

**Face your challenge,
Be smart**



TEOREETILINE VOOR

**20. JUULI 2013
MOSKVA, VENEMAA**

25481 tähemärki ülesannete vihikust

Kood _____

Nimi _____

Üldised instruksioonid

- Kirjutage oma nimi ja kood igale leheküljele.
- Teil on ülesannete lahendamiseks aega 5 tundi. Töö jätkamine pärast STOP signaali tühistab vastava ülesande tulemuse.
- Kirjutage vastused ja arvutused ettenähtud kastidesse. Selgitage oma lahendust, kus vajalik.
- Kasutage vaid korraldaja poolt antud pastakat ja kalkulaatorit.
- Mustandipaberina kasutage lehtede tagakülgi. Mustandit ei hinnata.
- Käesolev vihik koosneb **39** leheküljest, sh vastuste kastid, tiitelleht ja perioodilisuse tabel.
- Ametlik inglise keelne versioon on saadaval küsimuste tekkimisel.
- Tualeti kasutamise vajadusel tõstke käsi. Teid juhatatakse sinna.
- **Pärast STOP signaali** asetage oma vihik ümbrikusse (ärge kleepige kinni) ja jätke oma lauale. Ärge lahkuge ruumist ilma loata.
- Teil on lisaks 15 min kogu vihikuga tutvumiseks (ainult lugemiseks).

Physical Constants, Units, Formulas and Equations

Avogadro's constant	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant	$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Speed of light	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Planck's constant	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Faraday constant	$F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Gravity of Earth	$g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Standard pressure	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
Atmospheric pressure	$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero of the Celsius scale	273.15 K

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 Da = 1 atomic mass unit

1 electron volt (eV) = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ J = $96485 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

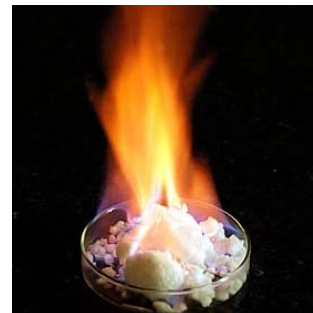
Energy of a light quantum with wavelength λ	$E = hc / \lambda$
Energy of one mole of photons	$E_m = hcN_A / \lambda$
Gibbs energy	$G = H - TS$
Relation between equilibrium constant and standard Gibbs energy	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Relation between standard Gibbs energy and standard emf	$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$
Clapeyron equation for phase transitions	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
Integrated Clausius-Clapeyron equation for phase transitions involving vapor	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
Dependence of Gibbs energy of reaction on concentration or pressure	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$, $a = c / (1 \text{ mol/L})$ for the substances in solution, $a = p / (1 \text{ bar})$ for gases
Volume of a sphere of radius R	$V = \frac{4}{3} \pi R^3$
Surface area of a sphere of radius R	$S = 4\pi R^2$
Hydrostatic pressure	$p = \rho gh$

Ülesanne 1. Klatraatrelv (8 punkti)

Ül.	1	2	3	4	5	6	Kokku
Punkte	2	1	3	5	6	2	19

Ainus relv, mis on võimeline tapma inimkonna ühe lasuga

Ookeani- ja merepõhjas on tohutud metaani varud klatraadina ehk nn sisestuskompleksina, mida nimetatakse metaanhüdraatideks. Neid reserve saab kasutada energia tootmiseks või orgaanilise sünteesi lähtematerjalide saamiseks. Vaatamata sellele paneb teadlased muretsema ookeanitemperatuuri tõusmisest tingitud hüdraatide võimalik spontaanne lagunemine. Usutakse, et piisava hulga metaani vabanemisel atmosfääri hakkab ookeanide temperatuur tänu kasvuhooneefektile veelgi kiiremini tõusma, kiirendades sellega omakorda klatraatide lagunemist. Metaan-õhk segu plahvatuse korral ja/või atmosfääri koostise muutumise tulemusena võib toimuda eluslooduse väljasuremine. Sellist maailmalõppu kuulutatavat stsenaariumi kutsutakse klatraatrelvaks.



1,00 g kindla koostisega metaanhüdraadi lagunemisel 25 °C juures atmosfäärirõhul (101,3 kPa) vabaneb 205 ml metaani.

1. Määrake n (mitte ilmtingimata täisarv) metaanhüdraadi valemis $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Arvutused:

Vastus:

Tegelikult on metaanhüdraadi mitte-stöhhiomeetriline koostis lähedane valemile $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Atmosfäärirõhul laguneb metaanhüdraat temperatuuril -81 °C. Kõrgetel rõhkudel (nt ookeanipõhjas) on metaanhüdraat stabiilne palju kõrgematel temperatuuridel. Metaanhüdraadi lagunemise tulemusena tekib gaasiline metaan ja sõltuvalt temperatuurist kas tahke või vedel vesi.

2. Kirjutage 1 mol $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lagunemise võrrand, kus tekib tahke $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (ehk jää).

Kood _____

Nimi _____

Selle protsessi entalpia muut on $17,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Eeldage, et entalpia muut ei sõltu temperatuurist ja rõhust, metaanhüdraadi lagunemisel toimuv ruumalamuutus on võrdne vabanenud metaani ruumalaga ja metaan käitub ideaalse gaasina.

3. Millisel rõhul toimub metaanhüdraadi lagunemine metaaniks ja jääks temperatuuril $-5 \text{ }^\circ\text{C}$?

Arvutused:

Vastus:

4. Millisel minimaalsel sügavusel on metaanhüdraat puhtas vedelas vees stabiilne? Selle küsimuse lahendamiseks on esmalt vajalik otsustada milline on minimaalne temperatuur, kus metaanhüdraat saab vedela veega koos eksisteerida. Valige õige vastus.

272,9 K 273,15 K 273,4 K

Arvutused:

Kood _____

Nimi _____

Vastus:

Juulis 2009 avastas allveelaeva «Mir-2» meeskond Baikali järve, Venemaa ja Maailma suurima mageveejärve, põhjast suured metaanhüdraadi varud. 1400 m sügavuselt ülesse transportimisel hakkasid metaanhüdraadid lagunema 372 m sügavusel.

5. Määrake Baikali järve temperatuur 372 m sügavusel. Jää sulamise entalpia muutus on $6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Arvutused:

Vastus:

Metaani kogumass hüdraatides planeedil Maa on vähemalt $5\cdot 10^{11}$ tonni.

6. Kui palju soojeneb Maa atmosfäär, kui selline kogus metaani põletatakse reaktsioonil atmosfäärihapnikuga? Metaani põlemisentalpia on $-889 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Kogu maa atmosfääri soojusmahtuvus on ligikaudu $4\cdot 10^{21} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Arvutused:

Vastus:

Ülesanne 2. Lahtivõetud fotosüntees – Hilli reaktsioon (7 punkti)

Ül.	1	2	3			4		5	6	Kokku
			a	b	c	a	b			
Punkte	1	2	2	2	3,5	1	2	3	2,5	19

Fotosünteesi uurimise ajaloos on olnud mitmeid läbimurdelisi eksperimente, mis on võimaldanud seda keerulist protsessi paremini mõista. Ühe sellise eksperimendi viis läbi Inglise biokeemik Rober Hill aastal 1930. Selles ülesandes vaatleme mõningaid tema andmeid koos uuemate eksperimentidega.

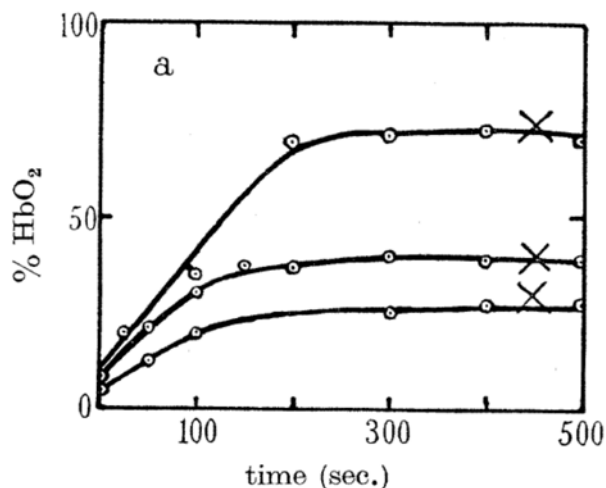
1. Valguse käes toimub taimedes süsinikdioksiidi redutseerimine süsivesikuteks (tähistatakse kui $\{CH_2O\}$) ning toodetakse hapnikku. Kirjutage fotosünteesi reaktsiooni summaarne võrrand taimedes.

Suur osa fotosünteesist toimub valgust neelavates kloroplastides – taimerakkudes leiduvad organellid, mis sisaldavad klorofüllit. Hill eraldas kloroplastid rakkudest, purustades lehti sahharoosi lahuses. Rakkudest eraldatud kloroplastid ei tootnud hapnikku valguse käes isegi CO_2 juuresolekul. Kuid kaaliumraudoksalaadi $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (kaaliumoksalaadi liiaga) lisamisel täheldas Hill hapniku vabanemist kloroplastidest valguse käes ka ilma CO_2 juuresolekuta.

2. Hilli eksperiment võimaldas määrata hapniku allika fotosünteesi protsessis. Kirjutage redutseerija ja oksüdeerija valem fotosünteesil taimerakkudes ja rakkudest vabastatud kloroplastides (nn Hilli reaktsioon).

Looduslik fotosüntees		Hilli reaktsioon	
Oksüdeerija	Redutseerija	Oksüdeerija	Redutseerija

Hill mõõtis tekkinud hapniku hulka, kasutades lihaste hemoglobiini (Hill tähistas kui Hb), mis seob kogu molekulaarse hapniku suhtega 1:1, moodustades HbO_2 . Hb algkontsentratsioon oli $0,6 \cdot 10^{-4}$ M. Kineetika graafikud, mis vastavad erinevatele raudoksalaadi kontsentratsioonidele on näidatud järgneval graafikul (ülemine graafik vastab kontsentratsioonile $2,0 \cdot 10^{-4}$ M).



Seotud HbO₂ osa (väljendatuna algse Hb hulga suhtes) aja funktsioonina. Ristidega on tähistatud reaktsiooni lõpp (Joonis 2a Hilli originaalartiklist: *R. Hill. Oxygen produced by isolated chloroplasts. – Proc. R. Soc. B, 1939, v. 127, pp. 192-210*)

3. a. Hinnake jooniselt, milline on Fe / O₂ moolsuhe reaktsiooni lõpus. Hb-s sisalduvat rauda mitte arvesse võtta.
- b. Kirjutage Hilli reaktsiooni võrrand eeldades, et see toimub kõrge saagisega.
- c. Kasutades tabelis toodud standardpotentsiaale, määrake Hilli reaktsiooni Gibbsi vabaenergia muut temperatuuril $T = 298$ K, hapniku rõhul 1 mm Hg, pH = 8 ja ühenditel standardkontsentratsioonil. Kas see reaktsioon on antud tingimustel spontaanne?

Poolreaktsioonid	E° (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$CO_2 + 4H^+ + 8e \rightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	-0,01
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^0$	-0,04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0,05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	-0,59

a. Arvutused

$$n(Fe) / n(O_2) =$$

b. Reaktsioonivõrrand:

c. Arvutused

$\Delta G =$

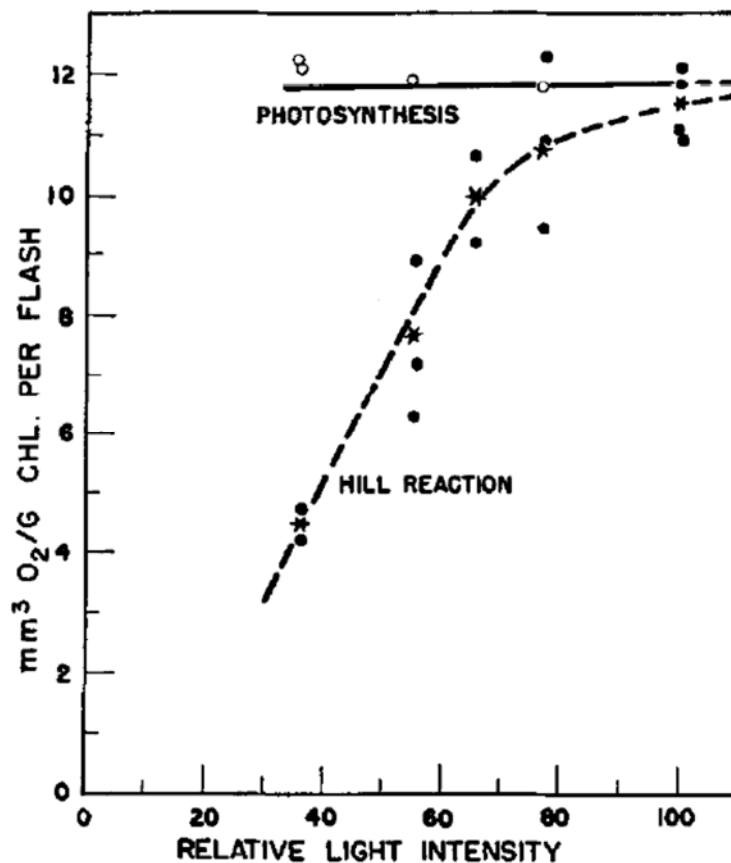
Reaktsioon on

spontaanne

mittespontaanne

Tänapäeval tähistab nimi „Hilli reaktsioon“ vee fotokeemilist oksüdeerimist mistahes teise oksüdeerija poolt kui süsinikdioksiid taimerakkudes või isoleeritud kloroplastides.

Teistes eksperimentides (1952) on kasutatud Hilli reaktsioonis oksüdeerijana kinooni happelises lahuses, initsieerides seda valgusimpulssidega *Chlorella* vetikates. Eksperimentaalsed andmed on toodud graafikul. Määrati eraldunud hapniku ruumala (mõõdetuna mm³, temperatuuril 10 °C ja rõhul 740 mm Hg) ühe grammi klorofüllil ja ühe valgussälvatuse kohta sõltuvalt valguse intensiivsusest loodusliku fotosünteesi ja isoleeritud kloroplastide jaoks. Leiti, et naturaalse fotosünteesi ja Hilli reaktsiooni hapniku maksimaalne saagis on sama.



(Joonis 1 artiklist *H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. Kinetics of Hill reaction. – Archives of Biochemistry and Biophysics, 1952, v. 38, pp. 67-84*)

4 a. Määrake reaktsiooni järk fotokeemilise Hilli reaktsiooni jaoks valguseintensiivsuse suhtes madalal ja kõrgel intensiivsusel. Mõlema juhu jaoks valige üks kolmest väärtusest:

Reaktsioonijärk:

Madal intensiivsus

0 1 2

Kõrge intensiivsus

0 1 2

b. Kui mitu klorofüllü molekuli osaleb ühe hapniku molekuli moodustumises Hilli reaktsiooni küllastustingimustel? (Klorofüllü molekulmass on umbes 900 Da).

Arvutused:

$$n(\text{Klorofüll}) / n(\text{O}_2) =$$

Valguse osalusel toimuvate redoksreaktsioonide kvantkeemiline tingimus on defineeritud kui keskmine footonite arv (ei tarvitse olla täisarv), mis on vajalik, et toimuks ühe elektroni üleminek redutseerijalt oksüdeerijale. Kloroplaste kiiritati 2 tunni jooksul monokromaatse valgusega (lainepikkusega 672 nm) energiaga 0,503 mJ/s ning summaarne tekkinud hapniku hulk oli 47,6 mm³ (samadel tingimustel nagu küsimuses 4).

5. Arvutage Hilli reaktsiooni kvantkeemiline tingimus.

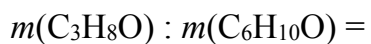
Arvutused:

Kvantkeemiline tingimus:

6. Püüdke teha järeldusi ülalkirjeldatud eksperimentidest (küsimused 2-5). Valige iga alltoodud küsimuse jaoks **kas „Jah“ või „Ei“**.

	Jah	Ei
Looduslikus fotosünteesis on vee oksüdeerimine ja CO ₂ redutseerimine ruumiliselt eraldatud protsessid.		
Kloroplastides toodetakse CO ₂ -st hapnikku (O ₂).		
Vee oksüdeerimine kloroplastides vajab valgust.		
Enamus kloroplastides olevast klorofüllist osaleb otseselt O ₂ fotokeemilises tootmises.		
Eraldatud kloroplastides põhjustab iga neeldunud footon ühe elektroni ülemineku.		

Vastus:



1b. Valige sobiv(ad) moodus(ed) suurendamiseks tsükloheksanooli saagist.

Hoiatus: Linnukene vales kastis annab miinuspunkte!

Temperatuuri tõstmine 50 °C-ni püstjahuti all.	
Temperatuuri tõstmine 60 °C-ni, aurustades (destilleerides) atsetooni.	
Etanooli lisamine reaktsioonisegusse.	
Etanaali lisamine reaktsioonisegusse.	

2. Tihti on kiirust määravaks etapiks MSPV reaktsioonis hüdriidi ülekanne või sellele järgnev alkoholaadi alkoholüüs. Kasutades ülaltoodud mehhanismi (2), määrake reaktsiooni kiiruse

Kood _____

Nimi _____

võrrand karbonüülühendi, isopropanooli ja katalüsaatori kontsentratsiooni kaudu nende kahe juhu jaoks. Määrake mõlemal juhul reaktsiooni järk reagentide ja katalüsaatori järgi. Eeldage, et kõik reaktsiooni etapid enne limiteerivat protsessi on kiired ja pöörduvad. Vajadusel kasutage tasakaalu lähendust. Lühiduse huvides kasutage järgmiseid tähiseid: **A** karbonüülühendi, **B** isopropanooli ja **C** katalüsaatori jaoks. Tähistage vaheolekut lähtuvalt oma soovist.

Kiirust määravaks etapiks on hüdrüüdi ülekanne

Tuletus:

$r =$

Vastus

Järk karbonüülühendi järgi: _____

Järk isopropanooli järgi: _____

Järk katalüsaatori järgi: _____

Kiirust määravaks etapiks on ümberalkoksüülimine

Tuletus:

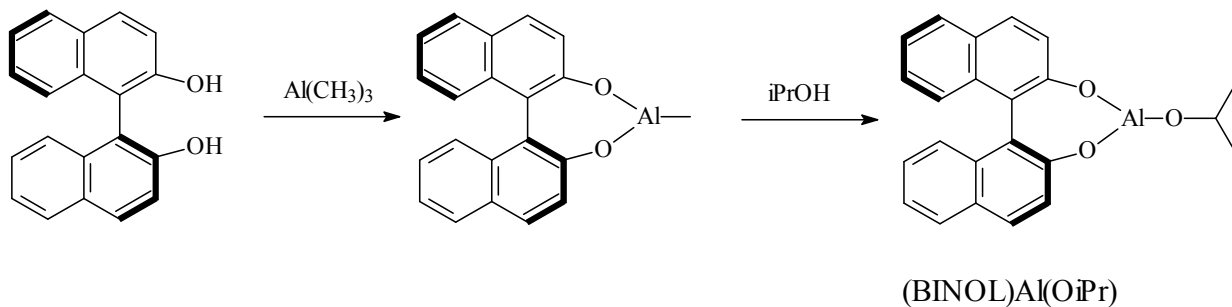
$r =$ Vastus

Järk karbonüülrühma järgi: _____

Järk isopropanooli järgi: _____

Järk katalüsaatori järgi: _____

MSPV reaktsiooni saab kasutada ka kiraalsete alkoholide saamiseks, kui kasutada kiraalset katalüsaatorit. Näiteks, *Campbell et al.* kasutas 2,2'-dihüdroksü-1,1'-binaftüülil (BINOL) baseeruvat katalüsaatorit, mida sünteesiti *in situ* lähtudes binaftoolist ja trimetüülalumiiniumist:

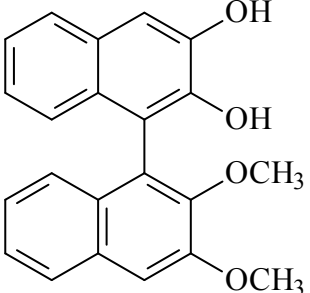
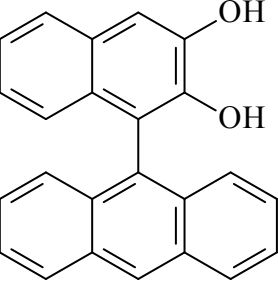
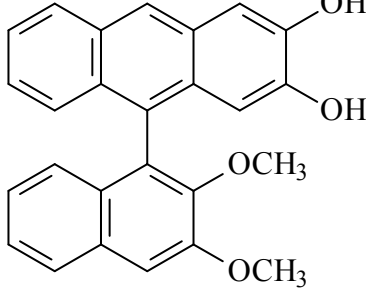
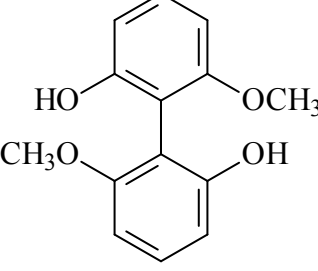
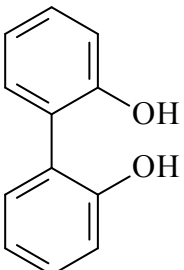
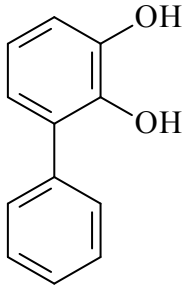


(3)

BINOL on kiraalne tingituna steerilisest takistusest pöörlemisel ümber C-C sideme. BINOL on toatemperatuuril täiesti stabiilne, kuid kõrgemal temperatuuril võib toimuda ratsemisatsioon.

3. Miline alltoodud fenoolidest moodustab toatemperatuuril stabiilseid enantiomeere, mida on võimalik analoogiliselt kasutada kiraalse katalüsaatori valmistamiseks?

Hoiatus: Linnukene vales kastis annab miinuspunkte!

Ühend	Saab kasutada	Ühend	Saab kasutada
			
			
			

4. *Enantiomeerset liiga (ee)* kasutatakse, et kirjeldada aine enantiomeerset puhtust. See suurus võrdub *R* ja *S* isomeeri vahe suhtega nende summasse:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Puhta isomeeri *R* enantiomaarne liig on võrdne ühega, ratseemilise segu *ee* on null.

Kasutades katalüsaatorina enantiomeerselt puhast (BINOL)Al(OiPr) α -bromoatsetofenooni redutseerimiseks on produkti *ee* väärtus 81%. Mis on produkti *ee* väärtus, kui katalüsaatori *ee* võrdub 50%? Selgitage oma arvutust illustratsiooni või tuletuskäiguga.

Tuletus:

Kood _____

Nimi _____

ee =

Ülesanne 4. Lihtne anorgaaniline eksperiment (6 punkti)

Ül.	1	2	3	Kokku
Punkte	5	12	7	24

Metalli **X** ühend **A** on värvitu kristalne tahke aine, mis lahustub vees väga hästi. Ühendit **A** kasutatakse reagentina analüüsis ja aluselises keskkonnas saadakse binaarne ühend **B**, mis sisaldab massi järgi 6,9% hapnikku. Ühend **A** laguneb kuumutamisel ning selle mass väheneb 36,5% võrra.

1. Tuvastage metall **X** ning ühendid **A** ja **B**.

Lahendus:

X = _____

A = _____

B = _____

2. Lisades ühendi **A** lahusele natukene naatriumtiosulfaati, muutub lahus koheselt punaseks, seejärel punakaspruuniks ja mõne minuti pärast tekib tumepruun sade **C** (lahus ise on värvitu) (reaktsioon 1). 1,10 g sademe **C** kuumutamisel 600 °C juures tekib 0,90 g halli pulbrit **X** (reaktsioon 2). Aine **C** kuumutamisel vaakumis (reaktsioon 3) eraldub gaas, mida saab absorbeerida kaltsiumhüdroksiidi suspensiooniga (reaktsioon 4). Hoides sadet **C** pikka aega küllastunud baariumperkloradi 0,1 M HClO₄ lahuses, sademe värvus muutub heledamaks. Magneesiumperkloradi kasutamine sellist efekti ei anna.

Tuvastage sade **C** ning kirjutage toimunud reaktsioonide (1-4) tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid.

Lahendus:

C = _____

Reaktsioonivõrrandid:

3. Ühendi **C** hoidmisel emalahuses (sisaldab liias ühendit **A**) muundub see kollaseks ühendiks **D**. Kui lisada **C** suspensioonile emalahuses baariumioone, tekib ühendi **D** ja valge sademe segu. Leidke ühendi **D** valem, arvestades, et see sisaldab massi järgi 77,5% metalli **X**. Kirjutage ühendi **D** tasakaalustatud tekkereaktsioon.

Lahendus:

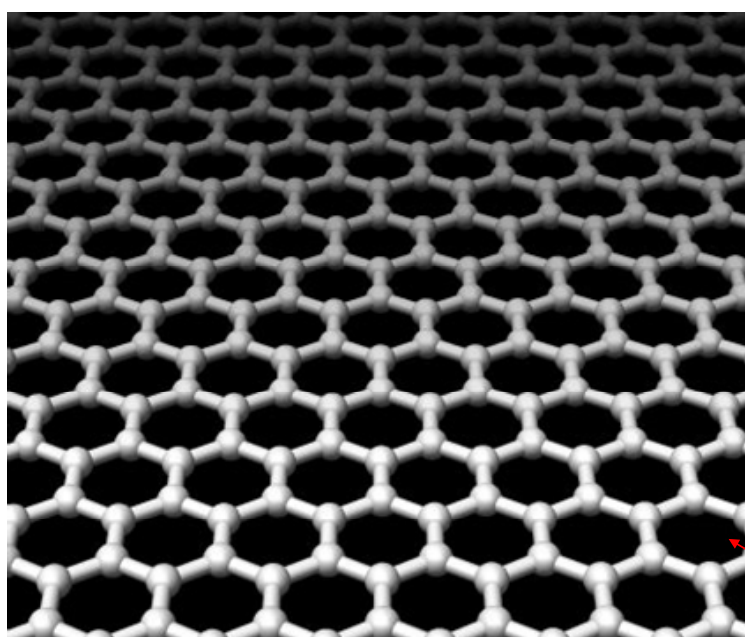
D = _____

Reaktsioonivõrrand:

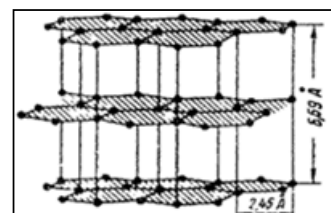
Ülesanne 5. Grafeeni omaduste lihtne hindamine (7 punkti)

Ül.	1		2	3	Kokku
	a	B			
Punkte	2	2,5	4	5,5	14

Grafeen on kahedimensionaalne, ühe aatomi paksune süsinikmaterjal (joonis 1a). Grafiit moodustub, kui mitmed grafeeni kihid omavahel seostuvad (joonis 1b).



(a)



(b)

$$S = 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

Joonis 1 (a) Grafeeni struktuur. Kerakesed tähistavad süsiniku aatomeid, mis paiknevad kuusnurkadena. Ühe kuusnurga pindala on $5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. (b) Grafiidi kristallvõre. Joonisel on näidatud kolm grafeeni kihti.

Pikka aega arvati, et selline struktuur on ebastabiilne, ometi teatasid aastal 2004 Andrey Geim ja Konstantin Novoselev, et suutsid valmistada sellise ebataavalise materjali. Selline märkimisväärne leiutus pälvis 2010. aastal Nobeli preemia.

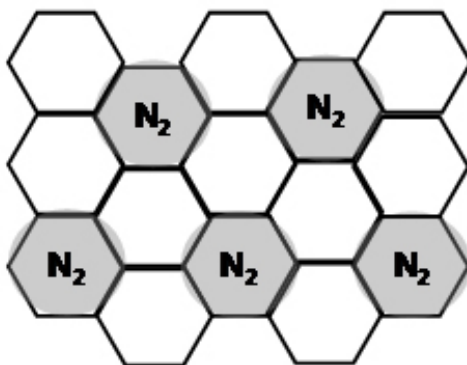
Grafeeni eksperimentaalsed uuringud on siiani piiratud. Selle uue materjali suuremahuline tootmine on väljakutset pakkuv sünteesiprobleem ka tänapäeval. Mitmed grafeeni omadused on *hinnangulised*. Tavaliselt ei ole piisavalt informatsiooni keerukate arvutuste läbiviimiseks, seega tuleb teha eeldusi ja jätta välja ebaolulised tegurid. Selles ülesandes peate te hindama grafeeni adsorptsioonilisi omadusi.

1a. Hinnake, kui suur on grafeeni adsorptsioonile avatud (m^2/g) eripind. Arvestage, et grafeeni kiht on täielikult eraldatud teistest vedelatest ja tahketest materjalidest.

Arvutused:

$$S = \text{_____ m}^2/\text{g}$$

Üks kiht lämmastiku aatomeid adsorbeeriti grafiidi välimisele kihile nagu näidatud joonisel 2. Eeldage, et kogu grafiidi pinnal on lämmastiku aatomite asetuse analoogiline.



Joonis 2. Lämmastiku molekulid N_2 (hallid ringid) grafiidi välisel kihil.

1b. Mitu grammi lämmastikku on võimalik adsorbeerida 1 grammile grafeenile, eeldades, et grafeeni kiht on paigutatud tahkele pinnale? Hinnake, kui suure ruumala hõivavad need lämmastiku aatomid pärast täielikku desorbeerimist 1 grammilt grafeenilt (rõhk 1 bar, temperatuur 298 K).

Arvutused:

$$m_{\text{N}_2} = \text{_____ g}$$

$$V_{N_2} = \underline{\hspace{2cm}} .$$

Arvestage, et adsorptsioon on tavaline keemiline tasakaal



(A_{gas} tähistab molekuli A gaasilises olekus, A_{ads} tähistab pinnal olevaid molekule) tasakaalukonstandiga K:

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} \text{ (mol/m}^2\text{)}}{p_{A_{\text{gas}}} \text{ (bar)}}$$

(selline eeldus kehtib, kui pinnale on adsorbeerunud väike arv molekule).

Grafeeni adsorptsioonilisi omadusi saab hinnata tavalise kolmemõõtmelise grafiidi adsorptsiooni andmetest. Grafeeni adsorptsiooni entalpia muut (reaktsioon (1) ΔH°) on keskmiselt 10% vähem negatiivne võrreldes grafiidiga. Grafiidile adsorbeerivad molekulid tugevamalt, kuna esineb vastastikmõju grafeeni võre alumiste kihtidega (joonis 1b) ning seega on adsorptsiooni entalpia muut negatiivsem. Grafeeni ja grafiidi standardsed entroopia muudud võib lugeda võrdseks.

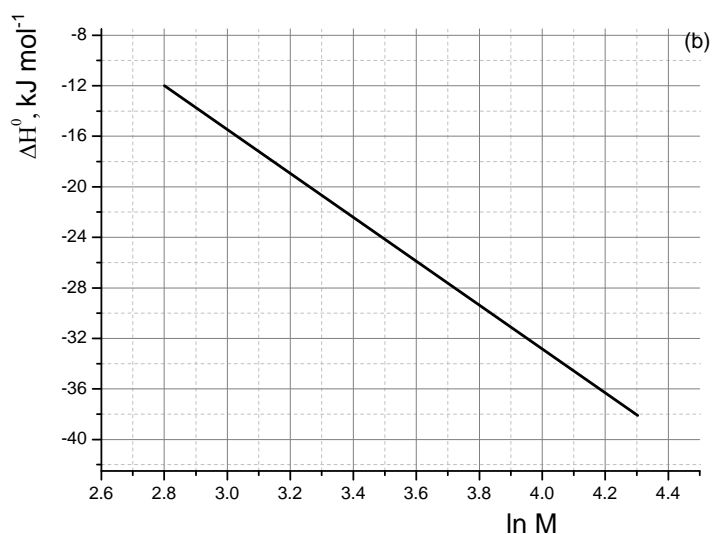
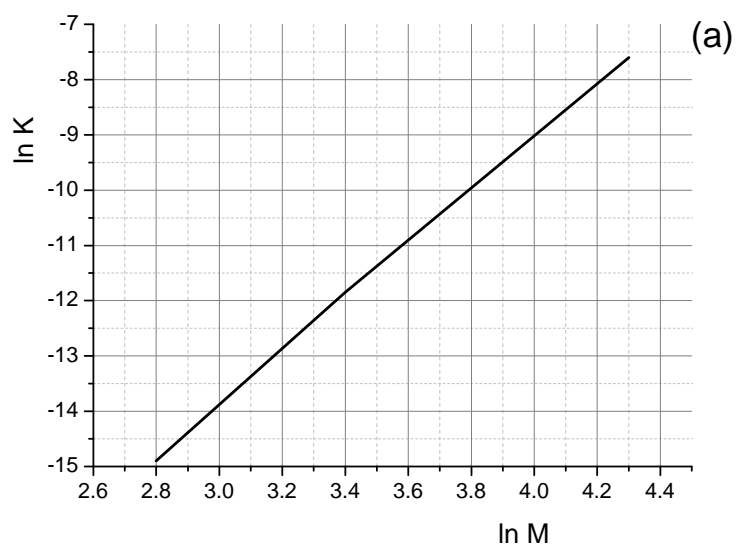
2. Mitu mooli (n) CCl_4 adsorbeerib 1 gramm grafeeni rõhul $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar kui $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol CCl_4 on adsorbeerunud 1 m^2 grafiidile rõhul $p(\text{CCl}_4) = 6,6 \cdot 10^{-5}$ bar? Temperatuur on mõlemal juhul 293 K. CCl_4 adsorptsiooni entalpia muut grafiidile on $\Delta H^\circ = -35,1$ kJ/mol. Eeldage, et grafeen on paigutatud tahkele kandjale ning CCl_4 interaktsioon kandjaga ei muuda CCl_4 adsorptsiooni entalpia muutu grafeenile.

Arvutused:

$$n(\text{CCl}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Oletatakse, et grafeeni kile on tundlik gaasi detektor. Gaasi detekteerimiseks selles keskkonnas on vajalik, et 1 cm^2 grafeeni pinnale oleks adsorbeerunud 10^9 gaasi osakest, mis põhjustab mõõtmiseks piisava elektrilise eritakistuse muudu.

3. Määrake minimaalne etaani (C_2H_6) sisaldus õhus (mol.%) atmosfäärirõhul ja temperatuuril $T = 293\text{ K}$, millel grafeeni sensor tuvastab selle gaasi. Teadaolevad andmed alkaanide adsorptsiooni kohta grafiidile on näidatud joonisel 3. Eeldage, et õhk ei mõjuta etaani adsorptsiooni.



Joonis 3. Alkaanide adsorptsiooni termodünaamilised omadused grafiidi pinnale. (a) $\ln K$ ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{bar}$) ning $\ln M$ (M – alkaani molekulmass (g/mol)) vaheline seos; (b) adsorptsiooni ΔH° ning $\ln M$ vaheline seos. Mõlemal juhul eeldatakse lineaarset sõltuvust.

Arvutused:

Kood _____

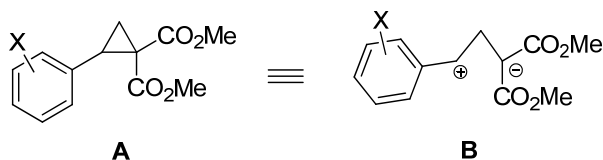
Nimi _____

C_2H_6 sisaldus = _____ mol.%

Ülesanne 6. Tsüklopropanid. Nii lihtne. Nii moodne ... (8 punkti)

Ül.	1	2	3	Kokku
Punkte	8	22	70	100

Tsüklopropanid, mille naaber-C-aatomite juures on donoorsed ja aktseptoorsed asendajad, nagu näiteks aines **A**, omavad kõrget reaktiivsust ja käituvad nii nagu 1,3-tsvitterioon **B**.

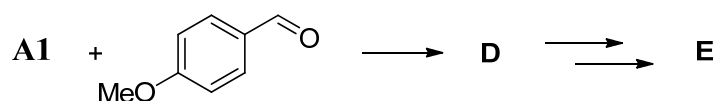


Nii toimub aine **A1** ($X = 4\text{-OMe}$) kolmelülilise tsükli avanemine Lewise happega katalüüsitud reaktsioonil 1,3-dimetoksübenseeni kui nukleofiiliga ja tekib product **C**.

1. Kirjutage aine **C** struktuurvalem.

Aine **C** struktuurvalem:

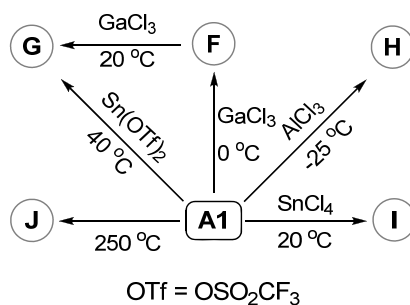
A1 osaleb tsüklooliitumistes, tsükliisulgumistes, oligomerisatsioonides ja teistes protsessides. **A1** ja 4-metoksübenaldeerühüdi vahelisel reaktsioonil, mis on formaalselt [3+2]-tsüklooliitumine, tekib viielüliline tsükkel **D**. Kõikide aine **D** karboksüülrühmade dekarboksüülimisel tekib aine **E** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$), mille molekulil on sümmeetriatasand.



2. Kirjutage ühendite **D** ja **E** struktuurvalemid, näidates ära nende stereokeemia.

D	E

Aine A võib anda katalüsaatori juuresolekul reaktsioone ka ilma teise reaktsioonipartnerita. Mõned iseloomulikud **A1** reaktsioonid on esitatud alltoodud skeemil.



F-J struktuuride kindlaks tegemiseks määrati mitmed füüsikalise-keemilised parameetrid (mõningad andmed on toodud tabelis 1). Leiti et:

- F** ja **G** on sama molekulaarvalemiga (brutovalemiga) kui **A1**;
- G** moodustub kui kõige stabiilsem stereoisomeer;
- H** on **I** on struktuuriisomeerid;
- H** tekib ainsa diastereomeerina, millel on C₂ sümmeetriatelg (molekuli pööramisel 180° võrra näeb molekul algsega samamoodi välja);
- I** tekib kahe diastereomeeri seguna;
- J** on naftaleeni derivaat.

Protsessis, kus tekib **I**, omab molekul **A1** ülalkirjeldatud tavapärasest reaktiivsust (analoogne **B**-ga). Teine **A1** molekul käitub erinevalt. Sama käitumine on omane tsüklopropan **A2**-le (dimetüül-2-(3,4,5-trimetoksüfenüül)tsülopropan-1,1-dikarboksülaat ehk molekulis $A \ X = 3,4,5-(MeO)_3$), kui seda töödeldakse SnCl₄ annades kahe diastereomeeri segu **K**. Peamisel isomeeril on sümmeetriatsenter. Samasugust reaktiivsust on näidatud Sn(OTf)₂-katalüüsitud **A2** reaktsioonis **G**-ga, mis annab **L**.



Tabel 1. Informatsioon ühendite kohta.

	Vesinikkusisaldavate rühmade arvu suhe					Empiiriline valem
	Mittearomaatsed				Aromaatsed	
	CH	CH ₂	CH ₃	OH	CH	
A1	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
F	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
G	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
H	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
J	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	(C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	(C ₅ H ₆ O ₂) _n

Kood _____

Nimi _____

3. Kirjutage **F-J**, **L** ja **K** peamise isomeeri struktuurvalemid.

F	G
H	I
J	K (peamine isomeer)

Kood _____

Nimi _____

L

Ülesanne 7. Mitmekülgne permanganomeetria (8 punkti)

Ül.	1	2	3				4	5		Kokku
			a	b	c	d		a	b	
Punkte	2	2	4	2	2	6	7	7	2	34

Paljude redutseerivate reagentide hulka saab määrata permanganomeetrisel tiitrimisel aluselises keskkonnas, kus permanganaatioon redutseeritakse manganaadiks.

1. Kirjutage metanaadi ja permanganaadi vahelise reaktsiooni ioonvõrrand vesilahuses, mis sisaldab NaOH kontsentratsiooniga ~0,5 M.

Permanganaadiga tiitrimine aluselises keskkonnas teostatakse tihti baariumi soola juuresolekul, mille tulemusena sadeneb BaMnO₄.

2. Milline manganaadiga toimuv kõrvalprotsess surutakse maha baariumi soola abil? Kirjuta üks näide küsitud reaktsiooni kohta.

Kolbidesse **A**, **B** ja **C** viidi 10,00 ml (V_{Mn}) 0,0400 M (c_{Mn}) KMnO₄ lahust. Iga kolbi kasutati erineva reaktsiooni läbiviimiseks.

3. Kolbi **A** lisati teadmata kogus (m_{KH}) krotoonhapet (KH) CH₃-CH=CH-COOH, alust ning baariumnitraati (viimaseid liias). Seejärel inkubeeriti reaktsioonisegu 45 minutit. On teada, et iga krotoonhappe molekul kaotab nendel tingimustel 10 elektroni. Krotoonhappe molaarmass on 86,09 g/mol.

a) Kirjutage toimunud reaktsiooni täielik tasakaalustatud ioonvõrrand.

Seejärel lisati inkubeeritud segule 8,00 ml (V_{CN}) 0,0100 M (c_{CN}) kaaliumtsüaniidi lahust. Peale tsüaniidilahuse lisamist toimus järgmine reaktsioon:



Tekkinud BaMnO₄ sade filtreeriti ning filtraadis sisalduv reageerimata jäänud tsüaniid tiitriti 0,0050 M (c_{Ag}) AgNO₃ lahusega sademe tekkeni. Pange tähele, et nii CN⁻ kui ka CNO⁻ on halogeenide analoogid kuid CNO⁻ hõbeda sool on vees lahustuv.

Kood _____

Nimi _____

b) Kirjutage tekkinud kompleksi valem, mis tekib kui Ag^+ ioone lisati tsüaniidi lahusele (enne sademe tekkimist).

c) Kirjutage tekkinud sademe valem.

d) Arvutage krotoonhappe mass (mg) kui tiitrimiseks kulus 5,40 ml (V_{Ag}) hõbeda soola lahust.

4. Kolbi **B** lisati uus proov (uue kontsentratsiooniga) krotoonhapet ja alust (liias) (selles segus puudub baariumi sool). Redutseeriva reagentina lisati segule ülehulgas KI (mitte tsüaniidi). Segu hapestati ning tekkinud jood tiitriti 0,1000 M (c_s) tiosulfaadi lahusega. Tiitrimiseks kulus 4,90 ml (V_{S1}) lahust.

Arvutage krotoonhappe mass (mg).

5. Kolbi C lisati tina(II) sisaldavat proovi ning reaktsiooni keskkond muudeti nõrgalt aluseliseks. Tina(II) oksüdeeriti kvantitatiivselt $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, samal ajal tekkis permanganaadi redutseerimisel sade. Sade eraldati, pesti ning kuivatati $250\text{ }^\circ\text{C}$ juures. Saadud kuiva ning veevaba binaarse sademe (vastab valemile Mn_xO_y) mass (m_{sade}) oli 28,6 mg. Saadud sade lahustati H_2SO_4 -s kaaliumjodiidi (liias) juuresolekul. Tekkinud joodi tiitrimiseks kulus 2,50 ml (V_{S_2}) 0,1000 M tiosulfaadi lahust.

a) Tuvastage x ja y. Kirjutage sademe tekke tasakaalustatud võrrand.

Kood _____

Nimi _____

--

Reaktsioon:

--

b) Arvutage proovis sisalduva tina mass (mg).

--

8. Ürgbakteri (arhebakter) unikaalne elu (8 punkti)

Küsimus	1	2	3	4	5	6	7	8	9		Kokku
									a	b	
Punktid	2	7	3	8	4	4	5	4	3	5	45

Archaea (või arhebakterid) on ainuraksed mikroorganismid, mis erinevad molekulaarsel tasemel oluliselt bakteritest ja eukariootidest.

Metüülamiini ensümaatilise reaktsiooni veega on mõnede arhebakterite peamiseks energiaallikaks. Käesolevas eksperimendis kasvatatakse arhebakteri tüvesid pH 7 juures anaeroobsetes (hapnikuvaba) tingimustes söötmekeskkonnas, mis sisaldab ainsa energiaallikana $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$. Pärast teatud inkubeerimisperioodi võeti arhekultuuri kohalt proov ja analüüsiti. Leiti, et gaas sisaldab kahte ainet **A** ja **B** moolsuhtega vastavalt 1,00:3,00. Proovi suhteline tihedus H_2 suhtes oli 12,0.

1. Arvutage **A** ja **B** ruumalaprotsent (%) segus.

2. Määrake **A** ja **B** kui kogutud gaasis ei ole N aatomeid.

Lahendus:

A

B

3. Kirjutage ülaltoodud eksperimendis toimuva metüülamiini ja vee vahelise ensümaatilise reaktsiooni võrrand, kasutades iga osakese domineerivat vormi.

Ensüümid, mis sisaldavad α -aminohappe jääki **X** esinevad paljudes arhebakterites. On teada, et **X**:

- koosneb 4 elemendi aatomitest;
- sisaldab massi järgi 18,8% hapnikku;
- on kooderitud ühe tRNA kodeerija poolt ja sisestatakse proteiini translatsiooni käigus.

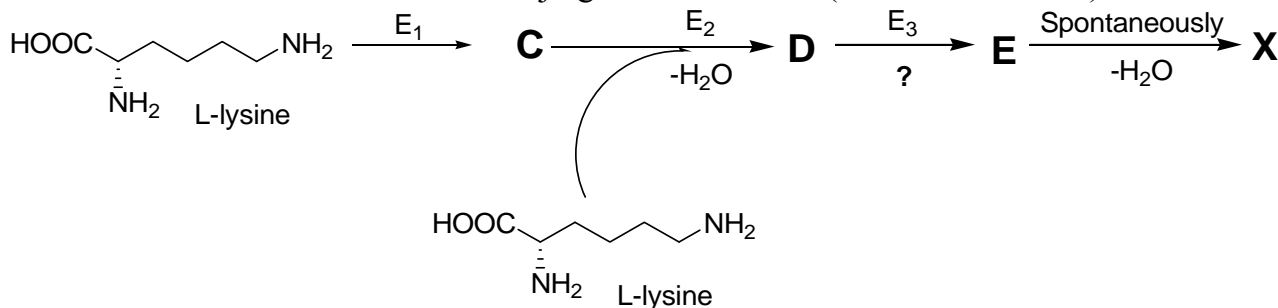
Leiti, et aminohape *L*-lüsiin (vt struktuuri alltoodud skeemil) esineb arhebakterites **X** eellasena. Kõik **X**-s leitud C ja N aatomid pärinevad kahest lüsiini molekulist. **X** biosünteesilise raja väljaselgitamiseks viidi mudelsüsteemi erinevaid isotoopmärgitud *L*-lüsiine. Tulemused on koondatud tabelis.

<i>L</i> -lüsiini isotoopkoostis	tRNA-le seotud X -jäägi [RCH(NH ₂)CO] molaarmass (ümardatud täisarvuliseks), g/mol
Normaalne	238
Kõik süsinikud on ¹³ C, kõik lämmastikud on ¹⁵ N	253
ε-amino-rühmas on ¹⁵ N	239

4. Määrake molekuli **X** brutovalem.

Arvutused:
X :

X biosünteesitakse arhebakteris vastavalt järgmisele skeemile (E₁–E₃ – ensüümid):



Esimeses etapis viiakse lüsiin selle struktuuriisomeeriks (α -aminohape, **C**), kusjuures **D** sisaldab

peptiidsidet ja **E** sisaldab formüülrühma [$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$]. Kõik ülaltoodud skeemi reaktsioonikoefitsiendid võrduvad 1-ga.

Kood _____

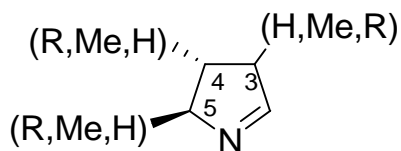
Nimi _____

5. Kirjutage **C**, **D** ja **E** brutovalemid. Valige (tehke linnuke) alltoodud reakstioonitüüpidest **ainult üks**, mis vastab E₃ katalüüsitud reakstioonile.

Arvutused:

C	D	E
<input type="checkbox"/> Oksüdatiivne deamiinimine; <input type="checkbox"/> Dekarboksüülimine; <input type="checkbox"/> Intermolekulaarne deamiinimine; <input type="checkbox"/> Hüdroksüülimine; <input type="checkbox"/> Peptiidsideme hüdroolüüs.		

X sisaldab fragmenti:



R on suure massiga asendaja ($M > 100$ g/mol). Kolmas C-atom ei ole asümmeetriline, neljas ja viies C-atom on stereotsentrid. Kõik tsüklis olevad C-atomid on seotud vähemalt ühe H-atomiga. Kõik asendajad (H, Me ja R) esinevad ainult ühe korra.

6. Määrake asendajate H, Me, ja R asendid.

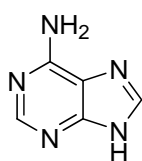
Lahendus:

--

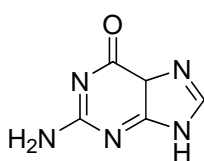
7. Joonistage **C** ja **X** struktuurvalemid näidates ära stereokeemia. Stereotsentrid ei muutu rajas **C**-st **X**-ni. Tähistage iga stereotsenter **X**-s kas R või S.

C	X
----------	----------

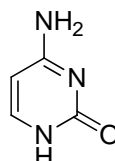
Ainult üks kodeerija on vastutav jäägi **X** sisestamise eest arhebakteri proteiini. Lämmastikalused, mis moodustavad seda kodeerijat, sisaldavad kokku kahte tsükliivälist aminorühma ja kolme tsükliivälist hapnikuaatomit.



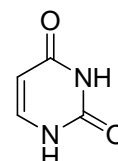
adenine



guanine



cytosine



uracyl

8. Täitke alltoodud tabel, määratakse **X**-i kodeeriva nukleotiidi struktuuri. **Tehke igal real linnuke ainult ühte kasti.**

Lämmastikalus	Aluste arv kodeerijas				
	1	2	3	0 or 1	1 or 2
A					
C					
G					
U					

Alltoodud järjestust kodeeriva mRNA fragment sisaldab kodeerijat, mis kodeerib jäägi **X** jäägi sisestamist arhebakteri ensüümi:

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

9a. Otsustage geneetiliste koodide tabelit kasutades, mitmest aminohappe jäägist koosneb selle fragmendi translatsioonil saadud ensüümi ahel.

Lahendus:

Aminohapete arv = _____

9b. Kirjutage sellest fragmendist transleeritud aminohapete järjestus. Pange tähele, et fragmendis on rohkem kui üks jääk **X**.

Täitke kastid aminohapete lühenditega (N-terminusest C-terminuseni).

Pange tähele, et kaste on rohkem kui tarvis. Kui võimalusi on rohkem kui üks, siis kirjutage kõik “/”-ga eraldatult. Kui translatsioon lõpeb teatud kohas, siis kirjutage “STOP” ja jätke kõik paremal olevad kastid tühjaks.

Lahendus:

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(a) RNA Codons for the Twenty Amino Acids

		second base				
		U	C	A	G	
U		Phe	Ser	Tyr	Cys	U
		Phe	Ser	Tyr	Cys	C
		Leu	Ser	STOP	STOP	A
		Leu	Ser	STOP	Trp	G
C		Leu	Pro	His	Arg	U
		Leu	Pro	His	Arg	C
		Leu	Pro	Gln	Arg	A
		Leu	Pro	Gln	Arg	G
A		Ile	Thr	Asn	Ser	U
		Ile	Thr	Asn	Ser	C
		Ile	Thr	Lys	Arg	A
		Met(start)	Thr	Lys	Arg	G
G		Val	Ala	Asp	Gly	U
		Val	Ala	Asp	Gly	C
		Val	Ala	Glu	Gly	A
		Val	Ala	Glu	Gly	G

Third base

Amino-acid abbreviations:

Ala = Alanine
 Arg = Arginine
 Asn = Asparagine
 Asp = Aspartic acid
 Cys = Cysteine
 Glu = Glutamic acid
 Gln = Glutamine
 Gly = Glycine
 His = Histidine
 Ile = Isoleucine
 Leu = Leucine
 Lys = Lysine
 Met = Methionine
 Phe = Phenylalanine
 Pro = Proline
 Ser = Serine
 Thr = Threonine
 Trp = Tryptophan
 Tyr = Tyrosine
 Val = Valine

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc [97.91]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	* 71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [208.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]
7	87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	** 103 Lr [262.11]	104 Rf [265.12]	105 Db [268.13]	106 Sg [271.13]	107 Bh [270]	108 Hs [277.15]	109 Mt [276.15]	110 Ds [281.16]	111 Rg [280.16]	112 Cn [285.17]	113 Uut [284.18]	114 Fl [289.19]	115 Uup [288.19]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]
*Lanthanoids			* 57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.91]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05		
**Actinoids			** 89 Ac [227.03]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [258.10]	102 No [259.10]		