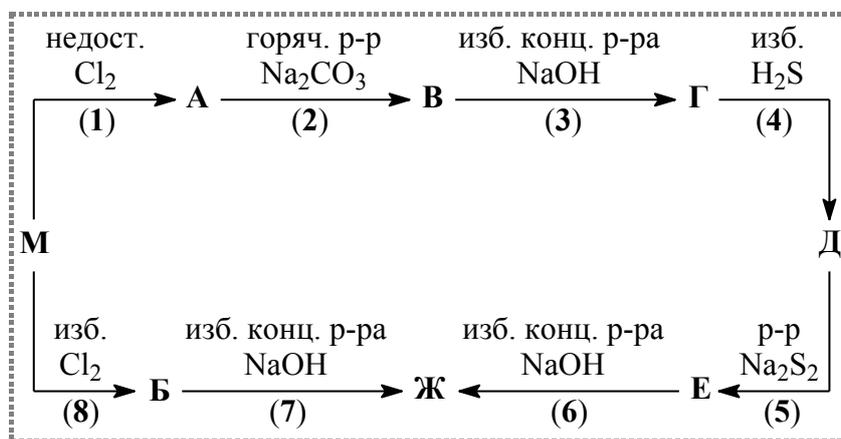


ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

На предложенной схеме представлены превращения неорганических соединений **А–Ж**, содержащих в своем составе простое кристаллическое вещество **М** с металлическим блеском.



Известно, что массовое содержание **М** в соединении **А** в 1,311 раза больше, чем в **Б**.

1. О каком простом веществе **М** идет речь в условии задания? Свой ответ подтвердите соответствующими расчетами.
2. Определите вещества **А–Ж** и напишите уравнения реакций (1 – 8), приведенных на схеме.
3. При растворении соединения **А** в воде образуется белый мутный раствор, содержащий мелкие частицы соединения **З**, состоящего из трех элементов в мольном соотношении 1 : 1 : 1. Каков состав соединения **З**? Напишите уравнение реакции, происходящей при растворении **А** в воде. Как можно избежать образования **З** при приготовлении раствора **А**?
4. Соединение **Б** представляет собой бесцветную «дымящую на воздухе» жидкость. Напишите уравнение реакции, объясняющей появление «дыма» на воздухе из жидкости **Б**.

Задача 11-2

Путешествуя по Вселенной, Вы попали на далекую планету Протоляндия, где были схвачены стражей короля планеты, которого зовут Бренстед-Лоури. Все жители планеты безоговорочно верят в протолитическую теорию Бренстеда-Лоури. Отпустить Вас могут только в том случае, если Вы пройдете испытание на знание основных постулатов теории и покажете

умение использовать ее для решения задач. Вам необходимо ответить на перечисленные ниже вопросы.

1. Что такое кислота согласно теории Бренстеда-Лоури?
2. Что такое основание согласно теории Бренстеда-Лоури?
3. Что называют сопряженными кислотой и основанием?
4. Какими выражениями определяются константа кислотности и константа основности?
5. Что такое ионное произведение воды (константа автопротолиза воды)?
6. Как связаны константа кислотности кислоты и константа основности сопряженного ей основания?
7. Что такое pH?
8. В водном растворе смешаны серная и соляная кислоты (такую смесь используют для растворения некоторых руд). Смесь имеет pH 0,00. После разбавления в 100 раз pH смеси составил 1,92. Известно, что константа основности сульфат-иона $K_b = 8,33 \cdot 10^{-13}$.

Найдите концентрации (моль/л) кислот в исходном растворе.

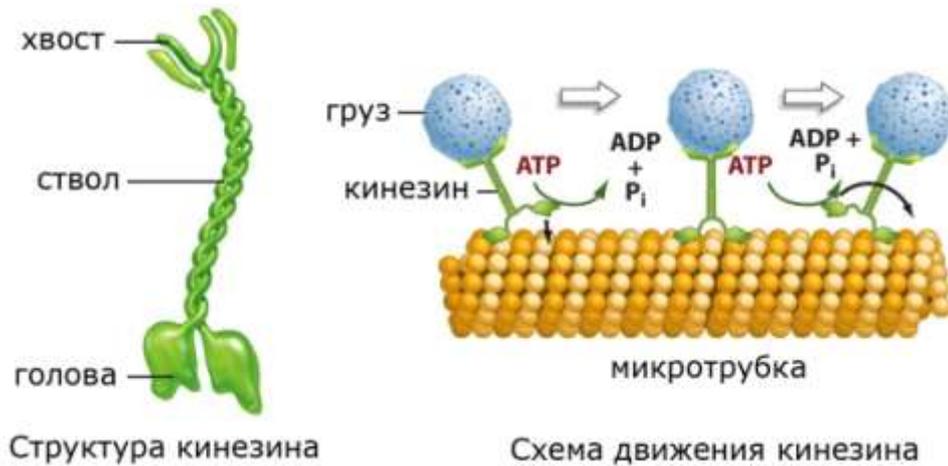
Какое значение будет иметь pH, если разбавленный в 100 раз раствор кислот разбавить еще в 100 раз?

Какие значения pH имел бы раствор с исходным значением pH 0,00 после разбавления в 100 и 10000 раз, если бы он содержал только соляную кислоту?

Задача 11-3

Термодинамика и кинетика молекулярных моторов

Молекулярные моторы используются клетками для транспортных целей – переноса клеточных компонентов из одной части клетки в другую. Это – очень эффективные наностройства, работающие на «экологически чистом» топливе – АТФ (на рис. АТР). Один из важнейших молекулярных моторов – белок кинезин, который передвигается по микротрубочкам, состоящим из другого белка – тубулина. Кинезин представляет собой фермент, АТФазу, ускоряющий гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ). Энергия Гиббса гидролиза ($\Delta G = -53$ кДж/моль) частично переходит в механическую энергию движения кинезина.



Структура кинезина

Схема движения кинезина

1. Напишите уравнение гидролиза АТФ в ионном виде, считая, что все фосфатные остатки в АТФ и в органическом продукте гидролиза полностью ионизованы.

2. Длина шага кинезина составляет 8 нм. На каждом шаге гидролизуется одна молекула АТФ, и белок развивает силу 5 пН. Рассчитайте КПД молекулярного мотора, то есть отношение производимой работы к теоретически возможной.

Микротрубка макроскопической длины была помещена в раствор свободного кинезина $P_{\text{своб}}$, и в растворе установилось динамическое равновесие между свободным кинезином и кинезином, связанным с трубкой $P_{\text{связ}}$:

$$P_{\text{связ}} \rightleftharpoons P_{\text{своб}} + \Omega,$$

где Ω – свободный центр связывания (сайт) на поверхности трубки. Это равновесие характеризуется термодинамической константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[P_{\text{своб}}] \Theta_0}{\Theta_{\text{связ}}},$$

где Θ_0 – доля свободных сайтов на поверхности трубки, $\Theta_{\text{связ}}$ – доля сайтов, занятых молекулами кинезина.

3. Предположите, как зависит константа связывания от температуры. Кратко обоснуйте.

4. Определите долю занятых сайтов в растворе с концентрацией свободного кинезина 50 нМ, если $K_d = 0.4$ мкМ.

Скорость движения кинезина прямо пропорциональна скорости гидролиза АТФ в этом белке, которая зависит от концентрации АТФ в растворе:

$$v = \frac{v_{\max} [\text{АТФ}]}{K_M + [\text{АТФ}]}$$

v_{\max} – предельная скорость при очень большой концентрации АТФ, K_M – константа, которая не зависит от концентрации АТФ.

5. Изобразите (качественно) график зависимости скорости движения V кинезина по трубке от концентрации АТФ. Найдите максимальную скорость движения кинезина, если при $[\text{АТФ}] = 4$ мкМ она составляет 400 нм/с, а константа $K_M = 6$ мкМ. Начиная с какой концентрации АТФ в растворе скорость будет отличаться от максимальной не больше, чем на 1%?

6. Сколько молекул АТФ гидролизует каждую секунду на одной молекуле кинезина при максимальной скорости молекулярного мотора?

Дополнительная информация:

1) максимальная работа, производимая за счёт химической реакции, равна убыли энергии Гиббса;

2) масштабные приставки к единицам физических величин:

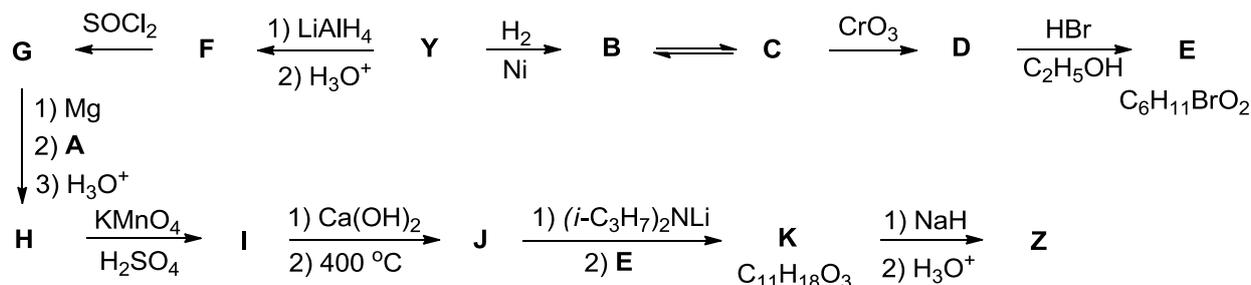
мк – микро (10^{-6}), н – нано (10^{-9}), п – пико (10^{-12}).

Задача 11-4

В вакуумированную ампулу поместили смесь 1,12 л (н. у.) углеводорода неразветвленного строения **X** с кислородом в стехиометрическом соотношении, достаточном для полного сгорания **X**. После сжигания смеси и охлаждения до 0°C образовалось 4,5 г H_2O , а давление в ампуле уменьшилось в 1,583 раза по сравнению с давлением до начала реакции. При восстановительном озонировании углеводорода **X** образуются соединения **Y**, имеющее молекулярную формулу $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, и соединение **A** в мольном соотношении 1 : 2.

1. Расшифруйте структурные формулы **X**, **Y** и **A**, подтвердив ответ расчетом.

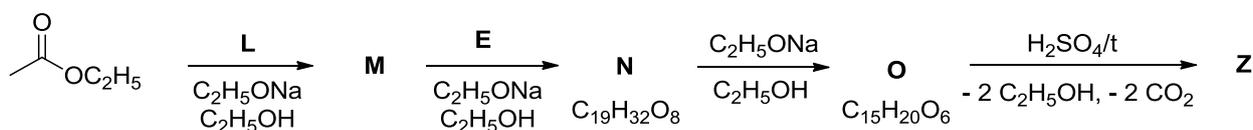
Из **Y** и **A** по приведенной ниже схеме получили хиральное соединение **Z**, которое, согласно спектрам ЯМР, содержит 5 типов атома углерода в соотношении 2 : 2 : 2 : 2 : 1.



2. Напишите структурные формулы **B** – **K** и **Z**, учитывая, что: а) **B** и **C** являются таутомерами, а **Y** и **D** – изомерами; б) массовая доля углерода в соединении **G** равна 37,8 %.

3. Изобразите строение энантиомеров соединения **Z**.

Альтернативный метод синтеза **Z**, две стадии которого представляют собой разновидности сложноэфирной конденсации, показан ниже:



4. Установите структурные формулы соединений **L**, **M**, **N** и **O**, учитывая, что все они содержат только углерод, водород и кислород, причем в соединении **L** имеется три типа атомов углерода в соотношении 2:2:1.

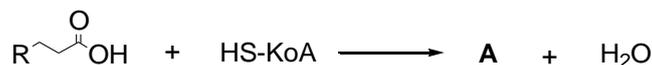
Задача 11-5

Жиры – одна из основных групп органических веществ, входящих наряду с белками и углеводами в состав всех растительных и животных клеток. Основная масса синтезированных в организме жиров откладывается в виде запасного жира в специальных жировых депо, откуда они по мере надобности доставляются кровью к местам использования и подвергаются переработке. Эта переработка начинается с гидролиза жиров при помощи специфических ферментов – липаз – с образованием глицерина и свободных жирных кислот (**ЖК**), молекулы которых используются нашим организмом в качестве «топлива».

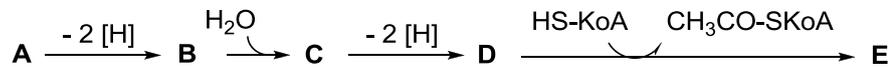
1. Напишите **уравнение** реакции полного окисления пальмитиновой кислоты ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$). Используя данные таблицы, рассчитайте **свободную энергию** ($\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж), **выделяющуюся** в этой реакции.

Вещество	$n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}_{(тв)}$	$\text{CO}_{2(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	-334.9	-395.4	-237.1

В клетках окисление ЖК ($\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) происходит в митохондриях. Первоначально ЖК активируются в цитоплазме за счет реакции:



Для осуществления этого эндотермического процесса необходима энергия, поэтому параллельно с реакцией активации ЖК идет гидролиз одной молекулы АТФ. Активированные ЖК претерпевают процесс так называемого β -окисления, происходящего у β -атома углерода; причем один оборот окисления включает следующие 4 стадии:



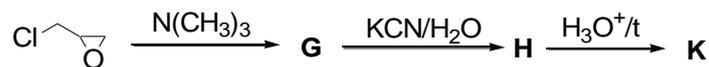
На первой стадии в роли окислителя выступают молекулы FAD, на третьей – NAD^+ .

2. Напишите структурные формулы соединений **В – Е**.

Образовавшийся продукт **Е** снова повторяет описанный выше ряд превращений до тех пор, пока полностью не распадется до $CH_3C(O)S-KoA$.

3. Сколько оборотов β -окисления пройдет в итоге одна молекула пальмитиновой кислоты? Напишите суммарное уравнение β -окисления пальмитиновой кислоты.

Способность вещества **А** доставляться из цитоплазмы к месту окисления – в митохондрии – резко возрастает в присутствии неканонической аминокислоты – карнитина (**К**). Соединение **А**, реагируя с **К** по обратимой реакции, временно превращается в соединение **В**, которое обладает хорошей способностью проникать внутрь митохондрии через мембрану. Благодаря такому свойству **К** ускорять процесс окисления ЖК, оно является одним из наиболее популярных и разрекламированных препаратов-жиросжигателей, используемых для похудения («Левокарнитин»). Химический синтез **К** осуществляют из эпихлоргидрина согласно схеме:



4. Напишите структурные формулы соединений **В – Н, К**.

АТФ – универсальный источник энергии для всех биохимических процессов. В организме АТФ синтезируется путем фосфорилирования АДФ, для своего протекания процесс требует притока энергии извне:



Энергия веществ, образовавшихся в ходе β -окисления жирных кислот, может быть использована для осуществления приведенного выше синтеза АТФ. Так, одна молекула $FADH_2$ или $NADH$ (восстановленная форма) в процессе окисления в дыхательной цепи и сопряженного с ним фосфорилирования даст 2 или 3 молекулы АТФ соответственно. Молекула $CH_3C(O)S-KoA$, «сгорая» в цикле Кребса, дает 12 молекул АТФ.

5. Рассчитайте количество молекул АТФ, образующихся при полном окислении молекулы пальмитиновой кислоты.

6. Используя результат ответа на вопрос п.1, вычислите долю (α , %) всей энергии пальмитиновой кислоты, которая расходуется для синтеза АТФ (учтите необходимость проведения первоначальной активации молекулы жирной кислоты). Куда, по Вашему мнению, идет оставшаяся часть энергии?