



Решения задач
VIII онлайн олимпиады Pagodane
I тур
11-12 классы

Задача 1. Модель атома водорода Бора

Между позитроном и отрицательно заряженным электроном существует сила кулоновского притяжения:

$$F_{\text{кулон}} = \frac{kq^2}{4r^2}$$

где q – заряд электрона, а r – радиус позитрония.

Электрон, вращающийся по круговой траектории, испытывает центростремительное ускорение:

$$F_{\text{центр}} = \frac{mv^2}{r}$$

Такое же центростремительное ускорение испытывает и позитрон.

Для каждой частицы справедливо равенство:

$$\frac{kq^2}{4r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

Для дальнейшего решения нам необходимо вспомнить уравнение длины волны де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Это выражения связывает корпускулярные и волновые свойства электрона.

Рассчитаем длину орбиты, по которой вращается электрон:

$$L = 2\pi r$$

Для того, чтобы существовала стоячая волна, в длину окружности должно вписываться целое количество длин волн. Таким образом:

$$L = 2\pi r = N\lambda,$$

где N – любое целое число

Теперь можем перейти к выводу выражения для энергии. Энергия позитрония – сумма потенциальной энергии (Кулоновское притяжение) и кинетической энергии (вращение **обоих** частиц):

$$E = E_p + 2E_k = -\frac{kq^2}{r} + mv^2$$

(Если у Вас не было коэффициента 2 перед кинетической энергией, то вы все равно получаете полный балл из-за неудачной формулировки в постановке задачи).

$$E = -4mv^2 + mv^2 = -3mv^2$$

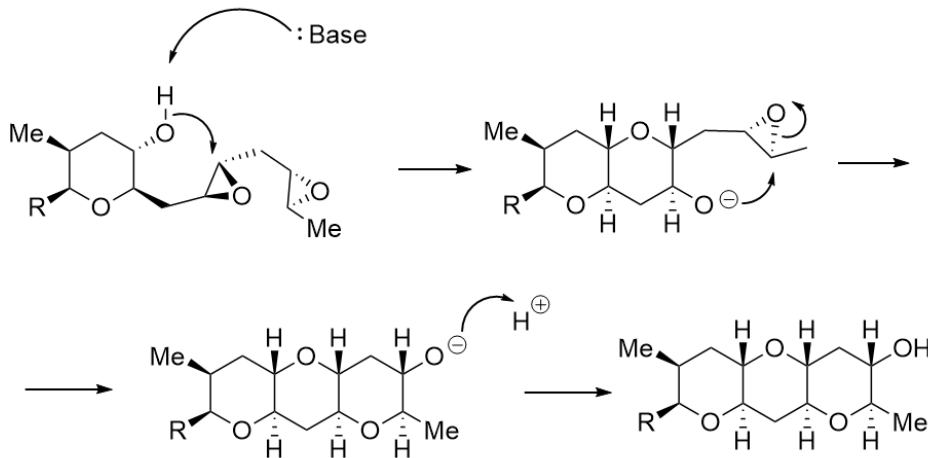
$$E = -\frac{3(mv)^2}{m} = -\frac{3h^2}{m\lambda^2}$$

$$E = -\frac{3h^2 N^2}{4m\pi^2 r^2}$$

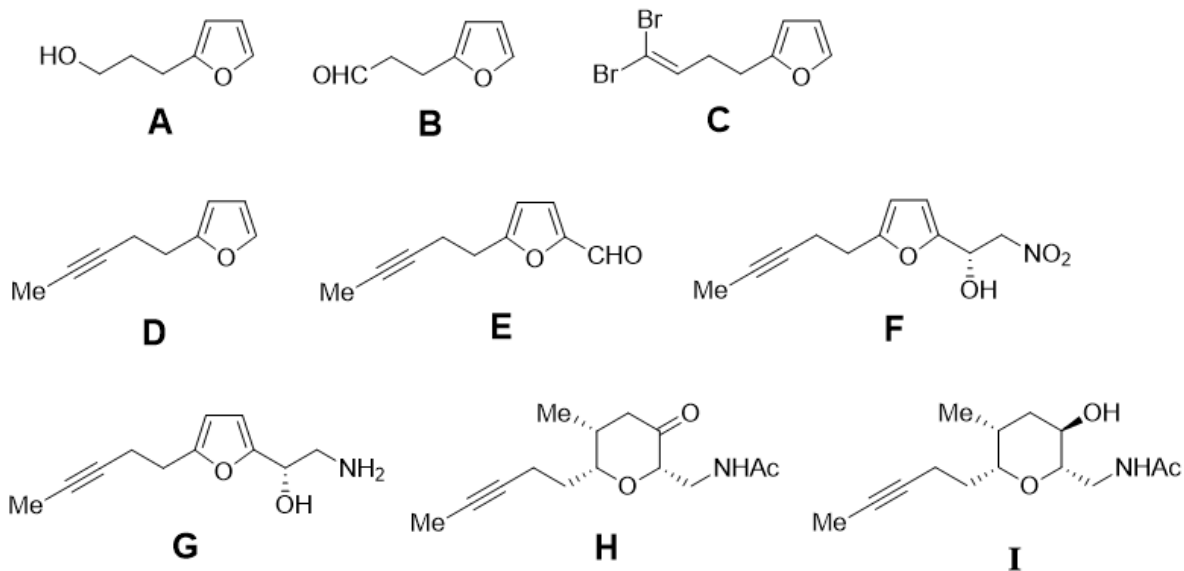
[10 баллов]

Задача 2. Морская беда

1) Биосинтез проходит *in vivo*, а значит основание и кислота однозначно от активных центров фермента, но их указывать в этой задаче не обязательно. За правильный механизм 2 балла.

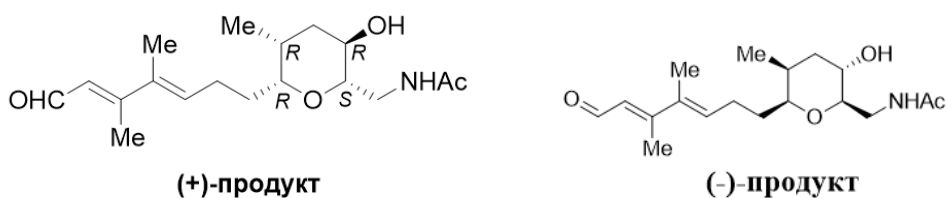


2)



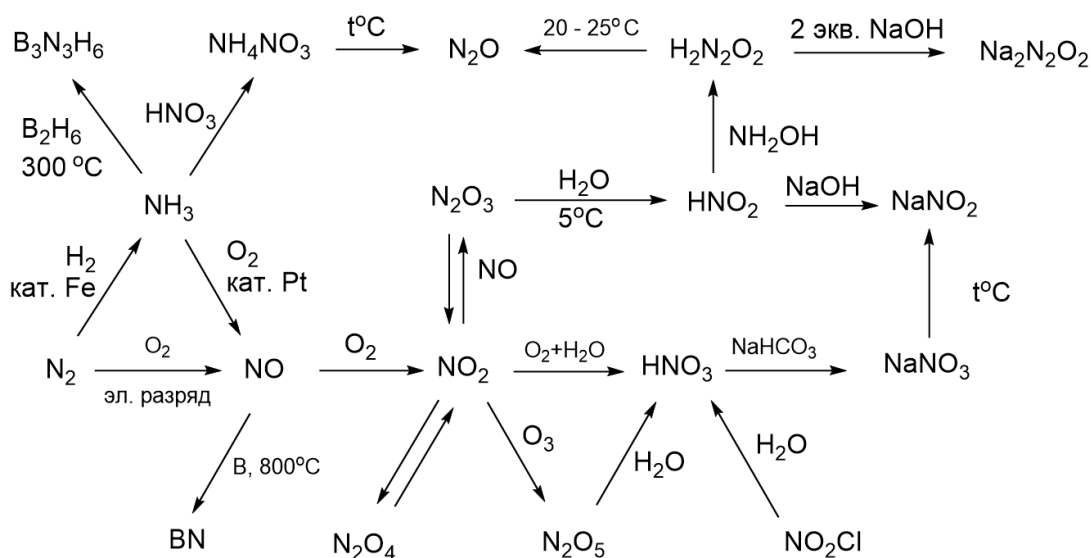
За каждую структуру 2 балла. Суммарно 18 баллов. -0.5 баллов за неправильные оптические центры.

3)

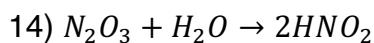
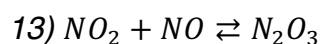
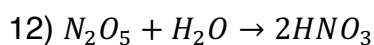
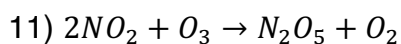
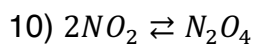
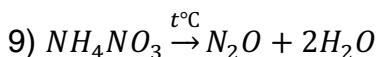
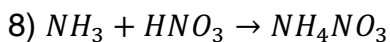
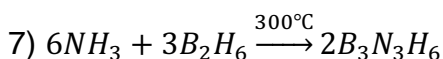
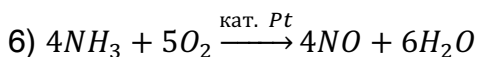
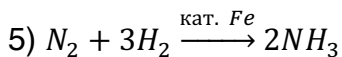
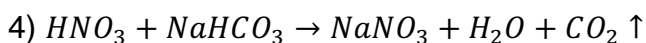
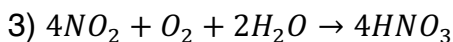
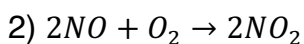
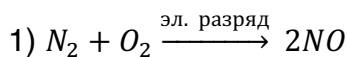


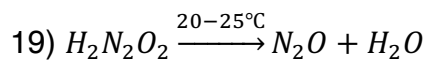
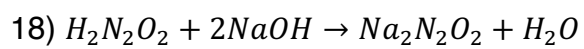
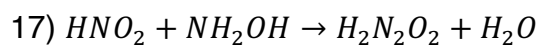
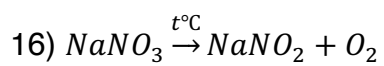
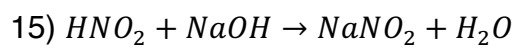
1 балл за правильный ответ (+)-продукт. 1 балл за правильную структуру энантиомера. За диастереомер 0 баллов.

Задача 3. Химия одного элемента



В комплекте задач некоторые вещества были убраны.





Задача 4. Химическое равновесие

1) Запишем квазистационар по ES для схемы Михаэлис-Ментен:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$k_1[E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$$

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{(k_{-1} + k_2)}$$

1 балл за уравнение квазистационарного приближения, 1 балл за вывод концентрации.

Запишем квазистационар по ES для схемы бесконкурентного ингибирования:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] - k_3[ES][I] + k_{-3}[ESI] = 0$$

Так как $k_3[ES][I] = k_{-3}[ESI]$, получаем такое же выражение для $[ES]$, как и в схеме Михаэлис-Ментен:

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{(k_{-1} + k_2)}$$

1 балл за уравнение квазистационарного приближения, 1 балл за вывод концентрации.

Всего - 4 балла за пункт.

2) Для схемы Михаэлис - Ментен:

$$[E]_0 = [ES] + [E]$$

Для схемы бесконкурентного ингибирования:

$$[E]_0 = [ES] + [E] + [ESI]$$

По одному баллу за каждое уравнение материального баланса.

Всего - 2 балла за пункт.

3) Воспользовавшись уравнением материального баланса из пункта 2 и выражением для $[ES]$ из пункта 1, получаем:

$$E_0 = [ES] + [E]$$

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] = k_1([E]_0 - [ES])[S]$$

$$(k_{-1} + k_2)[ES] = k_1[E]_0[S] - k_1[ES][S]$$

$$(k_{-1} + k_2 + k_1[S])[ES] = k_1[E]_0[S]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{(k_{-1} + k_2 + k_1[S])}, \text{ так как } \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = k_m, \text{ получаем:}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{(k_m + [S])}$$

$$r = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{(k_m + [S])}$$

1 балл за преобразование в уравнении материального баланса, 2 балла за выражение $[ES]$ через $[E]_0$, 1 балл за финальное выражение скорости.

Всего - 4 балла за пункт.

4) Если посмотреть на выражение скорости из пункта 3, можно заметить, что k_m является концентрацией субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости:

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{(k_m + [S])}, \text{ при } k_m = [S]$$

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{(k_m + [S])} = \frac{k_2 E_0}{2} = \frac{r_{max}}{2}$$

1 балл за утверждение, 1 балл за математическое доказательство.

Всего 2 балла за пункт.

5) Стратегия решения похожа на ту, что в пункте 3.

$$[E]_0 = [ES] + [E] + [ESI]$$

$$[E]_0 = \frac{k_1[E][S]}{(k_{-1} + k_2)} + [E] + \frac{[ES][I]}{k_I}$$

$$[E]_0 = \frac{k_1[E][S]}{(k_{-1} + k_2)} + [E] + \frac{k_1[E][S][I]}{k_I(k_{-1} + k_2)}$$

$$[E]_0 = [E] \left(\frac{k_1[S]}{(k_{-1} + k_2)} + 1 + \frac{k_1[S][I]}{k_I(k_{-1} + k_2)} \right)$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{(k_{-1} + k_2)}$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{(k_{-1} + k_2) + [S]k_1 + \frac{[S]k_1[I]}{k_I}}, \text{ так как } \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = k_m, \text{ получаем:}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{k_m + [S] \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)}$$

$$r = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{k_m + [S] \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)} = \frac{r_{max}[S]}{k_m + [S] \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right)}$$

1 балл за преобразование в уравнении материального баланса, 3 балла за выражение $[ES]$ через $[E]_0$, $[I]$, K_I , 1 балл за финальное выражение скорости.

6) Приведем выражения скорости в подходящий для построения графика вид:

Схема Михаэлис - Ментен:

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m + [S]}{r_{max}[S]}$$

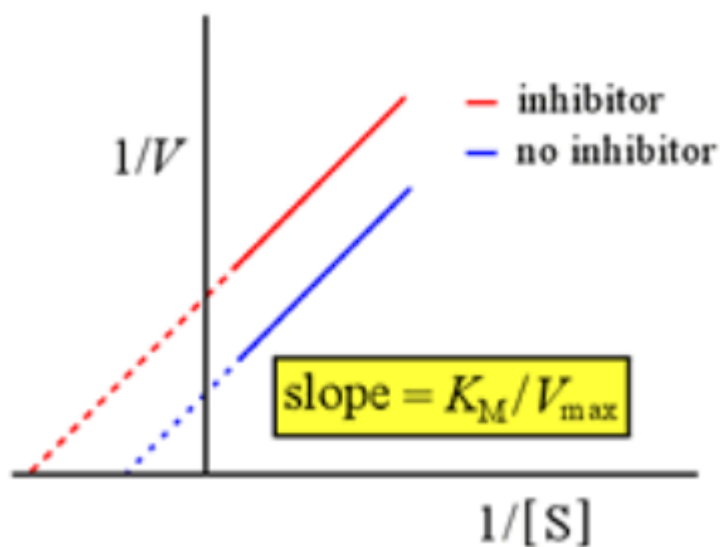
$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{r_{max}} \left(\frac{1}{[S]} \right) + \frac{1}{r_{max}}$$

Бесконкурентное ингибирование:

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m + [S](1 + \frac{[I]}{K_I})}{r_{max}[S]}, \text{ обозначим } 1 + \frac{[I]}{K_I} = const$$

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{r_{max}} \left(\frac{1}{[S]} \right) + \frac{const}{r_{max}}$$

Из полученных уравнений видим, что графики будут линейными и параллельными друг другу. График для бесконкурентного ингибирования будет расположен выше, так как $(1 + \frac{[I]}{K_I}) > 1$.



$\frac{1}{r}$ для бесконкурентного ингибирования имеет большее значение, чем $\frac{1}{r}$ для реакции без ингибитора при одинаковой концентрации субстрата. Значит, скорость реакции больше в случае, когда в системе нет ингибитора.

По одному баллу за преобразование каждого из уравнений, 2 балла за обоснование взаиморасположения графиков, 2 балла за графики, 2 балла за вывод.

Всего - 8 баллов.

7) Рассчитаем k_2 :

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = k_m$$

$$k_2 = 0.0884 \text{ c}^{-1}$$

Рассчитаем скорость реакции для случая без ингибитора в системе:

$$r_0 = \frac{k_2[E]_0[S]}{(k_m + [S])} = \frac{0.0884 * 0.005 * 0.122}{(23.31 + 0.122)} = 2.301 * 10^{-6}$$

Рассчитаем скорость реакции для случая с ингибитором в системе:

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{k_m + [S](1 + \frac{[I]}{K_I})} = \frac{0.0884 * 0.005 * 0.122}{23.31 + 0.122(1 + \frac{0.7}{1.54})} = 2.296 * 10^{-6}$$

Отсюда,

$$degree = \left(1 - \frac{r}{r_0}\right) * 100\% = \left(1 - \frac{2.296}{2.301}\right) * 100\% = 0.2173\%$$

1 балл за вычисление k_2 , по 1.5 балла за нахождение скоростей, 1 балл за нахождение *degree*.

Всего - 5 баллов.