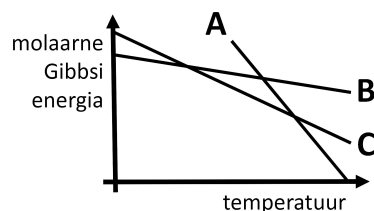


2017/2018. õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded  
11.–12. klass

1. Vaatame vee käitumist atmosfääriõhul.

- a) Kuidas muutub jäätumise käigus vee temperatuur? (1)  
b) Millised vee agregaatolekud vastavad joontele **A**, **B** ja **C**? (2)  
c) Kanna joonisele vee sulamis- ja keemistemperatuur. (1)



Ants lahustas 100 g vees 4,2 g NaCl. Järgnevas eeldage, et sool on ainult vedelas faasis ning nii vee külmumisel kui ka aurustumisel jääb kogu sool vedelasse faasi.

- d) Kandke kvalitatiivselt samale joonisele Antsu valmistatud lahuse vedela faasi joon **D** ning märkige saadud lahuse sulamis- ja keemistemperatuur ( $T'_{sul}$  ja  $T'_{keem}$ ). (2,5)  
e) Kui vee krüoskoopiline konstant on 1,86 °C·kg/mol, siis milline on saadud lahuse külmumistemperatuur? (2) **8,5p**

2. Aromaatse molekuli **X** valem on  $C_nH_{n-2}$  ning seejuures on süsiniku massiprotsent vesiniku omast 14,9 korda suurem. Molekuli **X** kohta on teada, et selle kõik süsinikuaatomid on  $sp^2$  hübridisatsioonis ning on kolm erinevat sümmeetriatasandit.

- a) Arvutage molekuli **X** brutovalem. (2)  
b) Joonistage molekuli **X** struktuurivalem ja kirjutage selle nimetus. (2)  
c) Molekulil **X** on mõningaid struktuuriisomeere, milles on samuti kõigi süsinike aatomite hübridisatsioon  $sp^2$ . Joonistage neist kolme struktuurivalemid. (3)  
Molekuli **X** katalüütilisel hüdrogeenimisel moodustub aromaadne molekul **Y**, mille valem on  $C_nH_m$ . Laboris võeti 1,00 kg **X** ja hüdrogeeni **Y**-ks. Vesinikku võeti 100-liitrisest balloonest, mille manomeetri ja termomeetri alg- ja lõppnäidud olid vastavalt 22,1 atm ja 25,2 °C ning 16,2 atm ja 21,5 °C.  
d) Teades, et 67% kulunud vesinikust liitus ühendi **X** kordsetele sidemetele, arvutage ühendi **Y** brutovalem. (4)  
e) Joonistage ühendi **Y** struktuurivalem. (1)  
f) Mitu sümmeetriatasandit eksisteerib ühendil **Y**? (1) **13 p**

3. Seadusega on määratud, et avalikes basseinides peab vaba kloori sisaldus jääma vahemikku 0,5–1,5 mg/dm<sup>3</sup>. Klooriühendeid on võimalik basseinivette tekitada erinevatel viisidel, näiteks lisada gaasilist Cl<sub>2</sub> või NaClO. Osad klooriühendid reageerivad basseinivees sisalduvate ühenditega, näiteks uriinis ja higis leiduva ureaga (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, reaktsioon 1). Tulemusena moodustub klooramiine, mis on tegelikud basseinivee „kloorilõhna” põhjustajad. „Vaba kloor” on koondnimetus klooriühenditele (enamasti HClO ja ClO<sup>-</sup> kujul), mis ei ole veel ära reageerinud ning on võimelised hoidma basseinivee puhtust suure oksüdatiivse ja desinfitseeriva toime tõttu. Vaba kloori sisaldus esitatakse

arvutatuna Cl<sub>2</sub> kaudu, eeldades, et kõik ühendid on Cl<sub>2</sub> kujul.

Keemik Juhaniit külastas ühel päeval klient, kes soovis basseinivee vaba kloori sisaldust määrata. Kuna HClO on desinfitseerimisel ClO<sup>-</sup> võrreldes tugevama toimega, soovis klient lisaks teada saada, kuidas kindlustada, et basseinivees oleks võrdselt mõlemat vormi: HClO ja ClO<sup>-</sup>. Juhaniit võttis 1,000 dm<sup>3</sup> basseinivett, hapestas segu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahusega ja lisas 1 cm<sup>3</sup> 10% KI lahust (reaktsioon 2). Seejärel tiitris saadud lahust 0,00100 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahusega (reaktsioon 3), kasutades indikaatorina tärklisi. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahust kulus 26,20 cm<sup>3</sup>.

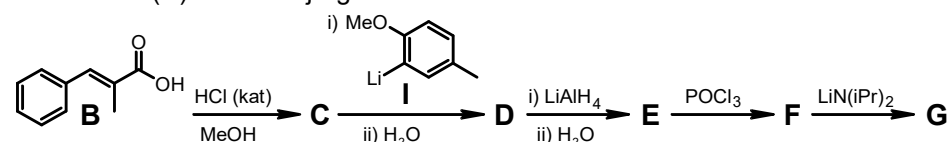
- a) Kirjutage reaktsioonide 1–3 reaktsioonivõrrandid, eeldades, et reaktsioonis 2 reageerib Cl<sub>2</sub>. (3)  
b) Arvutage vaba kloori kontsentratsioon (mg/dm<sup>3</sup>) basseinivees. (2)  
c) Kuidas lahendada vaba kloori vormide erinevate osakaalude olukord? Põhjendage arvutuslikult.  $pK_a(\text{HClO}) = 7,5$ . (2,5)  
d) Kui kindel saab olla saadud vaba kloori sisalduses? Millised tegurid võivad põhjustada analüüsitulemuse üle- või alahindamist (eeldada, et tehniliselt oli analüüs korrektselt läbi viidud)? Nimetage vähemalt kolm põhjust. (3) **10,5 p**

4. Metüülhüdrasiin (CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) on üks osa raketikütusest. Suletud kalorimeetris reageeris 1,000 g CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> ja stõhhiomeetiline kogus hapnikku, nii et temperatuur anumas tõusis 12,50 K võrra. Võib eeldada, et siseenergia muut on võrdne entalpia muutuga ning soojusmahtuvused ei sõltu temperatuurist. Kalorimeetri soojusmahtuvus on 2260 J/K.

|                                   | $\Delta H_f^\circ$ , kJ/mol | $C_v$ , J/(mol·K) |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| N <sub>2</sub> (g)                | 0,0                         | 20,8              |
| CO <sub>2</sub> (g)               | -393,5                      | 28,9              |
| H <sub>2</sub> O (v)              | -285,8                      | 75,3              |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) | 9,1                         |                   |

- a) Kirjutage ja tasakaalustage metüülhüdrasiini reaktsioon hapnikuga (reaktsioon 1) ja dilämmastiktetraoksiidiga (reaktsioon 2), kui mõlemal juhul tekivad samad reaktsioonisaadused ja lämmastik redutseerub N<sub>2</sub>-ks. (2)  
b) Leidke mõlema reaktsiooni entalpiad  $\Delta H_{r,1}^\circ$  ja  $\Delta H_{r,2}^\circ$  ühikuga kJ/mol standardtingimustel. (4)  
c) Mitu kJ soojust eraldub reaktsioonides 1 ja 2 ühe grammi stõhhiomeetrilise reaktsioonisegu (CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> ja oksüdeerija) kohta? (4)  
d) Kumb oksüdeerija oleks reaktsioonisegu massi ja eralduva soojust järgi otsustades parem valik? Nimetage üks põhjus teise oksüdeerija kasutamise kasuks. (2) **12 p**

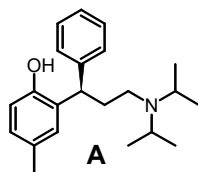
5. Tolterodiini (**A**) kasutatakse uriinipidamatuse sümptomaatilises ravis. Üheks võimalikuks tolterodiini analoogi sünteesi viisiks on alustada kaneelhappe derivaadist (**B**) vastavalt järgnevale skeemile:



- a) Joonistage ühendite **C–G** struktuurivalemid. (5)

b) Ühendi **D** sünteesil võib tekkida mitu erinevat kõrvalprodukti. Joonistage nendest kahe struktuurivalemid. (2)

c) Ühendi **G** sünteesil võib liitiumdiisopropüülamiidid kasutada ka alusena ning anda kõrvalprodukti **H**. Mis on ühendi **H** struktuurivalem ja kuidas saaks ühendi **H** teket vähendada? (2)



d) Järjestage ühendid vastavalt aluseliseuse kahanemisele:  $\text{LiN}(\text{iPr})_2$ ,  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{EtOLi}$ , ühend **I**,  $\text{Et}_3\text{N}$ . (1) **10 p**

6. Molekuli, mis reageerib retseptoriga, kutsutakse ligandiks. Retseptori ja ligandi vahel toimub pöörduv reaktsioon  $\text{R} + \text{L} \rightleftharpoons \text{RL}$ . Pärisuunalist  $\text{RL}$  tekke reaktsiooni kutsutakse assotsiatsiooniks, vastassuunalist reaktsiooni aga dissotsiatsiooniks. Kuna retseptorite kaudu saab rakke mõjutada, on paljud ravimid retseptorite ligandid. Tabelis on mitme potentsiaalse ravimi dissotsiatsiooni tasakaalukonstantide ja dissotsiatsiooni kiiruskonstantide väärtused, mis on melanokortiin-4 retseptori ( $\text{MC}_4\text{R}$ ) ligandid ja võiks aidata vältida ülesöömist. Vihje: dissotsiatsiooni tasakaalukonstant on assotsiatsiooni tasakaalukonstandi pöördväärtus.

| Parameeter                               | UTBC101 | UTBC102 | SHU9119 |
|--|---------|---------|---------|
| Dissotsiatsiooni tasakaalukonstant (nM)  | 0,21    | 3,7     | 0,46    |
| Dissotsiatsiooni kiiruskonstant, (1/min) | 4,4     | 1,1     | 0,031   |

a) Millise ligandi puhul on keemiline tasakaal suunatud kõige rohkem retseptor-ligand kompleksi tekke suunas? (1)

b) Arvutage iga ligandi retseptorile seostumise Gibbsi energia muut kehatemperatuuril ( $37^\circ\text{C}$ ). (3)

Ravimi toimes pole tähtis mitte ainult see, et ravimi ja retseptori vaheline reaktsiooni tasakaal oleks suunatud võimalikult palju retseptor-ligand kompleksi suunas vaid ka see, kui kiiresti retseptor-ligand kompleks tekib.

c) Arvutage iga ligandi assotsiatsiooni kiiruskonstant. (1)

d) Milline molekulidest on parim ravimi kandidaat juhul, kui patsient kipub ravimi manustamist unustama? Põhjendage. (0,5)

e) Milline molekulidest on parim ravimi kandidaat juhul, kui ravim peab toimima võimalikult kiiresti? Põhjendage. (0,5)

f) Eeldage, et on saavutatud tasakaal ning arvutage  $\text{MC}_4\text{R}$ -SHU9119 kompleksi kontsentratsioon, kui  $\text{MC}_4\text{R}$  kontsentratsioon on  $0,20\text{ nM}$  ja SHU9119 kontsentratsioon on  $0,40\text{ nM}$ . (1,5)

g) Näidake arvutustega, kumb ülejäänud kahest molekulist suudaks  $\text{MC}_4\text{R}$ -SHU9119 kompleksi lõhkuda ja moodustada ise retseptoriga kompleksi, kui väljatõrjuva ligandi kontsentratsioon lõpplahuses on sama nagu SHU9119 kontsentratsioon. (3,5) **11 p**