

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1 (автор М. А. Ильин)

См. решение задачи 10-1.

Задача 11-2 (автор В. В. Апяри)

1. Кислотой в теории Бренстеда-Лоури называют соединение (частицу), отдающее (-ую) в протолитическом равновесии ион водорода (донор протонов).
2. Основанием в теории Бренстеда-Лоури называют соединение (частицу), принимающее (-ую) в протолитическом равновесии ион водорода (акцептор протонов).
3. Сопряженными кислотой и основанием называют частицы, образующиеся в процессе присоединения/отдачи одного иона водорода, соответственно.

4. Константа кислотности кислоты HA: $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$; константа основности основания

$$B: K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}.$$

5. Ионное произведение воды – это константа равновесия: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$;

$$K_w = [H^+][OH^-].$$

6. $K_a K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = K_w.$

7. pH – водородный показатель; $pH = -\lg[H^+].$

8. Пусть $c(HCl) = x$ М, $c(H_2SO_4) = y$ М.

Вычислим константу кислотности серной кислоты по второй ступени: $K_a = \frac{K_w}{K_b} = 0,012$

При pH 0,00 ($[H^+] = 1$ М) диссоциация серной кислоты по второй ступени подавлена (это видно из выражения для константы кислотности

$$K_a = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \Rightarrow \frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{0,012}{1} = 0,012.$$

Таким образом, концентрация сульфат-ионов составляет 1,2 % от концентрации гидросульфат-ионов и влиянием сульфат-ионов можно пренебречь, поэтому уравнение электронейтральности (закон сохранения заряда) можно записать как:

$$[H^+] = [Cl^-] + [HSO_4^-] \text{ или } x + y = 1$$

При $pH = 1,92$ $[H^+] = 0,012$ М. При этой кислотности диссоциацией гидросульфат-ионов пренебрегать нельзя, поэтому уравнение электронейтральности запишется как:

$$[H^+] = [Cl^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}], \text{ при этом учтем, что по уравнению материального баланса}$$

(закону сохранения количества вещества) $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = \frac{y}{100}$, а также, что

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{0,012}{0,012} = 1. \text{ Следовательно } [SO_4^{2-}] = [HSO_4^-] = \frac{y}{200}.$$

Подставив эти выражения в уравнение электронейтральности, получим:

$$[H^+] = \frac{x}{100} + \frac{y}{200} + 2 \cdot \frac{y}{200}$$

$$0,012 = \frac{x}{100} + 1,5 \frac{y}{100}$$

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 1 \\ x + 1,5y = 1,2 \end{cases}$$

Решая ее, находим $x = 0,6$, $y = 0,4$.

Таким образом: $c(HCl) = 0,6$ М, $c(H_2SO_4) = 0,4$ М.

После разбавления смеси в 100 раз концентрации будут 0,006 и 0,004 М соответственно, а если такой раствор разбавить еще в 100 раз, то они составят 0,00006 и 0,00004 М. Поскольку концентрация ионов водорода в таком растворе не будет превышать $[H^+] < 0,00006 + 2 \cdot 0,00004 = 0,00014$ М (это значение соответствует полной диссоциации кислот), то соотно-

шение $\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_a}{[H^+]} > \frac{0,012}{0,00014} = 86$. Это говорит о том, что концентрация сульфат-ионов

в 86 раз больше концентрации гидросульфат-ионов, поэтому последними можно пренебречь и считать, что серная кислота диссоциирована полностью. Тогда $[H^+] = 0,00014$ М и $pH = 3,85$.

Если бы в растворе была только соляная кислота в концентрации 1 М, то после разбавления в 100 раз pH был бы равен 2,00, а после разбавления в 10000 раз – 4,00.

Ответ: $c(HCl) = 0,6$ М, $c(H_2SO_4) = 0,4$ М; $pH = 3,85$; $pH: 2,00, 4,00$.

Система оценивания

Вопросы 1 – 3 – по 1 баллу: всего 3 балла

Вопросы 4 – 7 – по 1,5 балла: всего 6 баллов

Задача (8): нахождение концентраций кислот – 6 баллов

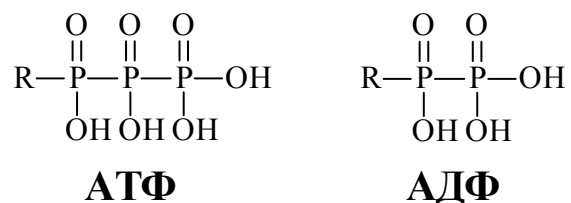
нахождение рН смеси, разбавленной в 10000 раз – 4 балла

нахождение рН растворов HCl после разбавления в 100 и 10000 раз – 1 балл

Итого: 20 баллов

Задача 11-3 (автор В. В. Ерёмин)

1. В трифосфате – четыре кислых водорода, в дифосфате – три:



Все фосфатные группы (включая концевую –дигидрофосфатную) ионизованы. Уравнение гидролиза в ионном виде:



2. Работа, производимая кинезином:

$$W = F \cdot l = 5 \cdot 10^{-12} \text{ Н} \cdot 8 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Теоретически возможная работа за счёт гидролиза АТФ:

$$W_{\max} = -\Delta G = 53 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 8.8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Коэффициент полезного действия:

$$\eta = W / W_{\max} = 4 \cdot 10^{-20} / 8.8 \cdot 10^{-20} = 0.45 = \mathbf{45\%}.$$

3. Реакция связывания белка с трубкой приводит к образованию химических связей, поэтому сопровождается выделением теплоты. По принципу Ле Шателье, при нагревании равновесие экзотермической реакции смещается влево, константа связывания уменьшается.

4. Проведём расчёт равновесного состава. Для доли свободных и доли занятых сайтов имеем систему двух уравнений – одно следует из константы равновесия, второе выражает условие материального баланса:

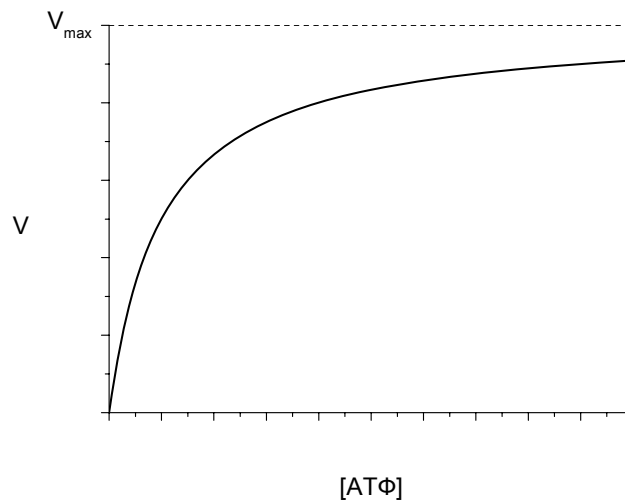
$$\begin{cases} \Theta_0 = \frac{K_d}{[\text{P}_{\text{своб}}]} = 8 \\ \Theta_0 + \Theta_{\text{связ}} = 1 \end{cases},$$

откуда $\Theta_{\text{связ}} = 1/9$.

5. Скорость движения пропорциональна скорости гидролиза АТФ, поэтому зависимость скорости мотора от концентрации АТФ имеет вид:

$$V = \frac{V_{\max} [\text{АТФ}]}{K_M + [\text{АТФ}]}$$

График этой зависимости:



Максимальная скорость равна:

$$V_{\max} = V \left(1 + \frac{K_M}{[\text{АТФ}]} \right) = 400 \cdot \left(1 + \frac{6}{4} \right) = \mathbf{1000 \text{ нм/с.}}$$

Решим уравнение: $V / V_{\max} = 0.99$:

$$\frac{V}{V_{\max}} = \frac{[\text{АТФ}]}{K_M + [\text{АТФ}]} = 0.99,$$

откуда $[\text{АТФ}] = 99 K_M = \mathbf{594 \text{ мкМ.}}$

6. При перемещении молекулы кинезина на 8 нм гидролизуется одна молекула АТФ. При максимальной скорости за одну секунду перемещение составит 1000 нм, и гидролизу подвергнется $1000/8 = \mathbf{125 \text{ молекул АТФ.}}$

Система оценивания:

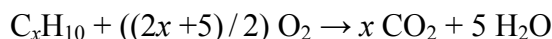
1. Уравнение в ионном виде – **2 балла**, без зарядов – 1 балл.
2. Расчёт работы кинезина – 1 балл, расчёт максимальной работы на один шаг – 1 балл, расчёт КПД – 1 балл. **Всего – 3 балла.**
3. Ответ с обоснованием – **2 балла**, ответ без обоснования – 0 баллов.
4. Составление системы уравнений – 2 балла, по 1 баллу за каждое уравнение. Решение системы – 1 балл. **Всего 3 балла.**
5. Формула для зависимости скорости от [АТФ] – 1 балл, график – 3 балла, расчёт максимальной скорости – 2 балла, расчёт концентрации АТФ – 2 балла. **Всего – 8 баллов.**

6. Всего – 2 балла.

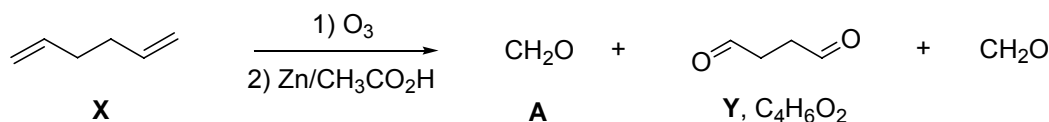
Всего – 20 баллов

Задача 11-4 (автор С. Г. Бахтин):

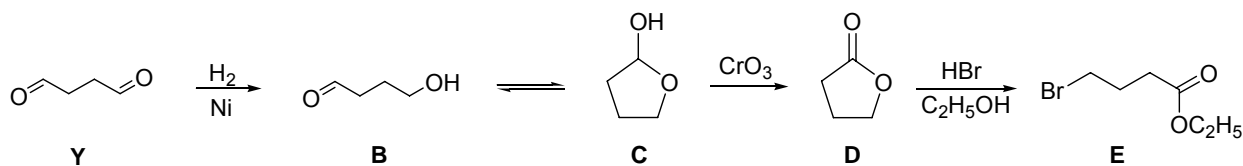
1. $\nu(\text{C}_x\text{H}_y) = 1,12/22,4 = 0,05$ моль; $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 4,5/18 = 0,25$ моль. При сгорании одного моля C_xH_y образуется $y/2$ моль воды. $y/2 = 0,25/0,05 = 5$; $y = 10$.



Из соотношения давлений $(1 + (2x + 5)/2) : x = 1.583$. Отсюда $x = 6$. Углеводород **X** имеет молекулярную формулу C_6H_{10} , а при восстановительном озонировании образует соединение **Y** с формулой $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ и соединение **A** в соотношении 1 : 2. Это может быть только в том случае, когда **A** – формальдегид. Следовательно, **X** содержит две связи $\text{C}=\text{CH}_2$. Единственным неразветвленным углеводородом, удовлетворяющим условию, является гексадиен-1,5.

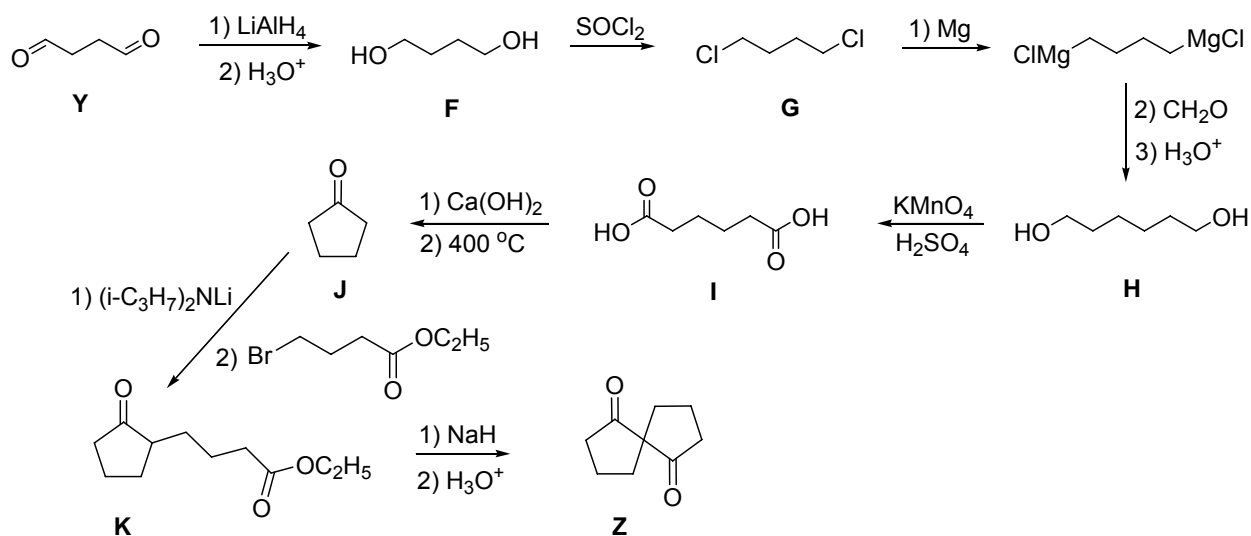


2. Восстановление **Y** водородом над никелем приводит к образованию вещества **B**, для которого имеется таутомерная форма **C**. Поскольку для 1,4-бутандиола таутомеров не существует, восстановлению подверглась лишь одна группа $\text{C}=\text{O}$. Значит, **B** – 4-гидроксипентаналь. Для него можно написать две таутомерные формы: енольную (бут-1-ен-1,4-диол) и циклическую (тетрагидрофуран-2-ол; классический пример кольчато-цепной таутомерии – сахара). CrO_3 – классический окислитель спиртов. Но окисление енольной формы даст только бутандиаль, т.е. соединение **A**. Следовательно, **C** – циклический таутомер **B**, окисление которого дает лактон **D**. Это согласуется и с последующей реакцией: взаимодействие лактона со спиртом при кислотном катализе приводит к переэтерификации с образованием этилового эфира 4-гидроксимасляной кислоты, гидроксигруппа которого при взаимодействии с HBr замещается на бром. При этом образуется соединение с молекулярной формулой $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$.



Восстановление **Y** алюмогидридом лития дает соединение **F**, отличное от **B**. Это может быть только бутан-1,4-диол, обработка которого тионилхлоридом ведет, очевидно, к 1,4-дихлорбутану ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$). Расчет содержания углерода в **G** подтверждает этот вывод. Обработка **G** магнием ведет к образованию реактива Гриньяра, который реагирует с формальдегидом с образованием (после подкисления реакционной смеси) гексан-1,6-диола **H**. Окисление последнего подкисленным раствором перманганата калия дает адипиновую кислоту **I**.

Поскольку соединение **K** содержит 11 атомов углерода, а образуется из **E**, содержащего 6 атомов углерода, и **J**, можно сделать вывод, что **J** содержит только 5 атомов C. Это соединение образуется из адипиновой кислоты при обработке гидроксидом кальция и нагревании получено кальциевой соли по реакции кетонизации с отщеплением CO_2 . Следовательно, **J** – циклопентанон. При добавлении к нему основания происходит депротонирование с образованием енолят-иона и алкилирование соединением **E** (см. формулу **K**). Соединение **Z** содержит 9 атомов углерода и имеет при этом элемент симметрии (всего 5 типов атомов углерода). Единственный вариант – образование спиро[4,4]нонан-1,6-диона через депротонирование α -положения кетона и атаки енолят-иона на карбонильную группу.

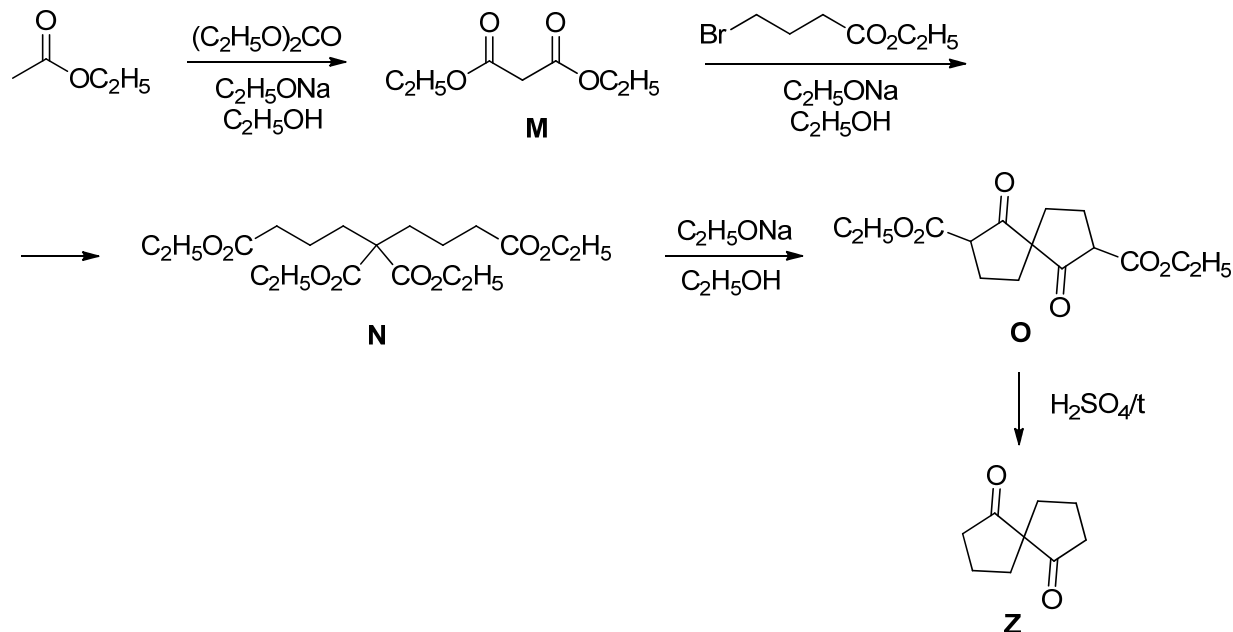


3. В соединении **Z** мы имеем дело с аксиальной хиральностью.



4. Очевидно, стадия получения **Z** из **O** не может быть сложноэфирной конденсацией. Такой конденсацией не может быть также превращение **M** в **N**, поскольку иначе соединение **N** содержало бы атом(ы) брома. Таким образом, к сложноэфирным конденсациям относятся превращение этилацетата и **L** в **M** и **N** в **O**. Следовательно, **L** – сложный эфир, содержащий три типа атомов углерода. Два из них – атомы углерода этильной группы, еще один – карбонильный атом углерода. Учитывая соотношение атомов углерода, единственным вариантом является диэтилкарбонат. Тогда продуктом реакции **M** должен быть диэтилмалонат. Реакция **M** с **E** приводит к соединению **N**, содержащему 19 атомов углерода. Это возможно только в случае двойного алкилирования диэтилмалоната (7 атомов углерода) двумя молекулами **E** (по 6 атомов углерода в каждой). Превращение **N** в **O** – вариант сложноэфирной конденсации. Реакция сопровождается потерей 4 атомов углерода, т.е. двух этоксигрупп.

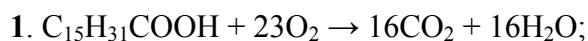
Нагревание **O** с кислотой приводит к гидролизу двух оставшихся сложноэфирных групп и декарбоксилированию образовавшейся дикетодикислоты (Это позволяет установить, что **Z** имеет формулу $C_9H_{12}O_2$, что может помочь в ответе на вопросы 2 и 3. Итак:



Система оценивания:

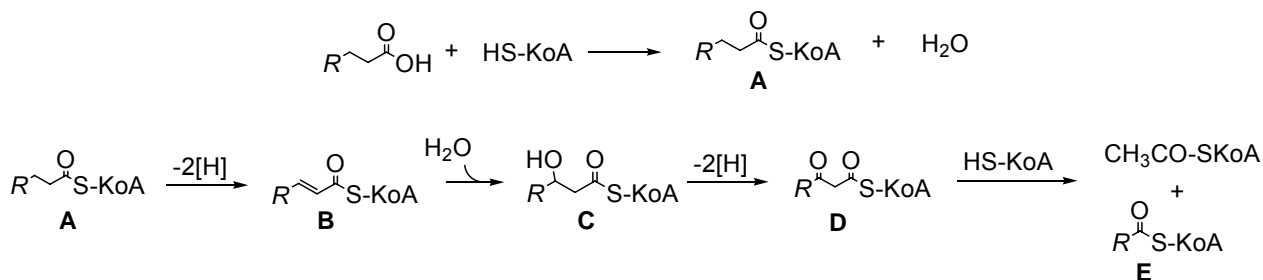
1. Структурные формулы соединений **A**, **X** и **Y** – по 2 балла. **Всего 6 баллов.**
 2. Структурные формулы соединений **B-K** и **Z** – по 1 баллу. **Всего 11 баллов.**
 3. Два энантиомера по 0.5 балла. **Всего 1 балл.**
 4. Структурные формулы соединений **L-N** – по 0.5 балла. **Всего 2 балла.**
- Итого – 20 баллов.**

Задача 11-5 (автор С. Г. Бахтин):

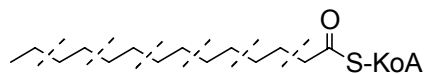


$$\Delta_r G^\circ_{298} = 16 \cdot (-395.4) + 16 \cdot (-237,1) - (-334.9) = -9785.1 \text{ (кДж)}.$$

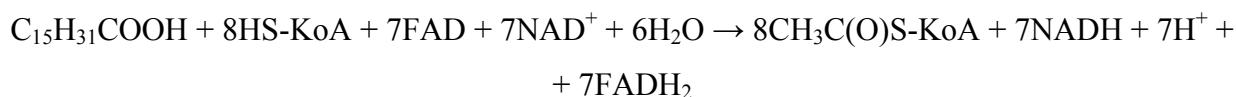
2.



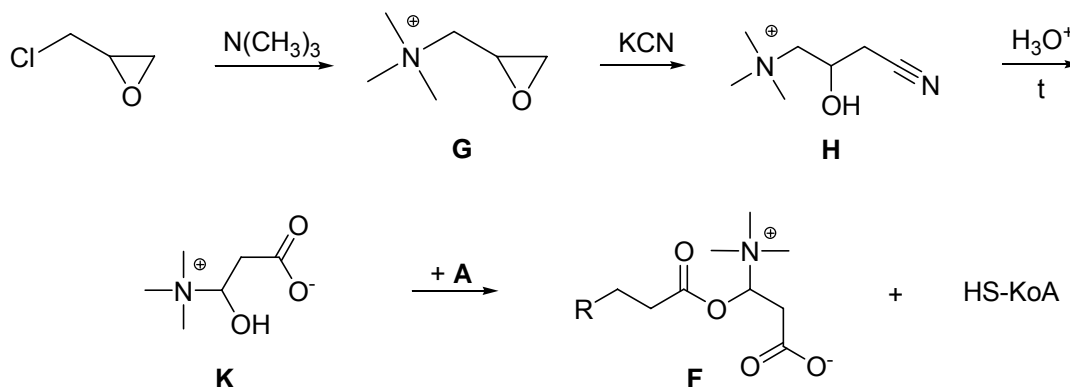
3. В результате одного оборота β -окисления за счет выделения $\text{CH}_3\text{CO-S-KoA}$ происходит укорочение углеродной цепи на 2 атома С. Тогда соединение **Е** пройдет 6 циклов β -окисления:



Поскольку **Е** само образовалось за счет одного оборота, то в итоге в случае пальмитиновой кислоты цикл повторится 7 раз. Уравнение реакции имеет вид:



4.



5. При полном окислении молекулы пальмитиновой кислоты образуется $7 \cdot 2 + 7 \cdot 3 + 8 \cdot 12 = 131$ молекула АТФ.

6. Поскольку 1 молекула АТФ была использована в самом начале для активации пальмитиновой кислоты при получении её КоА-производного, то реальный выход АТФ составляет $131 - 1 = 130$ молекул. Тогда $\alpha = (130 \cdot 34.5) / 9785.1 \cdot 100 \% = 46 \%$. Оставшаяся часть энергии теряется в виде тепла.

Система оценивания

1. Уравнение окисления $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – 1 балл, расчет $\Delta_r G^\circ_{298}$ – 1 балл. Всего 2 балла.
 2. Структурные формулы соединений **А–Е** – по 2 балла. Всего 10 баллов.
 3. Число оборотов – 1 балл, уравнение окисления – 1 балл. Всего 2 балла.
 4. Структурные формулы соединений **Г–Н** и **К** – по 1 баллу. Всего 4 балла.
 5. 1 балл.
 6. 1 балл.
- Итого – 20 баллов.