоцентра, расположенные по убыванию атомного номера, до первого различия.
4. При сравнении кратные связи учитывают с помощью дублирующих атомов.

Отсутствие списка из листа ответов не позволяет дать конкретный ответ для неизвестных групп. Однако все типы заместителей, необходимые для приведённых структур, можно расположить в порядке старшинства:

В порядке убывания старшинства	Группа	SMILES фрагмента	Первое значимое сравнение
1	Гидроксил	[*]O	Непосредственно связанный атом кислорода
2	Метиламиногруппа	[*]NC	Непосредственно связанный атом азота
3	Гидрокси(фенил)метил	[*]C(O)c1ccccc1	Углерод, за которым следуют (O, C, H)
4	1-(Метиламино)этил	[*]C(NC)C	Углерод, за которым следуют (N, C, H)
5	Фенил	[*]c1ccccc1	Углерод, за которым следуют (C, C, C)
6	Метил	[*]C	Углерод, за которым следуют (H, H, H)
7	Водород	[*][H]	Непосредственно связанный атом водорода

Здесь [*] обозначает точку присоединения в SMILES фрагмента. При сравнении фенила учитывается дублирующий атом углерода, обусловленный ароматическими связями.

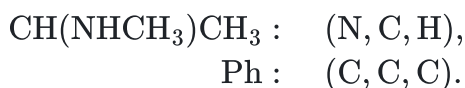
7.2 — Стереосцентры и абсолютные конфигурации

Боковая цепь имеет вид

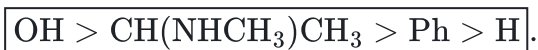


Оба метиновых атома углерода имеют четыре различных заместителя, поэтому каждый из них следует отметить звёздочкой. Атом азота вторичной аминогруппы претерпевает быструю пирамидальную инверсию и не учитывается как дополнительный конфигурационно устойчивый стереоцентр.

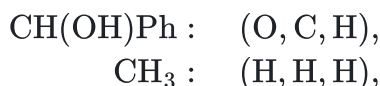
При C_1 кислород имеет наибольшее старшинство, а водород — наименьшее. Два углеродных заместителя различаются следующим образом:



Поскольку азот старше углерода,



При C_2 наибольшее старшинство имеет азот. Для остальных углеродных групп получаем



и, следовательно,



На приведённом рисунке и связь с гидроксилом, и связь с метиламиногруппой изображены штриховыми клиньями, направленными от наблюдателя. Следовательно, не показанный атом водорода при каждом центре направлен к наблюдателю.

При каждом центре видимая последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ идёт по часовой стрелке.

Поскольку заместитель с приоритетом 4 направлен к наблюдателю, результат следует обратить: оба центра имеют конфигурацию S .

Таким образом, **1** имеет конфигурацию $\boxed{(1S, 2S)}$.

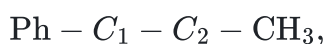
7.3 — Проекция Ньюмена и Фишера

Для **проекция Ньюмена** смотрите вдоль связи $C_1 - C_2$ от атома углерода, несущего спиртовую группу, к атому углерода, несущему аминогруппу. Изобразите C_1 точкой в центре, а C_2 — расположенной позади окружностью.

Атом углерода	Заместитель	Положение на циферблате
Передний, C_1	Фенил	12
Передний, C_1	Гидроксил	4
Передний, C_1	Водород	8
Задний, C_2	Метиламиногруппа	2
Задний, C_2	Метил	6
Задний, C_2	Водород	10

Это заторможенный конформер с анти-расположением фенила и метила. Конфигурации его двух центров — S, S . Положения на циферблате задают конформацию, которую обычная стереохимическая запись SMILES не кодирует.

Для **проекция Фишера** изобразите вертикальную цепь в порядке



с фенилом вверху и метилом внизу. Расположите горизонтальные заместители следующим образом:

Центр	Слева	Справа
C_1	H	ОН
C_2	NHCH ₃	H

Горизонтальные связи направлены к наблюдателю, вертикальные — от него. Это даёт требуемую конфигурацию S, S .

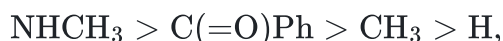
7.4 — Продукт окисления и окислительно-восстановительный баланс

При окислении вторичный спирт превращается в кетон:



Карбонильный атом углерода имеет тригонально-плоское окружение, поэтому C_1 перестаёт быть стереоцентром. Ни одна связь при C_2 не разрывается, и его пространственная конфигурация сохраняется.

Порядок старшинства по CIP при нём также сохраняется:



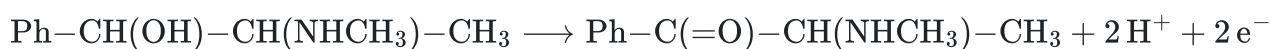
поскольку карбонильному заместителю соответствует набор (O, O, C), а метилу — (H, H, H). Таким образом, **2** — кетон с конфигурацией $2S$.

Чтобы изобразить **2**, замените атом углерода, несущий спиртовую группу, в исходном скелете на карбонильную группу. Сохраните связь с метиламиногруппой при C_2 в виде штрихового клина, направленного от наблюдателя, а водород при этом центре — направленным к наблюдателю.

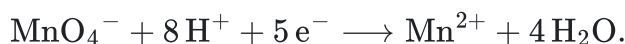
Изменяющиеся степени окисления определяются следующим образом:

- У атома углерода спиртовой группы одна связь C—O даёт вклад +1, одна связь C—H — вклад −1, а связи углерод–углерод дают нулевой вклад. Поэтому исходная степень окисления C_1 равна 0.
- В кетоне связь C=O даёт вклад +2, поэтому степень окисления C_1 становится равной +II.
- Степень окисления марганца изменяется с +VII в перманганате до +II.

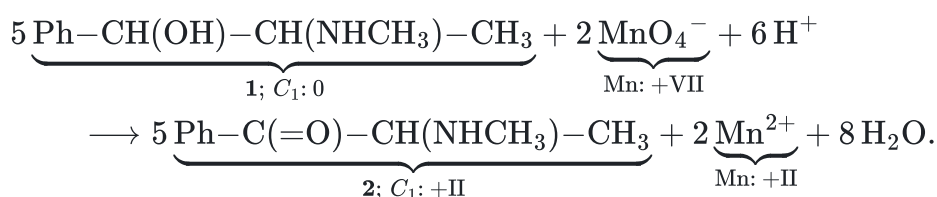
Уравнения полуреакций:



и



Умножив первое уравнение на 5, а второе на 2, получаем уравнение с расставленными коэффициентами и указанием всех изменяющихся степеней окисления:



Пять молекул спирта отдают десять электронов, а два перманганат-иона принимают десять электронов. Суммарный заряд каждой части уравнения равен +4.

Неорганические частицы: **перманганат-ион**, $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; **ион водорода**, $[\text{H}^+]$; **ион марганца(II)**, $[\text{Mn}^{2+}]$; и **вода**, O .

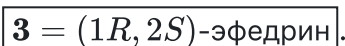
В уравнении использованы нейтральные органические структуры, приведённые в условии. В кислой среде их аминогруппы протонированы: **протонированный (1S,2S)-псевдоэфедрин**, $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{c1ccccc1}$, и **протонированный (2S)-меткатинон**, $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@@\text{H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$. Использование этих форм в обеих частях уравнения не изменяет коэффициенты окислительно-восстановительной реакции.

7.5(a) — Установление структуры соединения 3

Восстановление вновь образует спиртовую группу и создаёт новый стереоцентр при C_1 . Существующий центр $C_2 = S$ остаётся неизменным. Поэтому возможны две конфигурации спирта:



Первая соответствует исходному соединению **1**. Поскольку в условии указано другое соединение с иной температурой плавления, продуктом является



На требуемом рисунке сохраните исходный углеродный скелет и штриховую клиновидную связь с метиламиногруппой. Замените штриховой клин связи с гидроксилом на сплошной клин, направленный к наблюдателю; водород при этом центре теперь направлен от наблюдателя.

Эквивалентное изображение в проекции Фишера с фенилом вверху и метилом внизу:

Центр	Слева	Справа
C_1	ОН	Н
C_2	NHCH_3	Н

7.5(b) — Изомерные отношения

Соединения **1** и **3** имеют одинаковый порядок соединения атомов и различаются конфигурацией ровно одного из двух стереоцентров. Следовательно, это **диастереомеры**, а именно **эпимеры по C_1** .

Полный набор конфигурационных стереоизомеров:

Конфигурация	Название	SMILES
(1S, 2S)	(1S,2S)-Псевдоэфедрин, 1	<chem>CN[C@@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem>
(1R, 2R)	(1R,2R)-Псевдоэфедрин	<chem>CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1R, 2S)	(1R,2S)-Эфедрин, 3	<chem>CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1S, 2R)	(1S,2R)-Эфедрин	<chem>CN[C@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem>

Пары энантиомеров:



Внутренняя симметрия, допускающая существование мезоформы, отсутствует, поэтому все четыре изомера хиральны. Чистые энантиомеры имеют одинаковую температуру плавления в одинаковых ахиральных условиях; диастереомеры могут иметь разные температуры плавления.

Знак оптического вращения нельзя определить только по дескриптору R или S .

Соединение **2** имеет один стереоцентр и, следовательно, два энантиомера. Его зеркальное отражение — **(2R)-меткатинон**, $\text{CN}[\text{C@H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{C1CCCCC1}$. Оно не является изомером ни одного из спиртов: его формула — $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$, тогда как **1** и **3** имеют формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$.

7.5(c) — Структурная модель стереоселективного восстановления

Реагент — **алюмогидрид лития**, $[\text{Li}^+][\text{AlH}_4^-]$. Подходящая модель — **восстановление под хелатным контролем**: карбонильный кислород и азот аминогруппы связываются с одним и тем же центром алюминия, образуя пятичленный цикл, содержащий алюминий, кислород, C_1 , C_2 и азот.

Рисунок модели можно описать следующим образом:

1. Изобразите пятичленный хелатный цикл приблизительно в плоскости страницы: алюминий вверху, кислород слева вверху, азот справа вверху, C_1 слева внизу и C_2 справа внизу. Сохраните карбонильную двойную связь между C_1 и кислородом.
2. Изобразите фенил направленным наружу от C_1 , влево вниз в плоскости страницы.
3. При C_2 изобразите метил на сплошном клине, направленном к наблюдателю, а водород — на штриховом клине, направленном от наблюдателя. Такое расположение даёт $\text{C}_2 = S$.
4. Изобразите атаку гидрида на C_1 с обратной стороны страницы, противоположной выступающей метильной группе.

При взгляде спереди старшинство заместителей при карбонильном атоме углерода следующее: кислород — первый, C_2 — второй, фенил — третий. Их расположение по часовой стрелке определяет переднюю сторону как **Re-грань**. Следовательно, задняя сторона — **Si-грань**, менее экранированная метильной группой при C_2 .

Перенос **гидрид-иона**, $[\text{H}^-]$, на эту Si-грань смещает π -электронную пару карбонильной группы на кислород. Протонирование при последующей обработке реакционной смеси даёт спирт. Вновь введенный водород на этом рисунке направлен от наблюдателя, а остальные заместители в порядке старшинства расположены по часовой стрелке, поэтому новый центр имеет конфигурацию $\text{C}_1 = R$.

Таким образом, продукт — **(1R, 2S)-3**. Эта модель задаёт геометрию хелатного комплекса, направление атаки и перемещения электронов; обычная запись SMILES кодирует конфигурацию продукта, но не эти детали механизма.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Коллоиды

Сочетание неорганического и органического компонентов в нанометровом масштабе позволяет получать материалы с превосходными свойствами. Поэтому синтез гибридных наночастиц представляет интерес.

(Во всей задаче $T = 298.15 \text{ K}$)

Раствор **A** — водный раствор CaCl_2 с концентрацией 1.780 g dm^{-3} .

Раствор **В** — водный раствор Na_2CO_3 с концентрацией 1.700 g dm^{-3} .

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37 \quad pK_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

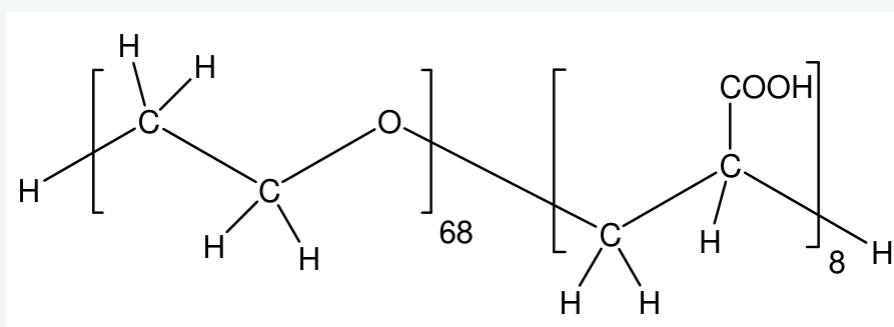
8.1 Рассчитайте pH раствора **В**, используя обоснованные допущения.

Смешивают 100 cm^3 раствора **А** и 100 cm^3 раствора **В**, получая раствор **С**. Значение pH раствора **С** доводят до 10. Образуется осадок.

$$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \times 10^{-6} \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \times 10^{-9}$$

8.2 Для каждого из соединений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 покажите расчётом, может ли оно присутствовать в осадке.

В аналогичном опыте 100 cm^3 раствора **А** дополнительно содержат 2 g сополимера, состоящего из двух водорастворимых блоков: блока полиэтиленоксида и блока полиакриловой кислоты:



Полимер не вступает ни в какие химические реакции (за исключением протолитиза кислоты), но тем не менее оказывает сильное влияние: после смешивания двух растворов (**А+В**) осадок не наблюдается. Образуются мелкие частицы карбоната кальция с полимерными цепями, закреплёнными на их поверхности. Закреплённые полимеры препятствуют дальнейшему росту кристаллов, и гибридные частицы остаются в растворе.

8.3 Обведите (на листе ответов) блок полимера, который закрепляется на поверхности растущего кристалла карбоната кальция.

Для исследования характеристик гибридных частиц их отделяют от раствора, в котором они были получены, и переносят в 50 cm^3 водного раствора NaOH ($c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ mol dm}^{-3}$). Раствор разбавляют добавлением 200 cm^3 воды. Считайте, что новый раствор содержит только гибридные частицы и не содержит дополнительных ионов кальция или карбонат-ионов. Все кислотные группы участвуют в кислотно-основном равновесии.

- Измеренное значение pH нового раствора составляет 12.30.
- При электронной микроскопии видны только неорганические частицы (но не полимер): наблюдаются сферические частицы диаметром 100 nm .
- Установлено, что молярная масса гибридных частиц (неорганической и органической частей вместе) составляет $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$.
- Установлено, что заряд частиц равен $Z = -800$ (число элементарных зарядов).

$$(pK_a(\text{COOH}, \text{сополимер}) = 4.88)$$

8.4 Какая часть исходного количества полимера (2 g) сохраняется в гибридных частицах?

8.5 Определите расчётом, какая модификация карбоната кальция образовалась.

Модификация	Плотность
Кальцит	2.71 g cm^{-3}
Ватерит	2.54 g cm^{-3}
Арагонит	2.95 g cm^{-3}

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1:** $pH \approx 11.24$. Обычное приближение малой степени гидролиза даёт 11.27.
- **8.2:** Карбонат кальция, CaCO_3 , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, **выпадает в осадок**. Гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$, **не выпадает в осадок**.
- **8.3:** Следует обвести **расположенный справа блок полиакриловой кислоты**, содержащий восемь повторяющихся звеньев. SMILES его повторяющегося звена в кислотной форме: $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$; в депротонированной форме: $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])[*]$.
- **8.4:** Формальный кислотно-основной расчёт даёт $m_{\text{polymer}} \approx 2.0 \text{ g}$, то есть практически **100%** исходного полимера.
- **8.5:** Данные для отдельных частиц дают $\rho \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}$, что позволяет идентифицировать **ватерит**, полиморфную модификацию карбоната кальция.

Результаты для 8.4 и 8.5 не могут одновременно удовлетворять общему материальному балансу с учётом всех приведённых данных. Титрование в 8.4 даёт $4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}$ карбоксилатных зарядов, то есть $5.640 \times 10^{-6} \text{ mol}$ частиц с 800 зарядами каждая; при указанной молярной массе это соответствовало бы $4.52 \times 10^3 \text{ g}$ гибридного материала, тогда как исходные количества кальция и полимера позволяют получить лишь около 2.16 g.

Решение

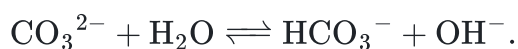
Используем $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ при 298.15 K, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ и стандартные атомные молярные массы. Активности приближённо заменяем концентрациями, а изменениями объёма, кроме указанных смешивания и разбавления, пренебрегаем.

8.1 — pH раствора В

Аналитическая концентрация карбоната натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, равна

$$C_B = \frac{1.700 \text{ g dm}^{-3}}{105.99 \text{ g mol}^{-1}} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

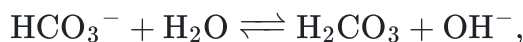
Карбонат-ион, $[\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, реагирует с водой, O , с образованием гидрокарбонат-иона, $\text{O} \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, и гидроксид-иона, $[\text{OH}^-]$:



Соответствующая константа основности равна

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}} = 2.138 \times 10^{-4}.$$

Дальнейший гидролиз с образованием угольной кислоты, $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$,



характеризуется константой $K'_b = K_w/K_{a1} = 2.34 \times 10^{-8}$, и им в данном случае можно пренебречь. Вклад автоионизации воды в концентрацию гидроксид-ионов также пренебрежимо мал.

Пусть $x = [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$. Тогда

$$K_b = \frac{x^2}{C_B - x},$$

откуда

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2} = 1.748 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$p\text{OH} = 2.7575, \quad \boxed{pH = 11.2425 \approx 11.24}.$$

Если также пренебречь уменьшением концентрации карбонат-ионов,

$$x \approx \sqrt{K_b C_B}, \quad pH \approx \frac{pK_w + pK_{a2} + \log C_B}{2} = 11.27.$$

Решение квадратного уравнения позволяет обойтись без этого последнего приближения: гидролизу подвергается около 10.9% карбонат-ионов.

8.2 — Состав осадка

Для хлорида кальция, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$,

$$c_A = \frac{1.780}{110.98} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

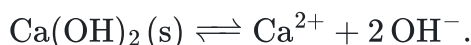
При смешивании равных объёмов обе аналитические концентрации уменьшаются вдвое:

$$C_{\text{Ca}} = 8.019 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{carbonate}} = 8.020 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

При $pH = 10$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Для гидроксида кальция равновесие растворения имеет вид



Концентрация ионов кальция(II), $[\text{Ca}^{+2}]$, не может превышать C_{Ca} . Поэтому наибольшее возможное ионное произведение равно

$$Q_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \leq (8.019 \times 10^{-3})(10^{-4})^2 = 8.019 \times 10^{-11}.$$

Поскольку

$$8.019 \times 10^{-11} \ll 6.46 \times 10^{-6},$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ не может выпасть в осадок.

Для карбоната кальция необходимо учитывать протонирование карбонат-ионов. При $pH = 10$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{pK_{a2}-pH} = 10^{0.33} = 2.138.$$

Кроме того,

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{6.37-10} = 2.34 \times 10^{-4},$$

поэтому вклад угольной кислоты пренебрежимо мал. Следовательно, до выпадения осадка

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx \frac{8.020 \times 10^{-3}}{1 + 2.138} = 2.56 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

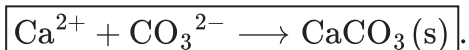
Начальное ионное произведение равно

$$Q_{\text{CaCO}_3} = (8.019 \times 10^{-3})(2.56 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-5}.$$

Поскольку

$$2.05 \times 10^{-5} \gg 3.31 \times 10^{-9},$$

карбонат кальция выпадает в осадок:



Его осаждение дополнительно снижает концентрацию кальция, ещё более исключая возможность осаждения гидроксида кальция.

8.3 — Блок полимера, закрепляющийся на кристалле

Обведите **весь расположенный справа блок, заключённый в скобки с нижним индексом 8**, содержащий боковые группы COOH .

Это блок полиакриловой кислоты:

- Повторяющееся звено в кислотной форме: $[*]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$.
- Депротонированное повторяющееся звено полиакрилата: $[*]\text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])[*]$.

Отрицательно заряженные карбоксилатные группы адсорбируются на кальциевых центрах поверхности растущего кристалла. Гидратированный блок полиэтиленоксида, SMILES повторяющегося звена которого имеет вид $[*]\text{SSO}[*]$, выступает в окружающую воду и обеспечивает стерическую стабилизацию.

Здесь $[*]$ обозначает продолжение полимерной цепи; число повторяющихся звеньев составляет восемь для блока акриловой кислоты и 68 для блока этиленоксида. Тактичность на рисунке не указана. Эти SMILES фрагментов не описывают пространственного расположения адсорбированных цепей.

8.4 — Количество сохранившегося полимера

Предполагаемый баланс титрования относит расход добавленных гидроксид-ионов к кислотным группам полимера:



где R обозначает основную цепь полимера.

При измеренном значении pH

$$\frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} = 10^{12.30-4.88} = 2.63 \times 10^7.$$

Следовательно, доля депротонированных кислотных групп равна

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{4.88-12.30}} = 0.999999962 \approx 1.$$

Добавленный гидроксид натрия, $[Na^+] \cdot [OH^-]$, вносит

$$n_{OH^-,0} = (0.050 \text{ dm}^3)(0.19 \text{ mol dm}^{-3}) = 9.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Конечный объём равен

$$V = 0.050 + 0.200 = 0.250 \text{ dm}^3.$$

Поскольку $pOH = 14.00 - 12.30 = 1.70$,

$$[OH^-]_{\text{final}} = 10^{-1.70} = 1.995 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

и, следовательно,

$$n_{OH^-, \text{final}} = (0.250)(1.995 \times 10^{-2}) = 4.988 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом, количество депротонированных карбоксильных групп, определяемое из этого баланса, равно

$$n_{\text{carboxylate}} = 9.50 \times 10^{-3} - 4.988 \times 10^{-3} = 4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Каждая полимерная цепь содержит восемь кислотных групп, поэтому

$$n_P = \frac{n_{\text{carboxylate}}}{8\alpha} = 5.640 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Изображённая цепь содержит 68 повторяющихся звеньев этиленоксида, восемь повторяющихся звеньев акриловой кислоты и два концевых атома водорода. Её молярная масса в кислотной форме приблизительно равна

$$M_P = 68(44.052) + 8(72.062) + 2(1.008) = 3574 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$m_P = n_P M_P = (5.640 \times 10^{-4})(3574) = 2.016 \text{ g}.$$

С учётом точности приведённых измерений

$m_P \approx 2.0 \text{ g},$	сохранившаяся доля $\approx 100\%$.
------------------------------	--------------------------------------

Небольшое превышение рассчитанной массы над исходными 2 g согласуется с округлением: полная нейтрализация ровно 2.000 g дала бы $pH \approx 12.303$.

8.5 — Модификация карбоната кальция

Для нейтрального ядра из карбоната кальция стехиометрического состава отрицательный заряд частицы обусловлен депротонированными карбоксильными группами полимера. Каждая цепь вносит приблизительно восемь отрицательных элементарных зарядов. Таким образом, число закреплённых цепей на одну частицу равно

$$N_P = \frac{|Z|}{8\alpha} \approx \frac{800}{8} = 100.$$

С учётом потери кислотных атомов водорода вклад органической части в молярную массу гибридных частиц равен

$$M_{\text{organic}} \approx 100(3574 - 8(1.008)) = 3.57 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно, вклад неорганической части равен

$$M_{\text{inorganic}} = 8.01 \times 10^8 - 3.57 \times 10^5 = 8.0064 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Электронная микроскопия даёт диаметр **неорганической** части. Поэтому

$$r = 50 \text{ nm} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ cm},$$

а объём неорганической части одной частицы равен

$$V_{\text{inorganic}} = \frac{4\pi r^3}{3} = 5.236 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

Масса неорганической части одной частицы равна

$$m_{\text{inorganic}} = \frac{M_{\text{inorganic}}}{N_A} = 1.330 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

Следовательно,

$$\rho = \frac{m_{\text{inorganic}}}{V_{\text{inorganic}}} = \frac{1.330 \times 10^{-15}}{5.236 \times 10^{-16}} \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}.$$

Это совпадает с табличной плотностью ватерита:

Данные для отдельных частиц позволяют идентифицировать ватерит.

Ватерит, кальцит и арагонит имеют одинаковый ионный состав, представленный записью [Ca+2].[O-]C(=O)[O-]. Эта запись SMILES не различает их кристаллические решётки.

Решение проверено по официальному решению.