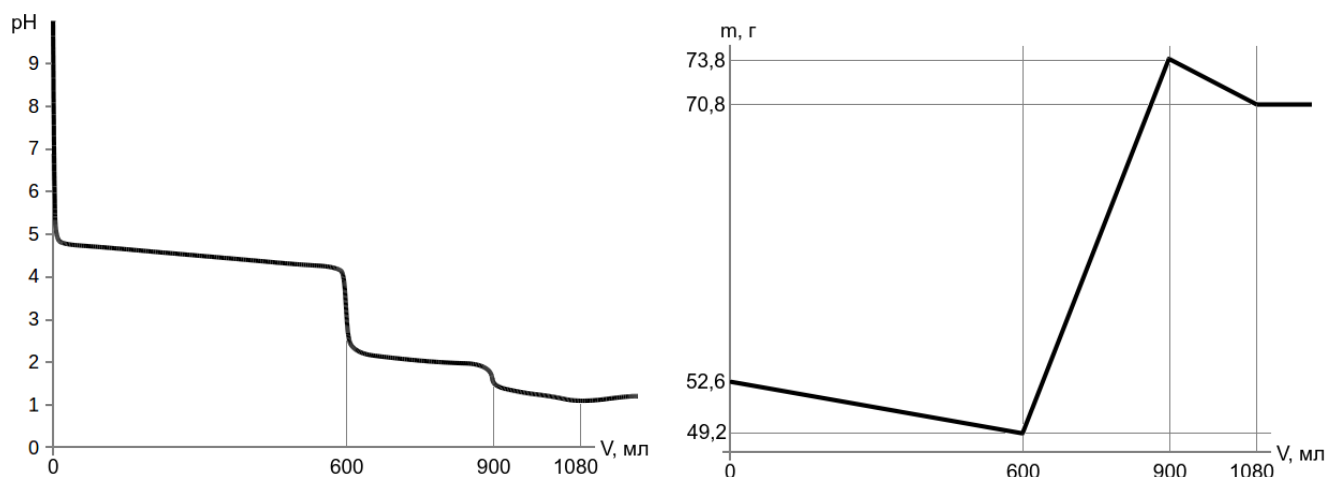


11 класс

Задача 11-1

Некоторая жёлтая соль весьма интересно себя ведёт под действием бромной воды. На графиках ниже показано, как изменяется pH раствора и масса твёрдого осадка при постепенном добавлении бромной воды (массовая доля брома 3,25%, плотность 1,03 г/см³) к водной суспензии, содержащей 52,6 г этой жёлтой соли:



Известно, что в ходе добавления первых 600 см³ бромной воды в растворе содержится лишь некоторая растворимая соль. После добавления ещё 300 см³ бромной воды единственным растворённым веществом является некоторая слабая кислота. В ходе добавления следующих 180 см³ в растворе накапливается вторая кислота, и новые порции добавляемой бромной воды уже не вступают в реакцию. Если отделить раствор, полученный после добавления 1080 см³ бромной воды, и прокипятить его, то выделяется 6 г газообразного брома и 3 г газообразного кислорода, а в растворе остаётся лишь упомянутая слабая кислота.

Что же касается осадка, то в ходе добавления первых 600 см³ бромной воды он светлеет, постепенно изменяя свой состав. Затем по мере добавления ещё 300 см³ бромной воды состав осадка не изменяется: он содержит две плохо растворимые соли в постоянном мольном соотношении. При добавлении следующих 180 см³ состав осадка снова постепенно изменяется, после чего в нём остаётся единственная светло-жёлтая соль, содержащая 42,55% брома по массе. Та же самая соль той же массы (70,8 г) остаётся, если отделить осадок после добавления 900 см³ бромной воды и нагреть его до 360 °С.

а) Назовите исходную жёлтую соль, учитывая, что она не содержит брома и обычно хранится в затемнённой посуде.

- б) Установите качественный состав как осадка, так и раствора на каждом из трёх этапов добавления бромной воды к суспензии.
- в) Объясните ход кривой рН, начиная от резкого падения в самом начале и заканчивая плавным подъёмом в самом конце.
- г) Составьте уравнения всех упомянутых в задаче превращений.

Задача 11-2

Взаимодействие равных количеств вещества **X**, ацетона и щавелевой кислоты приводит к образованию равных количеств вещества **A**, газа **Y** и газа **Z**. Вещество **A** в течение четырёх десятилетий после открытия считалось монокарбоновой кислотой, поскольку оттитровывалось с одним переходом при рН = 4,9, однако затем выяснилось, что молекула **A** не содержит карбоксильных групп. При нагревании выше 200 °С **A** разлагается на равные количества ацетона, газа **Y** и реакционноспособного газа **B**, склонного к димеризации. Известно, что продукт взаимодействия **X** с водой при нагревании отщепляет **Y** и превращается в кислоту **B**, которая при этом является продуктом взаимодействия **B** с водой, а продукт взаимодействия димера **B** с водой при нагревании отщепляет **Y** и превращается в ацетон. Действие **B** на **B** даёт ангидрид кислоты **B**, а относительные плотности газов **X** и **Y** по **Z** соответственно равны 2,43 и 1,57.

- а) Установите структурную формулу вещества **A** и объясните его столь ярко выраженные кислотные свойства.
- б) Как вы думаете, какую структурную формулу приписывали веществу **A** в первые 40 лет после его открытия?
- в) Приведите уравнения всех реакций, описанных в условии задачи, используя структурные формулы для органических веществ.
- г) Очень долгое время учёные не могли понять, какую же форму имеют молекулы вещества **X**. Как вы думаете, какие два варианта пространственного строения рассматривались учёными? Мотивируйте свой выбор.

Задача 11-3

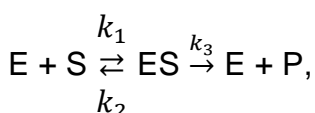
В живых организмах некоторые химические реакции проходят в миллионы раз быстрее, чем в обычных условиях. Это связано с тем, что в живых организмах в большом количестве существуют белковые молекулы, которые выступают в качестве катализаторов этих реакций. Такие белковые молекулы-катализаторы называются ферменты. Они

значительно ускоряют превращение субстрата (вещества, участвующего в ферментативной реакции) в продукт реакции.

Реакция $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ в биологических системах катализируется ферментом карбоангидразой. Карбоангидраза принадлежит к числу самых активных ферментов из всех известных. В отсутствие фермента константа скорости прямой реакции гидратирования CO_2 составляет $10^{-2} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а константа скорости обратной реакции равна $10^{-5} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В присутствии фермента скорость прямой реакции увеличивается в 10^7 раз.

а) Рассчитайте, чему станет равна скорость обратной реакции в присутствии фермента. Чему будет равна константа равновесия реакции в присутствии фермента?

Столь высокая эффективность ферментативного катализа связана с тем, что фермент способен очень избирательно связывать субстрат в фермент-субстратный комплекс, обладающий относительно невысокой энергией. Следовательно, в простейшем случае образование продукта в ферментативной реакции протекает по схеме



где E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт.

Кинетика такой реакции описывается моделью Михаэлиса-Ментен. Если скорость синтеза и распада фермент-субстратного комплекса одинаковы, то равновесная концентрация комплекса:

$$[\text{ES}] = [\text{E}] \cdot [\text{S}] / K_M,$$

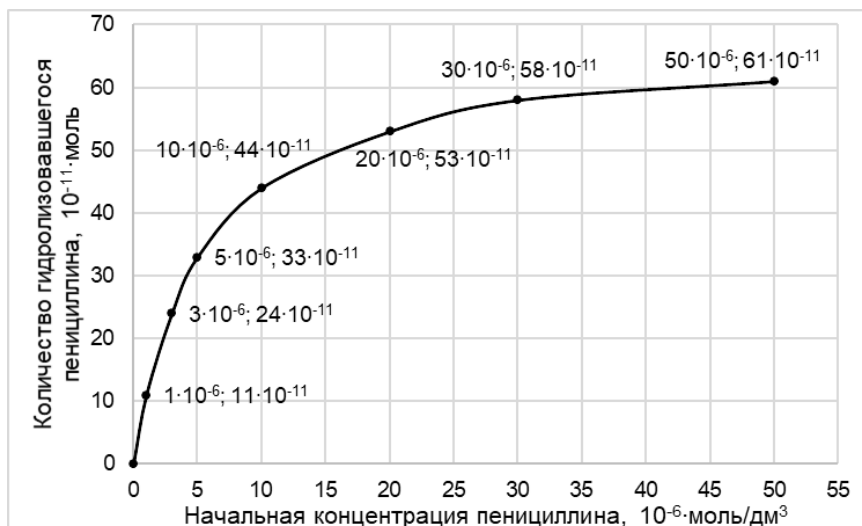
где K_M – константа Михаэлиса.

б) Для ферментативной реакции гидратирования CO_2 рассчитайте сумму констант скоростей реакций распада фермент-субстратного комплекса, если считать, что эта реакция подчиняется кинетике Михаэлиса-Ментен. Значение K_M для карбоангидразы составляет $8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, а константа скорости образования фермент-субстратного комплекса равна $10^{-2} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Приведите все необходимые промежуточные рассуждения и вычисления.

Максимальная скорость реакции v_{max} достигается при насыщении всех активных центров фермента субстратом. Скорость ферментативной реакции v связана с максимально возможной скоростью реакции v_{max} соотношением $v = v_{max} \frac{[\text{S}]}{[\text{S}] + K_M}$.

В организме некоторых бактерий присутствует фермент пенициллиназа, которая гидролизует и тем самым инактивирует пенициллин. Такие бактерии устойчивы к действию

пенициллина. Гидролиз пенициллина в присутствии пенициллиназы подчиняется кинетике Михаэлиса-Ментен. На графике приведены экспериментальные данные о количестве гидролизованного пенициллина в течение 1 минуты в определенном объеме раствора. Точки на графике соответствуют отдельным экспериментам, в которых варьировалась начальная концентрация пенициллина, причем в расчетах можно считать, что в ходе эксперимента она практически не изменялась.



в) *Рассчитайте по имеющимся данным значение K_m для ферментативного гидролиза пенициллина. Определите максимально возможную скорость данной ферментативной реакции.*

Задача 11-4

В природе минералы встречаются чаще всего не в виде индивидуальных образований, а в виде скоплений или сростаний с другими минералами. При этом возможно два варианта: секреции – заполнение пустот в осадочных или вулканических породах кристаллами других минералов, и конкреции – разрастание минерала внутри другого минерала.



Кварц в агатовой секреции



Кальцит в конкреции мергеля

Диоксид **X** является самым устойчивым химическим соединением металла, входящего в его состав. В природе диоксид **X** встречается в конкрециях. Некоторый минерал содержит 93,0% г вещества **X** по массе и примеси диоксида кремния. Было рассчитано, что в таком минерале массой 20,0 г содержится $5,702 \cdot 10^{24}$ протонов.

а) Расчетom установите химическую формулу вещества X.

Вещества **X**, **A**, **B** и **B** имеют одинаковый качественный состав. Соединения **A**, **B** и **B** являются продуктами внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций, протекающих при нагревании вещества **X**. При нагревании **X** до 600 °С образуется вещество **A**. Если температура нагрева **X** достигает 900 °С, то образуется вещество **B**. Если же нагрев проводят при 1400 °С, продуктом реакции является вещество **B**.

б) Приведите химические формулы веществ A, B и B. Запишите уравнения реакций их образования при нагревании X.

в) Приведите уравнения реакций взаимодействия веществ X, A, B и B с соляной кислотой. Приведите электронную конфигурацию катиона в образующейся соли. Водные растворы солей этого катиона, не зависимо от аниона в соли, практически не окрашены. Приведите объяснение этому факту. Укажите пространственное строение катиона металла в этих растворах.

X используется в современных щелочных батарейках. В них катод представляет собой смесь вещества **X** с углеродом или сажей, а анодом является цинковый порошок, пропитанный щелочным электролитом.

г) Запишите уравнения, соответствующие процессам, проходящим на аноде и катоде при использовании описанной щелочной батарейки.

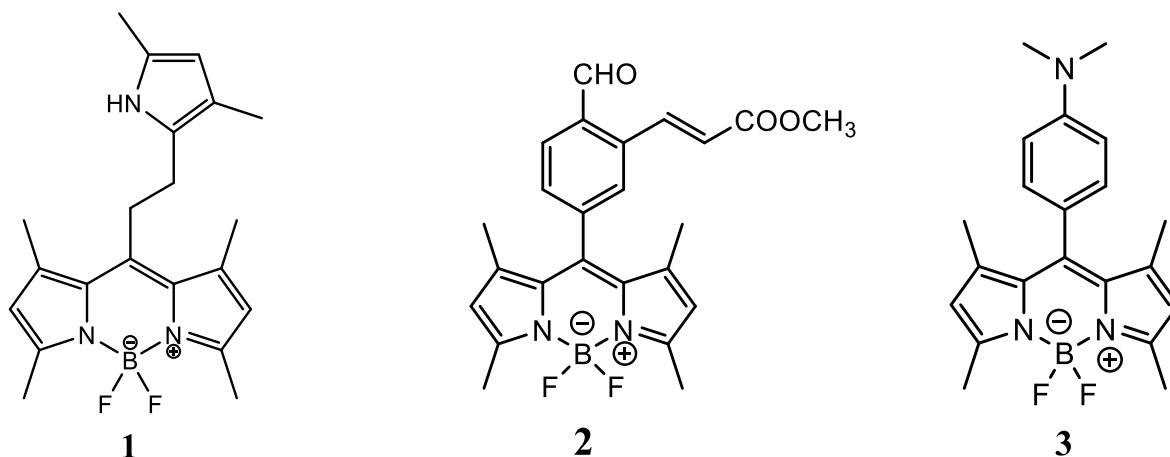
Вещество **Y** содержит тот же металл, что и вещество **X**. При растворении **Y** в воде образуется темно-фиолетовый раствор. Вещество **Y** можно получить осторожным добавлением к холодной концентрированной серной кислоте порошка широко известной соли, содержащей тот же металл, что и вещество **X**, в его высшей степени окисления. Охлаждение такой реакционной смеси ниже 6 °С приводит к образованию темно-красных летучих гигроскопичных кристаллов **Y**. Если вещество **Y** добавить к безводной серной кислоте, образуется оливково-зеленый раствор, в котором оксокатионы металла, входящего в состав **Y**, стабилизируются анионами, содержащими три атома серы. Вещество **Y** крайне реакционноспособно и неустойчиво. Даже незначительный нагрев приводит к его разложению с образованием вещества **X** и смеси газов. Образование одного из газов при разложении **Y** придает веществу **Y** специфический запах.

д) Приведите химическую и пространственную формулу вещества Y. Запишите уравнения всех описанных реакций. Приведите химическую и пространственную формулу аниона, образующегося при взаимодействии Y с безводной серной кислотой. Приведите название соответствующей этому аниону кислоты.

Задача 11-5

Органические красители нашли широкое применение в различных областях науки и промышленности. В частности, красители ряда BODIPY применяются для детектирования и количественного определения различных молекул за счет изменения длины волны и интенсивности испускаемого красителем света при протекании реакции с анализируемым веществом. Таким образом, краситель используется в качестве флуоресцентного зонда.

На рисунке ниже приведены структурные формулы различных представителей класса BODIPY. Краситель **1** используется для определения HClO в организме человека. Наличие HClO в клетках позволяет установить ряд патологических процессов, протекающих в организме. Для анализа сероводорода и его производных используют краситель **2**, продукт взаимодействия которого с сероводородом содержит 6,82% серы по массе. Для анализа содержания фосгена используют краситель **4**, отличающийся от остальных структурой только одного заместителя. Краситель **4** содержит 18,30% азота и 3,53% бора по массе, при этом продукт аналитической реакции содержит 16,87% азота.

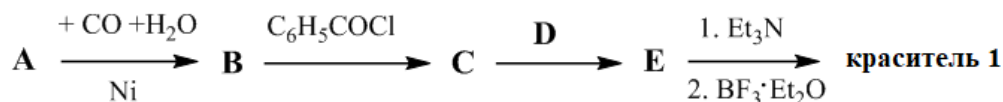


Краситель **3** используется для определения pH. Возможность определения pH основана на существовании красителя в двух формах: протонированной и депротонированной. Одна из этих форм обладает в 1226 большей удельной интенсивностью флуоресценции, чем другая. Зависимость интенсивности флуоресценции красителя **3** от pH раствора приведена ниже.

рН	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.	рН	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.	рН	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.
0	14392,8	3	9596,4	6	40,4
1	14328,2	4	2405,0	7	14,6
2	13713,2	5	293,2	8	12,0

- а) Расчетom установите молекулярную формулу красителя **4**. Приведите структурные формулы красителя **4**, а также продуктов взаимодействия красителей **1**, **2** и **4** с соответствующими анализируемыми веществами.
- б) Приведите структурные формулы протонированной и депротонированной форм красителя **3**. Какая из них способна к флуоресценции?
- в) Рассчитайте величину константы диссоциации протонированной формы красителя **3**.

Осуществить синтез красителя **1** можно из ацетиленa (**A**) и 2,4-диметилпиррола (**D**) по следующей схеме:



- г) Приведите структурные формулы соединений **A-E**. Предложите механизм образования **E** из **C** и **D**.
- д) Зачем на последней стадии синтеза использовался триэтиламин?