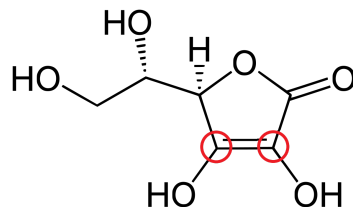


2021/22. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesannete lahendused
11.–12. klass

1.

- a) C vitamiin lahustub vees paremini. (1)
b) i) C- vitamiinis oksüdeeruvad tsükli need süsinikud, mis on seotud OH rühmadega. (2×0,5)



- ii) $C_6H_8O_6 + 5O_2 = 6CO_2 + 4H_2O$ (2)
c) 1 M C-vitamiini lahuse keskkond on happeline ehk alla 6. (1)
C-vitamiin on tuntud ka kui askorbiinhape.
d) $M(D_3) = 384,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1)
 $c(D_3) = 1200 \text{ IU} \cdot 10^{-6} \text{ g} / (40 \text{ IU} \cdot 384,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,050 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0,0016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2)
8 p

2. Allikad:

- Rodahl, K., and T. Moore. "The vitamin A content and toxicity of bear and seal liver." *Biochemical journal* 37.2 (1943): 166-168.
 - Penniston, Kristina L., and Sherry A. Tanumihardjo. "The acute and chronic toxic effects of vitamin A." *The American journal of clinical nutrition* 83.2 (2006): 191-201.
 - Sundaresan, P. Ramnathan. "Rate of metabolism of retinol in retinoic acid-maintained rats after a single dose of radioactive retinol." *The Journal of nutrition* 107.1 (1977): 70-78.
- a) $N = 10000 \text{ g} \cdot 18000 \text{ IU} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 0,3 \mu\text{g} \cdot \text{IU} / (16 \cdot 900 \mu\text{g}) = 3750 \text{ korda}$ (3)
b) $t = t_{1/2} \cdot \ln(N_0/N_t) / \ln(2) = 0,75 \text{ päeva} \cdot \ln(100) / \ln(2) = 5,0 \text{ päeva}$ (3)
c) $M(A) = 286,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $V = 0,025 \text{ g} / (286,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-6} \text{ M}) \cdot 10^3 \text{ cm}^3 / 1 \text{ dm}^{-3} \approx 8700 \text{ cm}^3$ (2)
8 p

3.

- a) X – fosfor (1)
X₁ – valge fosfor (1)
X₂ – punane fosfor (1)
X₃ – must fosfor (1)
b) A – P₄O₁₀ (0,5)
B – H₃PO₄ (0,5)
D – Mg₂P₂O₇ (0,5)
E – PCl₃ (0,5)
F – PCl₅ (0,5)
G – POCl₃ (0,5)
c) **Reaktsioon 1:** $P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$ (0,5)
Reaktsioon 2: $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$ (0,5)
Reaktsioon 3: $Mg(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow MgHPO_4 + 2H_2O$ (0,5)
Reaktsioon 4: $2MgHPO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + H_2O$ (0,5)
Reaktsioon 5: $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$ (0,5)
Reaktsioon 6: $POCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl$ (0,5)
d) **Reaktsioonivõrrand:** $CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$ (1)
e) Kõige lihtsamad näited on fosfaatrühmi sisaldavad makromolekulid, nukleotiidid või koensüümid: **DNA, RNA, ATP, ADP, NAD(P), NAD(P)H.** (1)

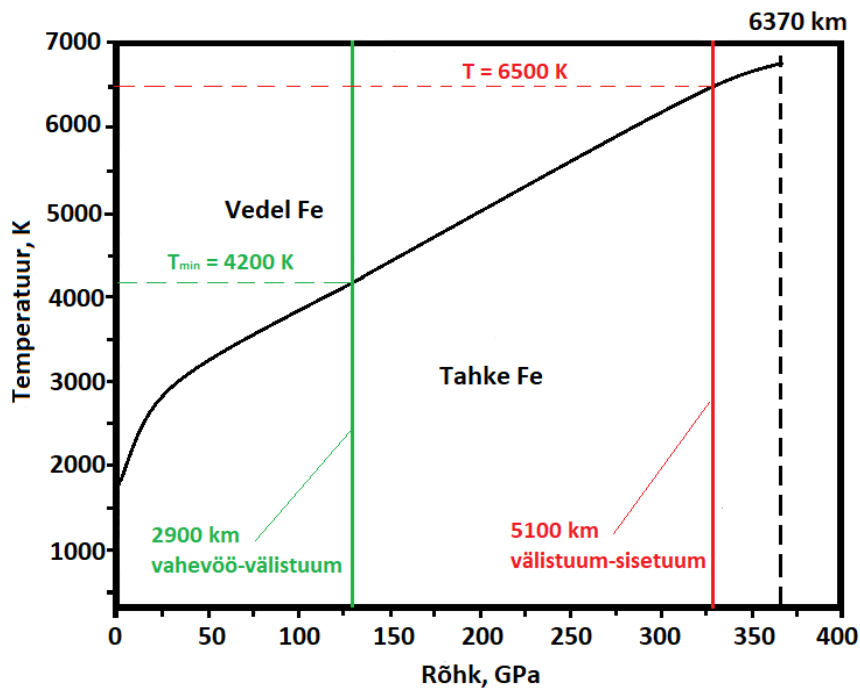
12 p

4.

a) $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Ni}} = 0,85/0,15 \cdot 58,69/55,85 = 5,95$

(1)

b)



i) Vt joonis.

(1)

ii) $6500 \pm 100 \text{ K}$

(1)

iii) $4200 \pm 100 \text{ K}$

(2)

c) i) Sisetuuma raadius $R_1 = 6378 \text{ km} - 5100 \text{ km} = 1278 \text{ km}$

(0,5)

Aastas juurde kasvava sisetuuma ruumala $\Delta V = 4\pi/3 \cdot (R_2^3 - R_1^3)$, kus $R_2 = R_1 + 1 \text{ mm}$

$$\Delta V = 4 \cdot 3,1416 / 3 \cdot (1278,000001^3 - 1278^3) \text{ km}^3 = 20,5 \text{ km}^3 = 2,05 \cdot 10^{16} \text{ cm}^3 \quad (1)$$

$$n_{\text{Fe}} = 17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 2,05 \cdot 10^{16} \text{ cm}^3 / (55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ mol (aastas)} \quad (0,5)$$

$$v_{\text{Fe}} = 6,24 \cdot 10^{12} \text{ mol} / (365,25 \cdot 24 \cdot 60 \text{ min}) = 1,19 \cdot 10^{10} \text{ mol/min} \quad (1)$$

ii) Välistuuma ruumala $V = 4\pi/3 \cdot (6378 - 2900)^3 - 1278^3 \text{ km}^3 = 1,675 \cdot 10^{11} \text{ km}^3 \quad (1)$

$$n_{\text{Fe}} = 12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 1,675 \cdot 10^{26} \text{ cm}^3 / (55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 3,60 \cdot 10^{25} \text{ mol} \quad (1)$$

$$t = 3,60 \cdot 10^{25} \text{ mol} / (6,24 \cdot 10^{15} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}) = 5,8 \cdot 10^9 \text{ aastat} \quad (1)$$

d) Välistuuma tahenemine on väga aeglane protsess - meie päikesesüsteemi päike jõuab Maa enne hävitada (kui miski muu seda 5 miljardi aasta jooksul ei tee).

(1)

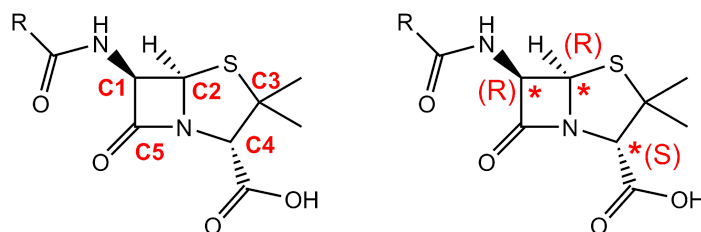
12 p

5.

a) Amiid, karboksüülhape, tioeeter

(3×0,5)

b)



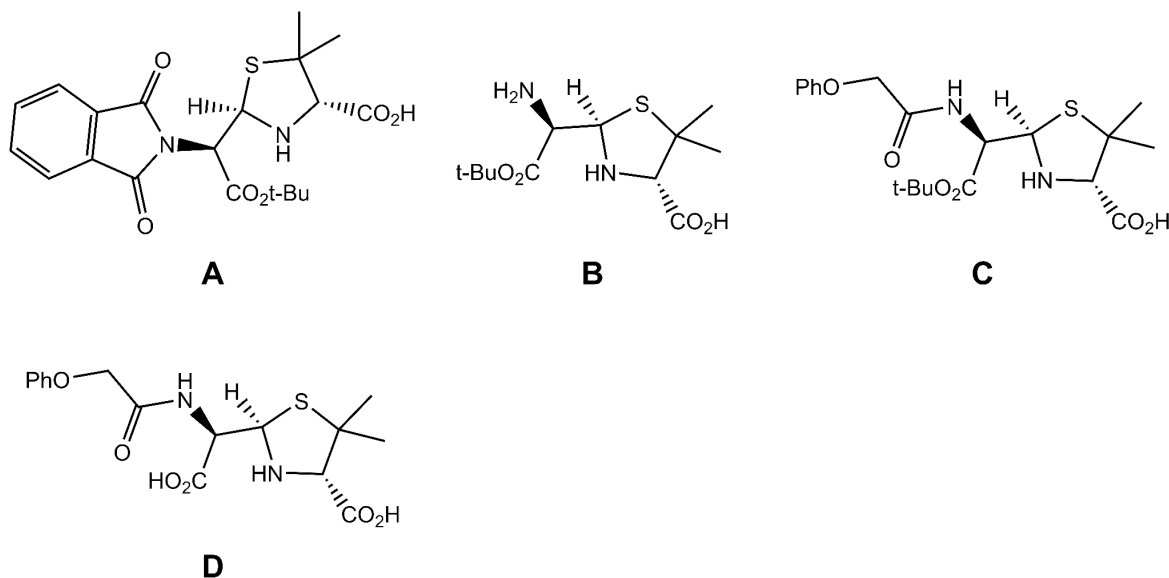
Asendajate prioriteetsus C^1 tsentri ümber: $\text{NHC}(=\text{O})\text{R} > \text{C}2 > \text{C}5 > \text{H} \Rightarrow \text{R}$

Asendajate prioriteetsus C^2 tsentri ümber: $\text{S} > \text{N} > \text{C}1 > \text{H} \Rightarrow \text{R}$

Asendajate prioriteetsus C⁴ tsentri ümber: N > C3 > CO₂H > H ⇒ S

Hindamine: 0,5 p iga õige stereotsentri eest, 0,5 p iga stereotsentri R/S lahenduskaigu eest, 0,5 p iga õige R/S tähise eest. (4,5)

c)



Hindamine: 2 p iga õige A ja B struktuuride eest, 1 p iga õige C ja D struktuuride eest. (6)

12 p

6. Allikad:

- Divanis, Spyridon, *et al.* "Oxygen evolution reaction: a perspective on a decade of atomic scale simulations." *Chemical science* 11.11 (2020): 2943-2950.
- Stephens, Ifan EL, *et al.* "Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys." *Energy & Environmental Science* 5.5 (2012): 6744-6762.
- Busch, Michael, *et al.* "Beyond the top of the volcano?—A unified approach to electrocatalytic oxygen reduction and oxygen evolution." *Nano Energy* 29 (2016): 126-135.
- Nitopi, Stephanie, *et al.* "Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte." *Chemical reviews* 119.12 (2019): 7610-7672.
- Zeradjanin, Aleksandar R., *et al.* "A critical review on hydrogen evolution electrocatalysis: Re-exploring the volcano-relationship." *Electroanalysis* 28.10 (2016): 2256-2269.
- Chu, Sheng, *et al.* "Decoupling Strategy for Enhanced Syngas Generation from Photoelectrochemical CO₂ Reduction." *Science* 23.8 (2020): 101390.
- Bagger, Alexander, *et al.* "Electrochemical CO₂ reduction: a classification problem." *ChemPhysChem* 18.22 (2017): 3266-3273.

- a) i) $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ (0,5)
 ii) $H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (0,5)
 iii) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (0,5)
 iv) $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (0,5)
 v) $2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 4H_2O$ (0,5)
 vi) $2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$. (0,5)
- b) Kui $G_{RHE} = 0$, $E_{abs} = (214 + 1312 - 1099) \text{ kJ mol}^{-1} / 96,465 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1} = 4,42 \text{ V}$ (1)
- c) $E^\circ(CO_2/CO) = -(-4,31 \text{ V} + 4,42 \text{ V}) = -0,11 \text{ V}$ (0,5)
 $E^\circ(CO_2/1/2C_2H_5OH) = -(-4,50 \text{ V} + 4,42 \text{ V}) = +0,08 \text{ V}$ (0,5)
- d) i) $\eta_{OER} + \eta_{ORR} \approx 5/8 \cdot 1,23 \text{ V} \approx 0,7-0,8 \text{ V}$ (0,5)
 ii) $\% \approx (1 - 2,5/8 - 1,3/8) / (1 + 2,5/8 + 0,7/8) \cdot 100 \approx 40$ (0,5)
- e) ii) Adsorbaat ei tohiks seonduda katalüsaatoriga ei liiga nõrgalt ega liiga tugevalt (1)
- f) $G_{OH^*} = F \cdot E^\circ = 119 \text{ kJ}$ (0,5)

$$G_{O^*} = 2F \cdot E^\circ = 237 \text{ kJ}$$

$$G_{OOH^*} = 3F \cdot E^\circ = 356 \text{ kJ} \quad (0,5)$$

g) Kui $U_{RHE} = 0$, $\Delta G_1^0 = G_{OH^*} \approx 90 \text{ kJ}$ (vt graafik)

$$\Delta G_1 = G_{OH^*} - 96,485 \text{ kJ} \cdot V^{-1} \cdot (1,23 \text{ V} - \eta_{ORR}) = 0 \Rightarrow \eta_{ORR} \approx 0,3 \text{ V} \quad (0,5)$$

$$\Delta G_1 = G_{OH^*} - 96,485 \text{ kJ} \cdot V^{-1} \cdot (1,23 \text{ V} + \eta_{RRR}) \approx -75 \text{ kJ} \Rightarrow \eta_{ORR} \approx 0,5 \text{ V} \quad (0,5)$$

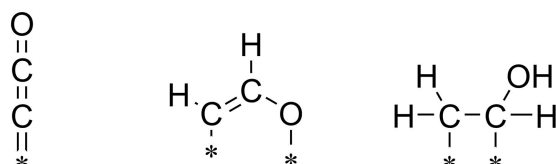
h) I $\equiv G_{O^*}$, II $\equiv G_{OOH^*}$, III $\equiv G_{O^*}$ ja IV $\equiv G_{OH^*}$. (2)

i) $b_{OH^*-OOH^*} \approx 3,25/5 \cdot 475 \text{ kJ} = 310 \text{ kJ}$ (1)

$$\eta_{OER} = 1,23 \text{ V} - [2 \cdot 1,23 \text{ V} - 310 \text{ kJ} / (2 \cdot 96,485 \text{ kJ} \cdot V^{-1})] = 0,38 \text{ V} \quad (0,5)$$

$$\eta_{ORR} = 310 \text{ kJ} / (2 \cdot 96,485 \text{ kJ} \cdot V^{-1}) - 1,23 \text{ V} = 0,38 \text{ V} \quad (0,5)$$

j) (3×1)



k) $Y = \text{Cu}$ (1)

l) Erinevus turuhinna ja elektrienergia hinna vahel on suurim HCOOH puhul. HCOOH turg on siiski väike võrreldes C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ja $\text{C}_2\text{H}_4\text{Oga}$. Neist C_2H_4 näib olevat kõige kasumlikum. Siiski on CH_4 turg palju suurem. Tavalise elektri hinna $0,15 \text{ €} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ puhul ei tasu CO_2RR ära (välja arvatud HCOOH juhul). Sipelghappe kütuseelementide areng ja levik võib suurendada nõudlust HCOOH järele, kui leitakse lahendused kõrge ülepinge ja sipelghappesest tuleneva ohu jaoks. (3)

20 p

	M	$N(\text{H}+\text{e})$	turg [Mt/y]	hind [€/t]	ΔU [V]	tasu [€/t]	kasum [€/t]	kasum× turg
HCOOH	46	2	1	1500	1,23	72	1428	1428
CH_3OH	32	6	65	400	1,23	309	91	5938
CH_4	16	8	1500	1000	1,23	822	178	267023
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	44	10	500	500	1,23	374	126	62916
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	12	80	200	1,23	429	-229	-18348
C_2H_4	28	12	200	1000	1,23	705	295	58980