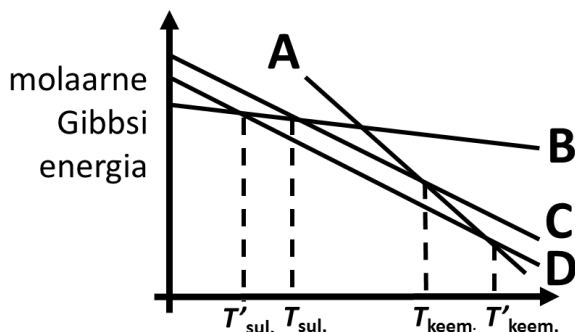


2017/2018. õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesannete lahendused
11.–12. klass

1. a) Vee temperatuur ei muutu. (1)
b) **A** – gaasiline, **B** – tahke, **C** – vedel (1)
c) ja d) Kõik õiged (2), üks õige (1)



Joone õige asukoht võrreldes joonega **C** ja ei lõika **C**-d. (0,5)
Joon **D** lõikub **B**-ga **C–B** lõikumiskohast vasakul, joon **D** lõikub **A**-ga **C–A** lõikumiskohast paremal. (2×0,5)
Õige T'_{keem} ja õige T'_{sul} . (2×0,5)

e) $n(\text{NaCl}) = \frac{4,2 \text{ g}}{58,44 \text{ g/mol}} = 0,072 \text{ mol}$ (0,5)

$c_m = \frac{0,072 \text{ mol}}{0,100 \text{ kg}} = 0,72 \text{ mol/kg}$ (0,5)

$\Delta T = 2 \cdot 0,72 \text{ mol/kg} \cdot 1,86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol} = 2,7 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,5)

2 on antud võrrandis van't Hoffi koefitsient mis tähendab, et NaCl annab lahusesse 2 mooli ioone 1 mooli lisatud soola kohta. (0,5)

Vee külmumistemperatuur langeb **2,7 °C**. **8,5 p**

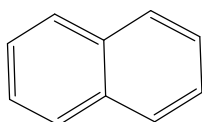
2. a) Arvutame, mitu süsinikuaatomit on molekulis ühe vesinikuaatomi kohta:
 $14,9 \cdot A_r(\text{H})/A_r(\text{C}) = 14,9 \cdot 1,008/12,011 = 1,25$ (0,5)

Teades, et vesinikuaatomeid on molekulis kahe võrra vähem, võime kirjutada võrrandi: $n/(n - 2) = 1,25$. (0,5)

Lahendades võrrandi, saame $n = 10$. (0,5)

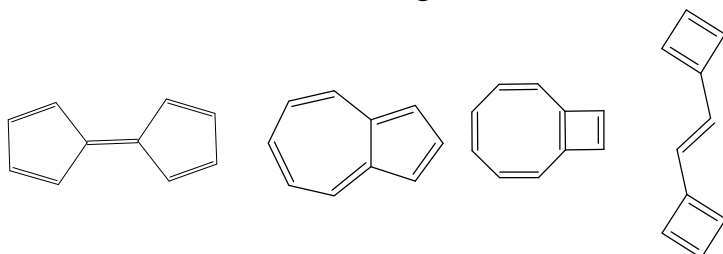
Seega on ühendi **X** brutovalem **C₁₀H₈**. (0,5)

- b) **X** – naftaleen (1)



(1)

- c) Mõned, kuid mitte kõik õiged lahendused:



(3×1)

d) Arvutame naftaleeni hulga:

$$n_{\text{naftaleen}} = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{128,17 \text{ g/mol}} = 7,80 \text{ mol} \quad (0,5)$$

Lähtudes ideaalgaasi olekuvõrrandist $pV = nRT$, avaldame $n = pV/(RT)$ ning teostame vajalikud ühikute teisendused ning arvutame vesiniku hulga balloonis enne ja pärast reaktsiooni toimumist.

$$T_{\text{alg}} = 273,15 \text{ K} + 25,2 \text{ K} = 298,4 \text{ K} \quad (0,5)$$

$$T_{\text{lõpp}} = 273,15 \text{ K} + 21,5 \text{ K} = 294,7 \text{ K} \quad (0,5)$$

$$n_{\text{alg}}(\text{H}_2) = \frac{p_{\text{alg}} V}{RT_{\text{alg}}} = \frac{22,1 \text{ atm} \cdot 100 \text{ dm}^3}{0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298,4 \text{ K}} \approx 90,3 \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$n_{\text{lõpp}}(\text{H}_2) = \frac{p_{\text{lõpp}} V}{RT_{\text{lõpp}}} = \frac{16,2 \text{ atm} \cdot 100 \text{ dm}^3}{0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 294,7 \text{ K}} \approx 67,0 \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$\Delta n(\text{H}_2) = n_{\text{alg}}(\text{H}_2) - n_{\text{lõpp}}(\text{H}_2) = 90,3 \text{ mol} - 67,0 \text{ mol} = 23,3 \text{ mol} \quad (0,5)$$

Arvestades, et vaid 67% vesinikku võttis reaktsioonist osa, saame:

$$n(\text{H}_2) = 0,670 \cdot \Delta n(\text{H}_2) = 0,670 \cdot 23,3 \text{ mol} = 15,6 \text{ mol} \quad (0,5)$$

Arvutame, mitu mooli vesinikku reageeris ühe mooli naftaleeniga:

$$x = \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{naftaleen}}} = \frac{15,6 \text{ mol}}{7,80 \text{ mol}} = 2 \quad (0,5)$$

Järelikult liitus ühele naftaleeni molekulile vesinikku 2 molekuli ehk 4 aatomit. Seega on ühendi **Y** brutovalem $\text{C}_{10}\text{H}_{8+4}$ ehk $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. (0,5)



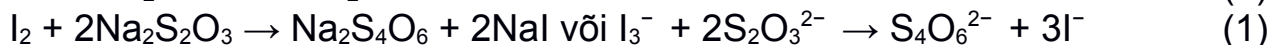
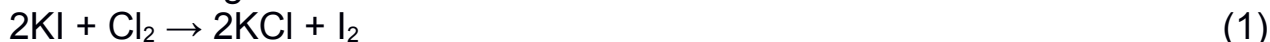
f) Sõltuvalt alifaatse osa täpsest stereoisomeeriast esineb molekulil kas 0 või 1 sümmeetriatasandit, mõlemad vastused loetakse õigeks. (1)

13 p

3. a) Happelises keskkonnas: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HClO} \rightarrow \text{CO}(\text{NHCl})(\text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O}$ (1)

Kõik muud variandid, kus rohkem Cl on reageerinud on ka sobilikud.

Tiitrimisel kulgevad reaktsioonid:



Kui tiitrimise reaktsioonides on tasakaalustamise või mõne reagenti või produkti viga, siis anda 0,5p.

b) $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 26,20 \text{ cm}^3 \cdot 0,00100 \text{ M} = 2,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ (0,5)

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{2,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{2} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (0,5)$$

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 70,90 \text{ g/mol} \cdot 1000 \text{ mg/g}}{1,00 \text{ dm}^3} = 0,929 \text{ mg/dm}^3 \quad (1)$$

- c) Vastavate vormide osakaalu saab lihtsalt mõjutada basseinivee pH-d muutes:

$$pK_a(\text{HClO}) = -\log \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 7,5 \quad (1)$$

$$\text{Sellesse võrrandisse asendatakse } [\text{ClO}^-]/[\text{HClO}] = 1 \quad (0,5)$$

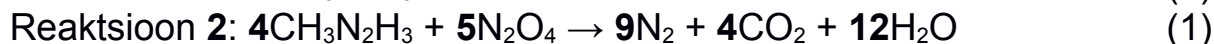
$$-\log([\text{H}^+]) = \text{pH} = 7,5 \quad (1)$$

- d) Antud analüüsi käigus analüüsitakse tegelikult kõiki oksüdeerijaid, mistõttu on analüüs häiritud ka lahuses lahustunud hapnikust või muudest oksüdeerijatest, mida basseinivees võib esineda, põhjustades Cl_2 sisalduse ülehindamist. (0,5 + 0,5)

Samuti ei ole Cl_2 püsimine lahuses stabiilne, eriti hapestatud segus, mistõttu osa sellest võib proovist gaasina eralduda, põhjustades Cl_2 sisalduse alahindamist. (0,5 + 0,5)

Lisaks võib KI ja Cl_2 reaktsiooni tagajärjel tekkiv I_2 reageerida mõne basseinivees oleva komponendiga, mistõttu alahinnatakse tulemust väiksema $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kulu tõttu. (0,5 + 0,5) **10,5 p**

4. a) **Reaktsioon 1:** $2\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)



- b) Reaktsioon 1 jaoks saame energia jäävuse seaduse põhjal järgneva võrrandi:

$$-n_{\text{hüd}} \Delta H_{r1}^0 = C_{\text{kal}} \Delta T + \frac{n_{\text{hüd}} \Delta T}{V_{\text{hüd}}} [v_{\text{N}_2} c_{v, \text{N}_2} + v_{\text{CO}_2} c_{v, \text{CO}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} c_{v, \text{H}_2\text{O}}] \quad (1)$$

$n_{\text{hüd}}$ on hüdrasiini kogus moolides, ΔT temperatuuri muutus, C_{kal} kalorimeetri soojustahtuvus ja v_i saaduste stöhiomeetrised koefitsendid.

Sellest järeldub, et reaktsiooni 1 entalpia on: (1)

$$[v_{\text{N}_2} c_{v, \text{N}_2} + v_{\text{CO}_2} c_{v, \text{CO}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} c_{v, \text{H}_2\text{O}}] / V_{\text{hüd}} = 200,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta H_{r1}^0 = \frac{-12,50 \text{ K} \cdot (2260 \text{ J/K} + \frac{1,000 \text{ g}}{46,07 \text{ g/mol}} \cdot 200,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}})}{\frac{1,000 \text{ g}}{46,07 \text{ g/mol}}} \approx -1305 \text{ kJ/mol}$$

Reaktsiooni 2 entalpia leidmiseks peab kõigepealt reaktsiooni 1 entalpia ja saaduste tekkeentalpia kaudu leidma metüülhüdrasiini tekkeentalpia. Teades, et lihtainete (N_2 ja O_2) tekkeentalpia on 0, saame

$$\Delta H_{f, \text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3}^0 = (\Delta H_{f, \text{CO}_2}^0 + 3 \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^0) - \Delta H_{r1}^0 = 54 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

Kõigi ainete tekkeentalpia põhjal saame leida reaktsiooni 2 entalpia: (1)

$$\Delta H_{r2}^0 = (\Delta H_{f, \text{CO}_2}^0 + 3 \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^0) - \Delta H_{f, \text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3}^0 + 1,25 \Delta H_{f, \text{N}_2\text{O}_4}^0 = -1316 \text{ kJ/mol}$$

- c) Reaktsiooni 1 käigus reageeriva metüülhüdrasiini hulk moolides:

$$M_{\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3} n_1 + 2,5 M_{\text{O}_2} n_1 = 1 \text{ g} \quad (1)$$

Lahendades võrrandi, saame $n_1 = 0,00793 \text{ mol}$ ning

$$Q_1 = n_1 \Delta H_{r1}^0 = -10,3 \text{ kJ} \quad (1)$$

Sarnase lähenemisega saame reaktsioon 2 korral

$$M_{\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3} n_2 + 1,25 M_{\text{N}_2\text{O}_4} n_2 = 1 \quad (1)$$

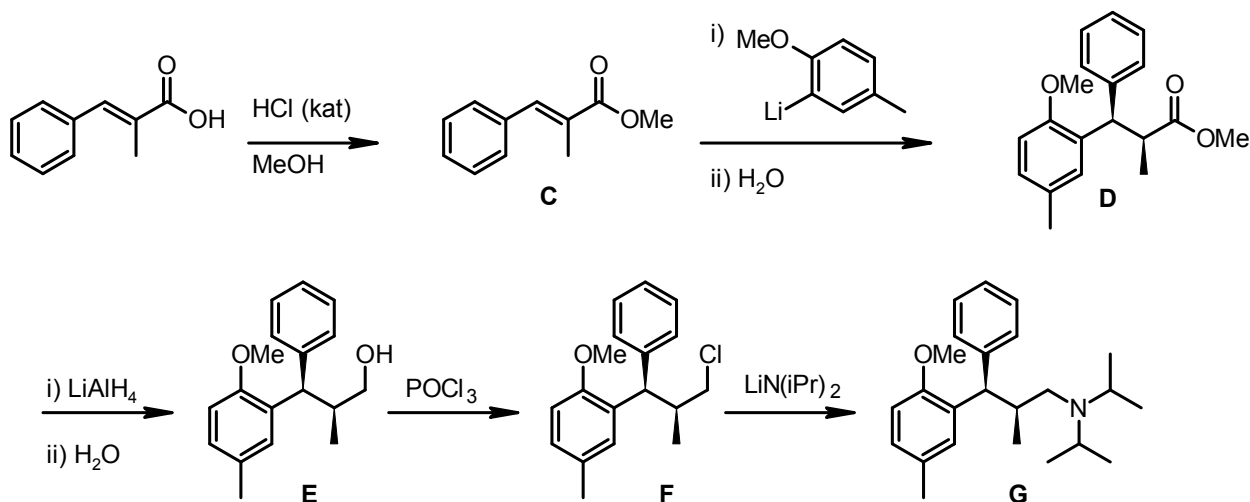
$$\text{Võrrandist } n_2 = 0,00621 \text{ mol ja } Q_2 = n_2 \Delta H_{r,2}^0 = -8,17 \text{ kJ.} \quad (1)$$

d) Kuna 1 g reaktsiooniseguga eraldub hapniku kasutades 2,1 kJ võrra rohkem soojust, oleks mõistlikum O₂ kasutada. (1)

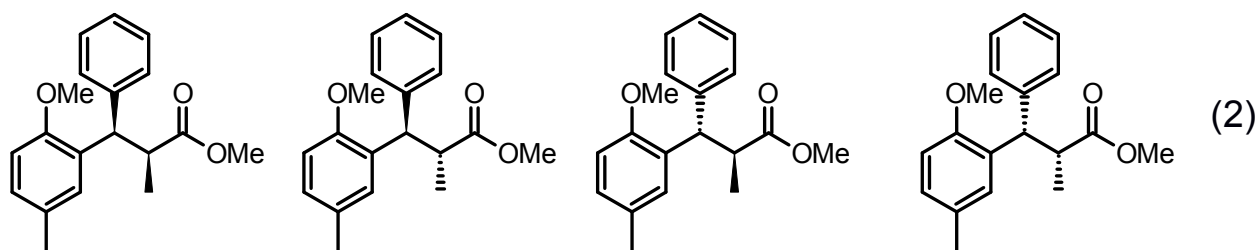
N₂O₄ eelised on näiteks märgatavalt kõrgem keemistemperatuur võrreldes hapnikuga (ja seeläbi lihtsam hoiustamine) või metüülhüdrosiiniga segades isesüttiva segu tekkimine, mis vähendab vajaminevate lisakemikaalide arvu.

(1) 12 p

5. a) Iga struktuur 1 p, stereoisomeeria ei ole oluline. (5)



b) Iga struktuuri eest 0,5 p. Kui liitumine on tehtud karboksüülrühmale, siis 0,5 p monoasendatud ja 0,5 p diasendatud produkti eest. Maksimaalselt 2 p alapunkti eest.



H teket saab vähendada viies reaktsiooni läbi madalal temperatuuril. (1)

d) $n\text{BuLi} > \text{ühend I} > \text{LiN}(i\text{Pr})_2 > \text{EtOLi} > \text{Et}_3\text{N}$ (1)

Kui järjekorras 1 ühend vales kohas anda 0,5 p.

10 p

6. a) Tasakaal on nihutatud kõige rohkem ligand-retseptor kompleksi suunas UTBC101 korral. (1)

b) $K = 1/K_d$ tuleb K_d teisendada ka nM kontsentratsioonist molaarseks kontsentratsiooniks. Siis tuleb igale ligandile vastav suurus asendada võrrandisse $\Delta G_r = -RT \cdot \ln(K)$

Parameeter	UTBC101	UTBC102	SHU9119
K_d , nM	0,21	3,7	0,46
K	$4,8 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^9$
ΔG_r	-57 kJ/mol	-50 kJ/mol	-55 kJ/mol

Näiteks: UTBC101 korral

$$\Delta G_r = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273+37) \text{ K} \cdot \ln \frac{1}{2,1 \cdot 10^{-10}} = 57000 \text{ J/mol} = 57 \text{ kJ/mol}$$

Temperatuuri teisendamine Kelviniteks. (0,5)

Tasakaalukonstandi arvutamine või K_d teisendatud pöördväärtuse kasutamine. (0,5)

Võrrandi õige kasutamine Gibbsi energia leidmiseks 1 p. (1)

Tabeli või vastuste korrektse arvutamise eest 1 p. (1)

c) Selleks, et hinnata, kui kiiresti ravim mõjub, tuleb leida assotsiatsiooni kiiruskonstant, kasutades tasakaalukonstanti ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruskonstanti. (0,5)

Parameeter	UTBC101	UTBC102	SHU9119
k_1 , 1/(nM·min)	21	0,30	0,068

k_1 on kõigi ligandide jaoks õigesti arvutatud. (0,5)

d) Kui inimene kipub ravimit unustama, siis sobib selline ravim, mille kineetilised parameetrid on võrdlemisi väikesed. Sellest valikust oleks parim SHU9119. (0,5)

e) Kriitilise olukorra lahendamiseks sobiks just vastupidi suuremate kineetiliste parameetritega ravim, seega UTBC101. (0,5)

f) $K_d = \frac{[R][L]}{[RL]}$ seega $[RL] = \frac{[R][L]}{K_d} = \frac{0,2 \text{ nM} \cdot 0,4 \text{ nM}}{0,46 \text{ nM}} = 0,17 \text{ nM}$

Tasakaalukonstandi võrrandi koostamine (0,5)

Võrrandist [RL] avaldamine (0,5)

Õige arvuline vastus (0,5)

g) Retseptori lõppkontsentratsioon on sama mõlema ligandi jaoks. (0,5)

Seega saab koostada kaks võrrandit:

$$[RL_1] = \frac{[R][L_1]}{K_{d1}} \text{ ja } [RL_2] = \frac{[R][L_2]}{K_{d2}} \quad (2 \times 0,5)$$

Vastavalt ülesande tingimustele $[L_1] = [L_2]$. Seega saab võrrandid omavahel

jagada ning saadakse $\frac{[RL_1]}{[RL_2]} = \frac{K_{d2}}{K_{d1}}$ (0,5)

Kui L_1 on SHU9119 ning L_2 on UTBC102, siis asendades võrrandisse arvud selgub, et retseptor-SHU9119 kompleksi kontsentratsioon on 8 korda suurem kui retseptor-UTBC102 kompleksi kontsentratsioon. (0,5)

Kui L_2 on aga UTBC101, siis on retseptor-SHU9119 kompleksi kontsentratsioon on 2,2 korda väiksem, kui retseptor-UTBC101 kompleksi kontsentratsioon. (0,5)

Seega suudab MC4R-SHU9119 kompleksi antud tingimustel lõhkuda ainult UTBC101. (0,5)

11 p