

2014/15 õ.a. keemiaolümpiaadi lõppvooruhendused
11.–12. klass

$$1. \text{ a) } v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \rightarrow v_{\max} = \frac{v \cdot (K_m + [S])}{[S]} = v_{\max} = \frac{2 \mu\text{M/s} \cdot (26 \mu\text{M} + 13 \mu\text{M})}{13 \mu\text{M}} = 6 \mu\text{M/s} \quad (2)$$

$$\text{b) } [S] = \frac{K_m}{\frac{v_{\max}}{v} - 1} \quad (1)$$

$$\text{i) } [S] = \frac{26 \mu\text{M}}{\frac{6 \mu\text{M/s}}{4 \mu\text{M/s}} - 1} = 52 \mu\text{M} \quad (0,5)$$

Kontsentratsiooni tuleb tõsta (52-13) $\mu\text{M} = 39 \mu\text{M}$ võrra. (0,5)

$$\text{ii) } [S] = \frac{26 \mu\text{M}}{\frac{6 \mu\text{M/s}}{3 \mu\text{M/s}} - 1} = 26 \mu\text{M} \quad (0,5)$$

Kontsentratsiooni tuleb tõsta (26-13) $\mu\text{M} = 13 \mu\text{M}$ võrra. (0,5)

c) Michaelis-Menteni kineetika esinemisel kehtib seos, et maksimaalne kiirus saavutatakse siis, kui kogu ensüüm esineb ES kompleksina, see on aga võrdne ensüümi analüütilise kontsentratsiooniga $c(E) = [ES]$. Ensüümile omase parameetriga k_{kat} , mis näitab mitu reaktsiooni suudab üks ensüümi molekul sekundis läbi viia, seob v_{\max} ja $c(ES)$ -ga võrrand $v_{\max} = c(E) \cdot k_{\text{kat}}$

$$\text{Avaldised } c(E) \text{ ja asendades arvud saadakse } c(E) = \frac{v_{\max}}{k_{\text{kat}}} = \frac{6 \mu\text{M/s}}{400/\text{s}} = 15 \text{ nM} \quad (1)$$

d) Et reaktsioonikiirus v oleks kaks korda suurem, kui toodud leitud $v_{\max} = 6 \mu\text{M/s}$ ehk $12 \mu\text{M/s}$ ei piisa ainult substraadi kontsentratsiooni tõstmisest, vaid tuleb tõsta ka ensüümi kontsentratsiooni. Näiteks võib võtta kaks korda kontsenteerituma ensüümi ning lisada substraati nii, et $K_m \ll [S]$. Sellisel juhul $v \approx v_{\max}$ ning et v_{\max} on lineaarses sõltuvuses ensüümi kontsentratsioonist, siis ensüümi kontsentratsiooni kahekordistamisel kasvaks ka v_{\max} kahekordseks.

e) Lahenduse leidmiseks tuleks Michaelis-Menteni võrrandit integreerida, kuid olukorra lihtsustamiseks saab teha asenduse, et $[S] + K_m \approx [S]$. Selline asendus on lubatud seni, kuni $[S] \gg K_m$. Antud juhul $\frac{[S]}{K_m} = \frac{10 \text{ mM}}{26 \mu\text{M}} = 385$. Juhul, kui substraadist on järele jäänud vaid pool ehk lahus on 5 mM, on see suhe kaks korda väiksem $\frac{[S]_{\text{lõpp}}}{K_m} = \frac{5 \text{ mM}}{26 \mu\text{M}} = 192$. Mõlemal juhul kehtib eeldus $[S] \gg K_m$ piisavalt hästi, ning Michaelis-Menteni võrrand lihtsustub kujule $v = v_{\max}$ (1)

Kuna leitud kiirus on produkti tekke kiirus, siis substraati tarbitakse sama kiirusega. Kuna kiirus on praktiliselt konstantne, siis võib kirjutada: $v = \frac{-\Delta[S]}{\Delta t}$.

$$\Delta[S] = 5 \text{ mM} - 10 \text{ mM} = -5 \text{ mM} \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{-\Delta[S]}{v} = \frac{5 \text{ mM}}{2 \mu\text{M/s}} = 2500 \text{ s} \quad (1)$$

2. a) $\Delta G = -\sum nFE = -F(0,56 + 2 \cdot 2,26 + 0,95 + 1,51) \approx 727 \text{ kJ}$ (729 kJ, kui kasutada otse üleminekut $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$) (2)

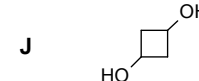
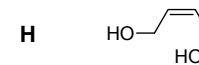
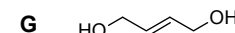
b) $\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ (1)


Summaarse ülemineku standardpotentsiaali saab arvutada leides keskmise redokspaari standardpotentsiaali. $E = \frac{(0,56 \text{ V} + 2 \cdot 2,26 \text{ V} + 0,95 \text{ V} + 1,51 \text{ V})}{4} \approx 1,51 \text{ V}$ (1)

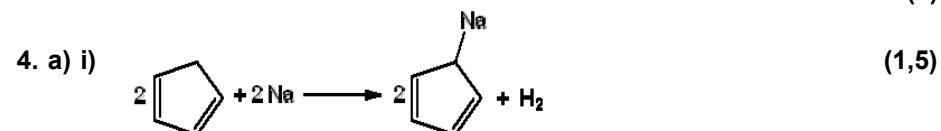
$$\text{c) } E_{\text{Pt}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Pt}^{2+}]} = e^{\frac{nF(E-E^0)}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 \cdot 0,11}{8,31 \cdot 298}} = e^{8,57} \approx 5271 \text{ V} \quad (2)$$

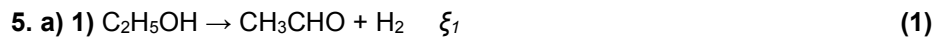
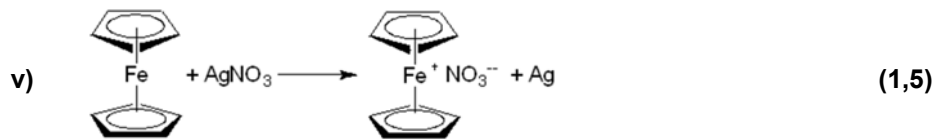
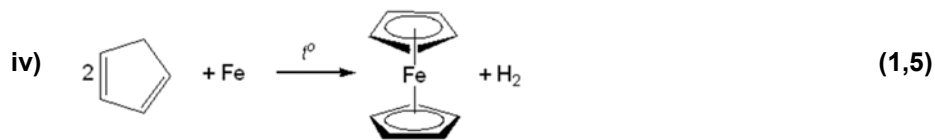
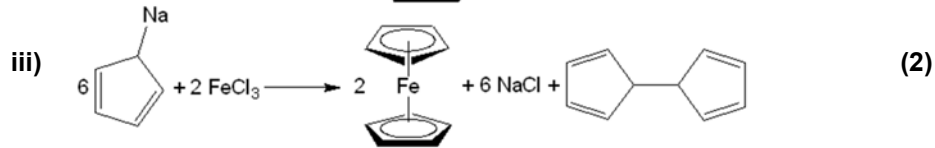
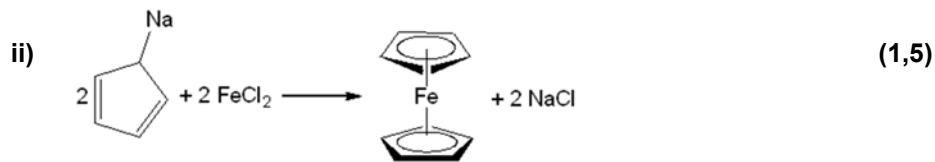
$$E_{\text{Mn}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,0257}{5} \cdot \ln(5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-16} \div 0,1) = 1,51 - 0,216 \approx 1,29 \text{ V} \quad (2)$$

3. a) (10)



b) Tsüklobutaani süsinikud ei asu ruumiliselt ühes tasapinnas ning seetõttu ei ole ka molekul tervikuna tsentrist peegeldamise suhtes sümmeetriline.  (1)





b) Reaktsiooni 2 käigus tekib ainus temperatuuril $-10^\circ C$ tahke saadus H_2O , mis moodustab kogu tahkisevoo, seega $\xi_2 = 8,6 \text{ kmol/h}$. (1)

$\xi_1 = 10 \cdot \xi_2 = 86 \text{ kmol/h}$ (1)

c) Massi jäävuse seaduse järgi peab kogu aldehüüd, mis reaktsiooni käigus tekib, ka protsessist väljuma, seega $\dot{n}(\text{aldehüüd}) = \xi_1 = 86 \text{ kmol/h}$ (0,5)

Reageerimata etanooli kogus on $\dot{n}(\text{etanool}) = 100 - \xi_1 - \xi_2 = 5,4 \text{ kmol/h}$ (0,5)

Väljuvas vedelikuvoo on aldehüüd ja etanool segamini ning aldehüüdi sisaldus

on $p(\text{aldehüüd}) = \frac{\dot{n}(\text{aldehüüd})}{\dot{n}(\text{aldehüüd}) + \dot{n}(\text{etanool})} \cdot 100\% = \frac{86 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}}{86 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} + 5,4 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}} \cdot 100\% = 94,1\%$ (1)

d) Et korraga reageerib 25% reaktorisse sisenevast etanoolist, siis reaktorisse siseneb etanooli $\dot{n}(\text{reaktor}) = \frac{\xi_1 + \xi_2}{0,25} = 378,4 \text{ kmol/h}$ (1)

Kuna protsessi siseneb etanooli kiirusega 100 kmol/h , siis järelikult peab taaskasutusvoos olema etanooli

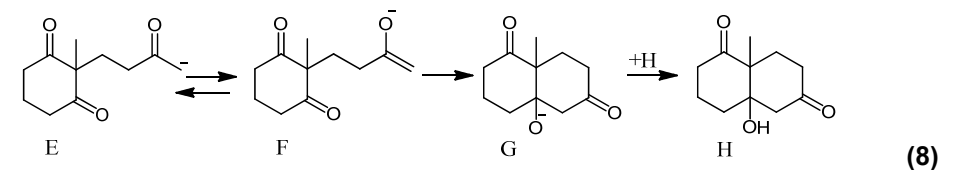
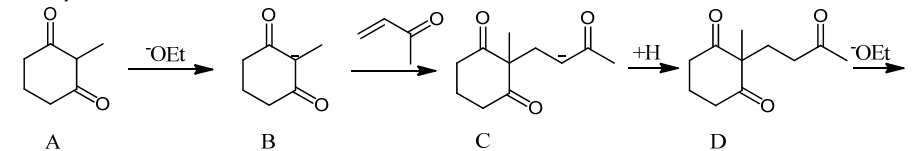
$\dot{n}(\text{taaskasutus}) = \dot{n}(\text{reaktor}) - 100 = 278,4 \text{ kmol/h}$ (1)

e) $\dot{n}(C_2H_4) = \xi_2 = 8,6 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 2,389 \text{ mol/s}$ (1)

$\dot{m}(C_2H_4) = \dot{n}(C_2H_4) \cdot M_r(C_2H_4) = 2,389 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 66,89 \text{ g/s}$ (1)

$P = \dot{m}(C_2H_4) \cdot \Delta H_c = 66,89 \frac{\text{g}}{\text{s}} \cdot 49,6 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 3318 \text{ kW} \approx 3300 \text{ kW}$ (1)

6. a)



b) Kuna reaktsioonis kasutatakse NaOEt deprotoneerimiseks ning 2 korda protoneeritakse produkti (see proton tuleb protoneeritud HOEt juurest), mille juures NaOEt regenereeritakse, siis kokkuvõttes on NaOEt katalüsaator. (2)