

Võtta see leht endaga kaasa – siis ei unune sul enda kood ning lingid vastustele ja tagasisidele!

Juhend ja olümpiaadi lahendamise meelespea

- Sinu vastustevihikus peab olema **13 lehekülge**.
- Komplekt koosneb **6 ülesandest**.
NB! 6. ülesande tulemust ei võeta arvesse piirkondliku (v.a Tallinnas) paremusjärjestuse moodustamisel, aga arvestatakse keemiaolümpiaadi lõppvooru kutsumisel. 6. ülesanne on eelmistest mahukam, kuid kogu ülesande lahendamiseks vajalik info on ülesande tekstis olemas.
- Sul on ülesannete lahendamiseks **5 tundi**.
- Mustandipaberina kasuta selle vihiku lehtede tagakülgi.
- Kasuta aega efektiivselt!
Tee kõigepealt ära see, mida oskad.
Kui ühe ülesandega kuidagi toime ei tule, pöördu selle juurde tagasi hiljem.
- Loe alati ülesanne ja küsimused lõpuni.
Ülesande alapunktid pole alati omavahel seotud. Püüa ülesandest ära teha nii palju, kui oskad, sõltumata sellest, kas oled lõppvastuseni jõudnud või mitte.
- Kirjuta vastused ja arvutused ainult **pastapliiatsiga** selleks ettenähtud **kastidesse**.
Kui kogu vastus ei mahu kasti, siis kirjuta vastus sama lehekülje tagaküljele ning tõmba sellele ise kast ümber. Märki ka ülesande juurde, et vastus paikneb lehe tagaküljel.
- Kirjuta **selge käekirjaga**.
Kui parandaja ei saa käekirjast aru, ei saa ta ka punkte anda!
Paranduste tegemisel tõmba vigasele sõnale/numbrile kriips peale ning kirjuta uuesti.
- Arvulise vastuse esitamisel näita **lahenduskäik**, mille kaudu vastuseni jõudis.

Ülesanded ja vastused (avaldatakse, kui olümpiaad on lõppenud):

www.eko.ut.ee/eko/pv

Palun anna olümpiaadile tagasisidet:

tinyurl.com/EK02022-tagasiside

Toetajad ja koostööpartnerid:



TARTU ÜLIKOOL
keemia instituut



Põnevat
olümpiaadi
kogemust!



KEEMIAOLÜMPIAADI PIIRKONNAVOOR

11.–12. klass

jaanuar 2022

Kirjuta trükitähtedega:

PEREKONNANIMI

.....

EESNIMI

.....

E-POSTI ADDRESS

.....

KOOLI NIMI

.....

ÕPETAJA NIMI

.....

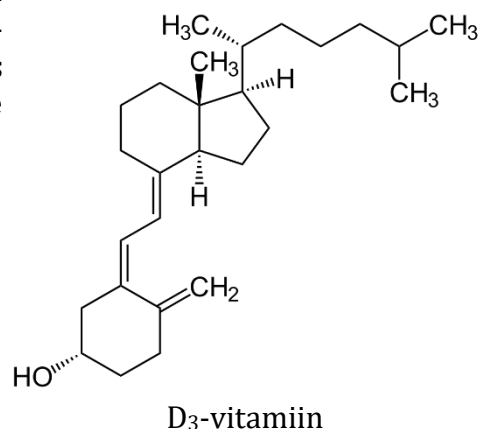
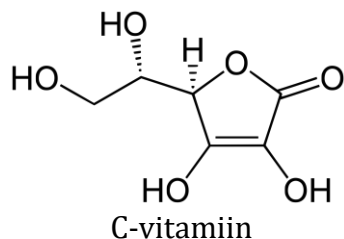
Täidavad hindajad:

Ülesanne	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Kokku
Maksimaalsed punktid	8 p	8 p	10 p	12 p	12 p	20 p	50 p + 20 p
Punktid (EKO žürii)							

2021/22. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
11.–12. klass

Ülesanne 1. Vitamiinide test (8 p)

Vitamiinid on orgaanilised molekulid, mida on väikestes kogustes vaja inimorganismi normaalseks toimimiseks. C-vitamiin on tuntud antioksidant, mida leidub paljudes puu- ja köögiviljades. D-vitamiini toodab inimkeha ise, kuid selleks on vaja päikesevalgust. Kuna talvekuudel on Eestis vähe päikesevalgust, on sel ajal soovitatav manustada D-vitamiini.

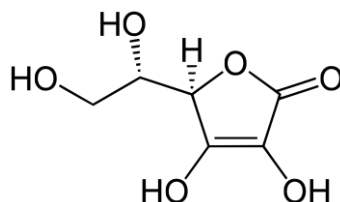


Vitamiinid jagatakse rasv- ja vesilahustuvateks. Vesilahustuvate vitamiinide ületarvitamise puhul väljub ülehulk uriiniga, rasvlahustuvate vitamiinide ülehulk aga salvestatakse rasva.

- a) Otsusta molekulide struktuurist lähtudes, kumb vitamiin on rasv- ja kumb vesilahustuv. (1)

- b) C-vitamiin on hea antioksidant. i) Märki, missugused kaks süsinikuaatomit oksüdeeruvad esimesena. ii) Kirjuta ja tasakaalusta C-vitamiini täieliku oksüdeerumise võrrand (tekib CO₂ ja vesi). (3)

i)



ii)

- c) Hinda, kas 1 M C-vitamiini vesilahuse pH on < 6, vahemikus 6–8 või > 8. (1)

D-vitamiini sisaldus vitamiinipreparaatides on tihti antud IU ühikutes (40 IU = 1 µg D-vitamiini).

- d) Leia D-vitamiini kontsentratsioon preparaadis (mol·dm⁻³), kui pakendil on kirjas, et ühes tilgas (0,050 cm³) on D-vitamiini sisaldus 1200 IU. (3)

$c(\text{D-vitamiin}) = \dots \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Ülesanne 2. A-Vitamiin (8 p)

Üks toksikoloogia põhitõdesid on, et kõik keemilised ühendid on piisavas koguses manustatuna toksilised. Seda tõdemust illustreerib ilmekalt Willem Barentsi 1596. aasta ekspeditsioon Põhja-Jäämerele, mil kogu laeva meeskond oli sunnitud talve veetma kohalikel saartel. Olude sunnil kasutati toiduks kogu kohalikku floorat ja faunat, mis põhjustas meeskonnaliikmetel A-vitamiin mürgistuse. Nimelt on A-vitamiin kontsentratsioon jääkaru maksas umbes $18000 \text{ IU}\cdot\text{g}^{-1}$, kusjuures $1 \text{ IU} = 0,3 \mu\text{g}$ retinooli ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$). Soovituslik päevane A-vitamiini annus täiskasvanule on $900 \mu\text{g}$ retinooli. A-vitamiini toksilisus avaldub, kui soovituslikku annust ületada 100 korda.

- a) Arvuta, kui palju ületas iga meeskonnaliige keskmiselt oma päevast soovitatavat A-vitamiin annust. Eelda, et jääkaru maks kaalub 10 kg, Barentsi 16-liikmeline meeskond jaotas maksa võrdselt ja tarbis terve maksa ühe päevaga ning seedimisel ei esinenud kadusid. (3)

Vastus: korda

- b) On kasulik teada, kui kiiresti suudab organism A-vitamiin taseme pärast ülemäärast tarbimist tagasi normi piiridesse viia. A-vitamiin metaboolne väljumine inimese organismist toimub küllaltki kiiresti: 0,75 ööpäeva jooksul langeb kontsentratsioon algsega võrreldes kaks korda. Arvuta, kui palju kulub aega liigest retinoolist vabanemiseks, kui selle kontsentratsioon organismis on normist 100 korda kõrgem. (3)

Vastus: päeva

- c) Arvuta, kui mitu cm^3 õli peab lisama 25 mg retinoolile, et saada $10 \mu\text{M}$ lahus. (2)

Vastus: cm^3

Ülesanne 3. Mitmekesine element (10 p)

Element **X** on hästi tuntud tänu oma paljudele allotroopidele, mille omadused on väga erinevad. Kõige levinumad neist on **X¹**, mis on pehme vahajas tahke aine, ja **X²**, mis tekib **X¹** kuumutamisel 280 °C juures õhu juurdepääsuta või päikesevalguse toimel. **X¹** on mürgine, tuleohtlik ning kemoluminesentssete omadustega, **X²** on aga vähereaktiivne polümeerne aine. Kihilise struktuuriga pooljuht **X³** on elemendi **X** kõige stabiilsem allotroop.

a) Kirjuta elemendi **X** ja allotroopide **X¹**–**X³** nimetused. (2)

X	X¹	X²	X³

Aine **X¹** süttib õhus iseeneslikult juba 50 °C juures, moodustades oksidi **A** (**reaktsioon 1**). Oksiid **A** lahustub hästi vees, lahustumise käigus tekib keskmise tugevusega hape **B** (**reaktsioon 2**), mis on karastusjookides kasutusel happesuse regulaatorina. Lisaks happele **B** leidub veel mitmeid elementi **X** sisaldavaid happeid ja nende anioone: Mg(OH)₂ ja **B** reageerimisel vahekorras 1:1 tekib vesiniksool **C** (**reaktsioon 3**), mille kuumutamisel 250 °C juures moodustub omakorda sool **D** ning eraldub veeaur (**reaktsioon 4**). Allotroop **X¹** reageerib gaasilise klooriga, moodustades aine **E**; kloori liia korral tekib aga aine **F**. **F**-i reaktsioonil veega vahekorras 1:1 tekib kõigepealt aine **G** (**reaktsioon 5**), **G** edasisel hüdrolüüsil moodustub hape **B** (**reaktsioon 6**).

b) Tuvasta ühendid **A**, **B**, **D**–**G** ning kirjuta nende valemid. (3)

A	B	D	E	F	G

c) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrandid **1**–**6**. (3)

1.
2.
3.
4.
5.
6.

Ka orgaanilises keemias on elemendi **X** ühenditel mitmeid olulisi rakendusi. Näiteks kasutatakse ühendit **F** sarnaselt SOCl₂-ga hüdroksüülrühma asendamiseks klooriga atsüülkloriidide (üldkujuga R-C(=O)Cl) sünteesil. Sellises reaktsioonis tekib ühendist **F** kõrvalprodukt **G**.

d) Kirjuta etaanhappe ja **F**-i vahelise reaktsiooni võrrand. (1)

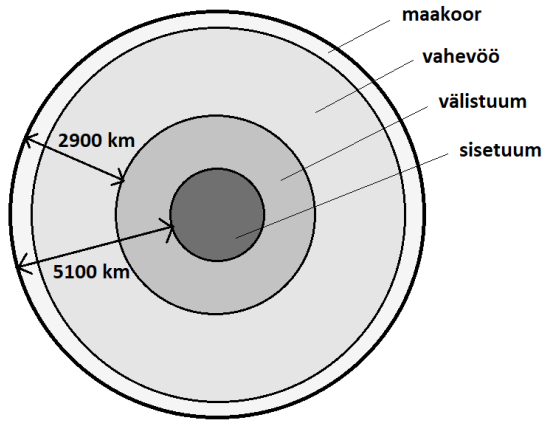
--

e) Nimeta üks bioorgaaniline aine, mis sisaldab elementi **X**. (1)

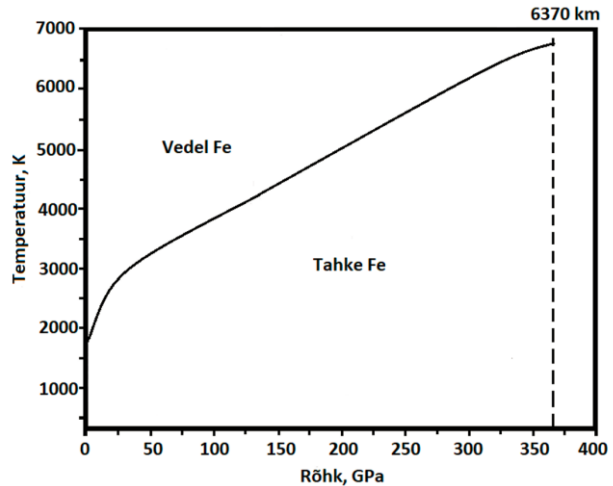
--

Ülesanne 4. Planeet Maa rauast süda (12 p)

Maakera sisemus jaotatakse koostise ja struktuuri põhjal maakooreks, vahevööks ning tuumaks. Maa keskmises paiknevat tuum koosneb põhiliselt rauast ning jaguneb veel omakorda sise- ning välistuumaks. Välis- ning sisetuuma koostis on sarnane, kuid välistuum on vedelas olekus, sisetuum tahkes. Maa siseehituse skeem koos valitud mõõtmetega on toodud **joonisel 1**. Maakera koguraadius $R_{\text{maa}} = 6378 \text{ km}$.



Joonis 1. Maakera siseehitus.



Joonis 2. Raudfaasidiagramm.

- a) Tuum koosneb enamalt jaolt rauast, kuid selles leidub ka niklit ning muid kergemaid elemente. Lihtsustatult võib tuuma käsitleda kui Fe-Ni sulamit, kus Fe ja Ni massiprotsendid on vastavalt 85% ja 15%. Arvuta, kui mitu Fe aatomit leidub tuumas iga Ni aatomi kohta. (1)

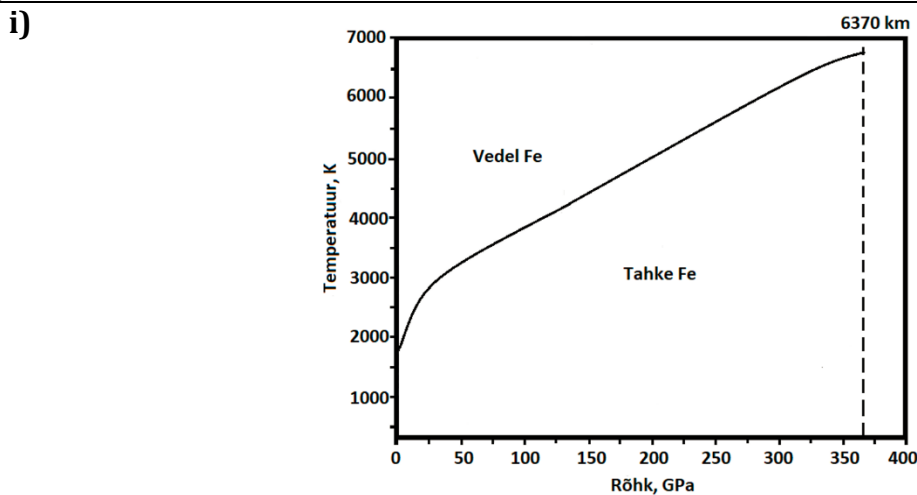
$$N_{\text{Fe}} / N_{\text{Ni}} =$$

- b) Kuna raud domineerib tuuma koostist, saab tuuma struktuuri üldjoontes selgitada puhta raua omaduste abil. **Joonisel 2** on lihtsustatud kujul toodud puhta raua faasidiagramm Maa sisemusele vastavatel rõhkudel ning temperatuuridel.

i) Rõhk 5100 km sügavusel Maa sisemuses on u 330 GPa. Kanna sise- ja välistuuma vaheline piir faasidiagrammidele. (1)

ii) Leia, kui kõrge on temperatuur sise- ja välistuumapiiril. (1)

iii) Rõhk 2900 km sügavusel Maa sisemuses on u 130 GPa. Kanna vahevöö-välistuumapiiril faasidiagrammidele ja hinda välistuumapiiril võimalikku temperatuuri vahevöö-tuumapiiril. (2)



ii) $T = \dots\dots\dots \text{K}$

iii) $T = \dots\dots\dots \text{K}$

c) Maakera sisemuse temperatuur langeb, sest planeet kaotab aeglaselt oma siseenergiat. Temperatuuri langedes hakkab raud vedelas välistuumas kristalliseeruma, mistõttu sisetuumade ruumala suureneb; jahtumise lõpptulemuseks on tervenisti tahkes olekus tuum. Teadlaste hinnangul kasvab sisetuumade raadius hetkel kiirusega $u = 1 \text{ mm/aastas}$. Järgnevate alapunktide lahendamisel eelda, et tuum koosneb täielikult rauast. Välistuuma keskmine tihedus on $\rho_v = 12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sisetuumade tihedus $\rho_s = 17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Kera ruumala $V = \frac{4}{3}\cdot\pi R^3$.

i) Kui mitu mooli rauda tahkub Maa tuumas ühe minuti jooksul? (3)

$v_{\text{Fe}} = \dots\dots\dots \text{ mol/min}$

ii) Hinda, kui mitu aastat kulub praeguse tahkumise kiiruse (mol Fe/ajaühikus) juures aega kogu välistuuma tahkumiseks. (3)

$t = \dots\dots\dots \text{ aastat}$

Maa magnetväli, mida põhjustavad välistuumas liikuvad konvektsioonivoolud, kaitseb elu Maal kahjuliku kosmilise kiirguse eest.

d) Kas inimkonnal on põhjust Maa magnetvälja kadumise pärast muret tunda? (1)

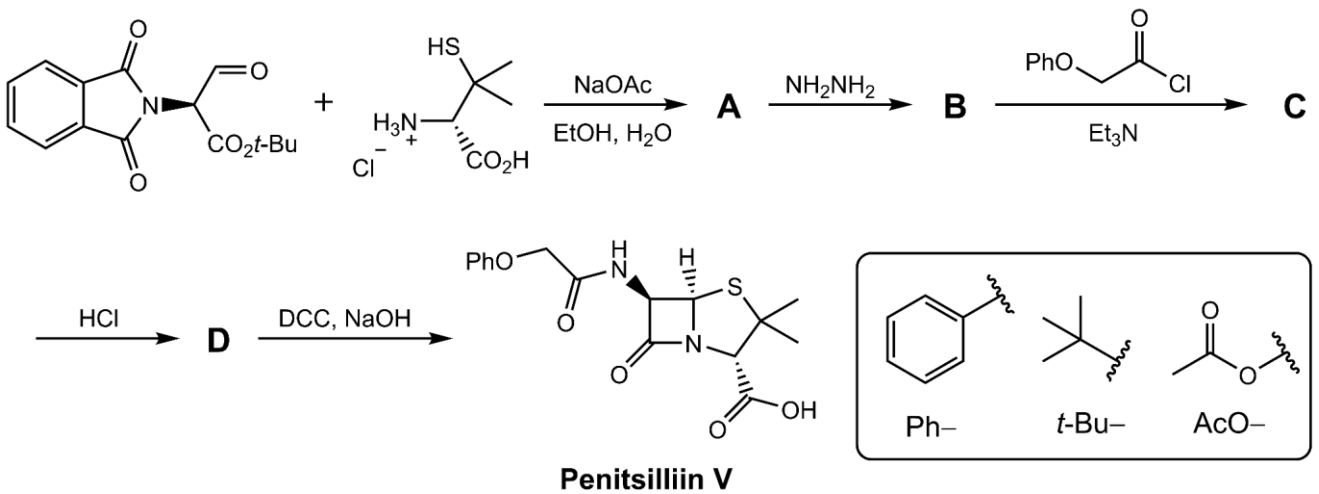
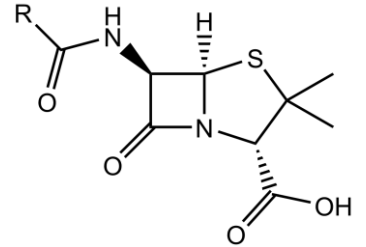
Ülesanne 5. Penitsilliinid (12 p)

Penitsilliinid on antibiootikumide klass, mida saadakse perekonna *Penicillium* seentest. Bensüülpenitsilliin ehk penitsilliin G oli esimene antibiootikum, mis meditsiinis kasutusele võeti. Selle avastamine on omistatud Alexander Flemingule, kes hiljem pälvis 1945. aasta Nobeli füsioloogia- või meditsiiniauhinna. Penitsilliinide **üldstruktuur** on toodud joonisel.

a) Loetle kolm penitsilliini **üldstruktuuris** esinevat funktsionaalrühma. (1,5)

b) Märki tärniga kõik kiraalsed tsentrid ning määra nende konfiguratsioon R/S nomenklatuuri järgi, näidates oma lahenduskäiku. (4,5)

Penitsilliin V ehk fenoksümetüülpenitsilliin on antibiootikum, mida kasutatakse nt angiini ja farüngiidi ravimiseks. **Penitsilliin V** laboratoorne süntees on toodud all.



Vihjed:

- Ühendite **A–D** brutovalemid on vastavalt $C_{20}H_{24}N_2SO_6$, $C_{12}H_{22}N_2SO_4$, $C_{20}H_{28}N_2SO_6$, $C_{16}H_{20}N_2SO_6$.
- Ühend **A** on kolmetsükliline ning ühend **B** on ühetsükliline.
- DCC juuresolekul toimub laktaami ehk tsüklilise amiidi moodustumine.

c) Joonista ühendite **A, B, C** ja **D** struktuurivalemid. (6)

A	B
C	D

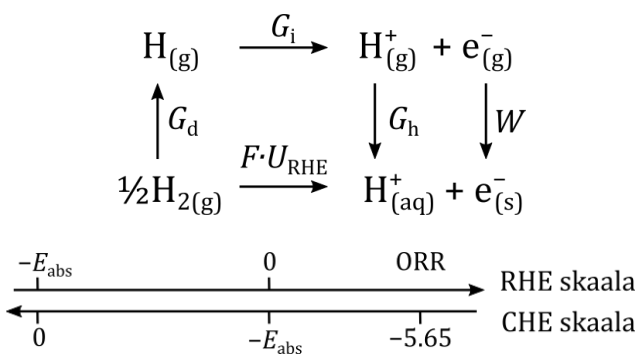
Ülesanne 6. Elektrokatalüüs (20 p)

Taastuenergia, nagu päikesevalgus ja tuuleenergia, saab lähitulevikus toetada vesinikumajandust ja süsinikdioksiidi sidumist atmosfäärist. Kütuseelementide ning elektrolüüserite abil saab vastavalt toota elektrienergiat ning muundada elektrienergia keemiliseks energiaks vesiniku kujul. Lisaks saab toota süsihappegaasist elektrokeemiliste katalüsaatorite abil mitmesuguseid kasulikke ühendeid.

a) Kirjuta ja tasakaalusta järgnevate elektrokeemiliste poolreaktsioonide võrrandid, mis toimuvad happelises keskkonnas elektronide osavõtul: **i)** vesiniku tekkimine vesinikioonidest (HER); **ii)** hapniku tekkimine veest (OER); **iii)** hapniku redutseerumine veeks (ORR); CO₂ redutseerumine (CO₂RR); **iv)** metaaniks; **v)** eteeniks; **vi)** etanooliks. (3)

i)
ii)
iii)
iv)
v)
vi)

H₂ ja H⁺ omavad kesket rolli elektrokatalüüsis, kus vesinikelektrood on universaalne võrdluselektrood. Praktikas kasutatakse vesilahustes toimuvate redoksreaktsioonide võrdluselektroodina pöörduvesinikelektroodi (RHE, ingl *reversible hydrogen electrode*), mille potentsiaaliks võetakse 0 V. Teoreetilises keemias omab arvutuslik vesinikelektrood (CHE, ingl *computational hydrogen electrode*) sarnast rolli. Allolev Borni–Haberit tsükkel seob standard- ja absoluutpotentsiaale. Borni–Haberit tsükkel tuleneb Hessi seadusest, mille järgi keemilise reaktsiooni energiamuut sõltub ainult süsteemi alg- ja lõppolekust ning mitte reaktsiooni käigust.



$F \cdot U_{\text{RHE}}$ on H₂ oksüdeerimiseks kuluv energia, $F = 96,485 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1}$ on Faraday konstant, $G_d = 214 \text{ kJ}$ on H₂ dissotsiatsioonenergia, $G_i = 1312 \text{ kJ}$ on H ionisatsioonenergia, $G_h = -1100 \text{ kJ}$ on H⁺ hüdraatumisenergia ning W väljumistöö (kJ). CHE puhul absoluutne potentsiaal on määratud elektroni energia järgi vaakumis.

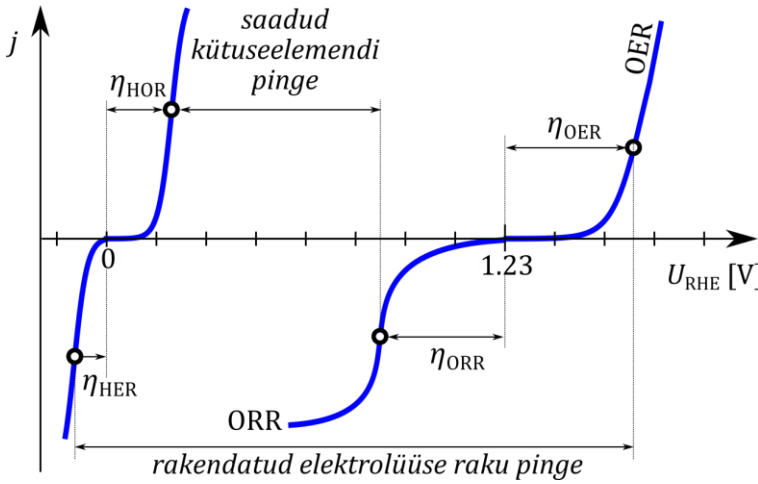
b) Arvuta kahe komakoha täpsusega absoluutse potentsiaali väärtus ($E_{\text{abs}} = W$ kui $U_{\text{RHE}} = 0$ ja $\text{pH} = 0$). (1)

$E_{\text{abs}} = \dots\dots\dots \text{V}$

- c) Arvuta süsihappegaasi **i)** CO-ks ja **ii)** etanooliks standardpotentsiaalid kui absoluutsed potentsiaalid nende reaktsioonide jaoks on vastavalt -4.31 V and -4.50 V.

Vihje: vastusest peaks järelduma, et CO_2RR ja HER on konkureerivad reaktsioonid. (1)

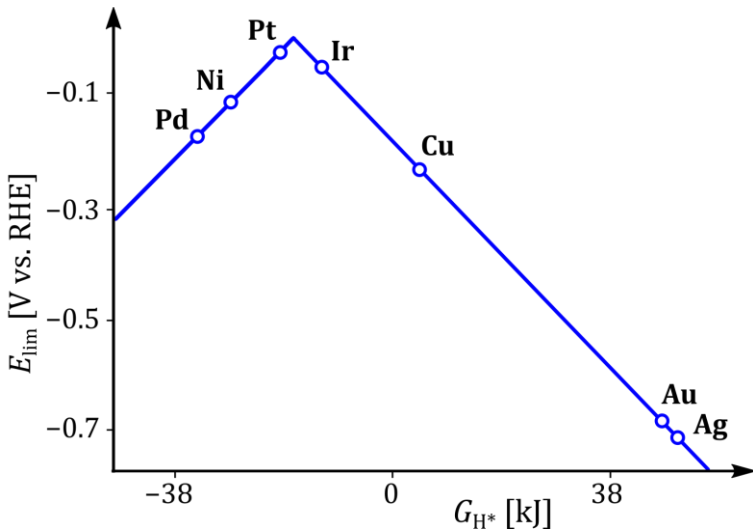
i) $E^\circ(\text{CO}_2/\text{CO}) = \dots\dots\dots$ V	ii) $E^\circ(\text{CO}_2/1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \dots\dots\dots$ V
--	--



Elektroodi pinnal erineb standardpotentsiaal piiravast potentsiaalist (E_{lim}), mille juures redoksreaktsioon kulgeb ainult ülepinge (η) rakendamise korral. Mida väiksem on ülepinge, seda suurem on reaktsiooni voolutihedus (j) ning seda väiksem elektrolüüserite tarbitud ning kütuseelementides vabanenud energiahulkade erinevus. Selle tõttu pühendatakse märkimisväärseid ressursse minimaalseid ülepingeid nõudvate katalüsaatorite arendamiseks.

- d) **i)** Hinda graafiku abil parimatele katalüsaatoritele vastava $\eta_{\text{OER}} + \eta_{\text{ORR}}$ summa väärtust. **ii)** Hinda elektrienergia keemiliseks energiaks muundamise efektiivsust. (1)

i) $\eta_{\text{OER}} + \eta_{\text{ORR}} = \dots\dots\dots$ V	% =
---	-----



Niinimetatud “vulkaanigraafik” näitab piirava potentsiaali sõltuvust vesiniku adsorptsiooni energiast, kusjuures ideaalne katalüsaator paikneb selle tipus. “Vulkaanigraafik” illustreerib Sabatier’ printsiipi.

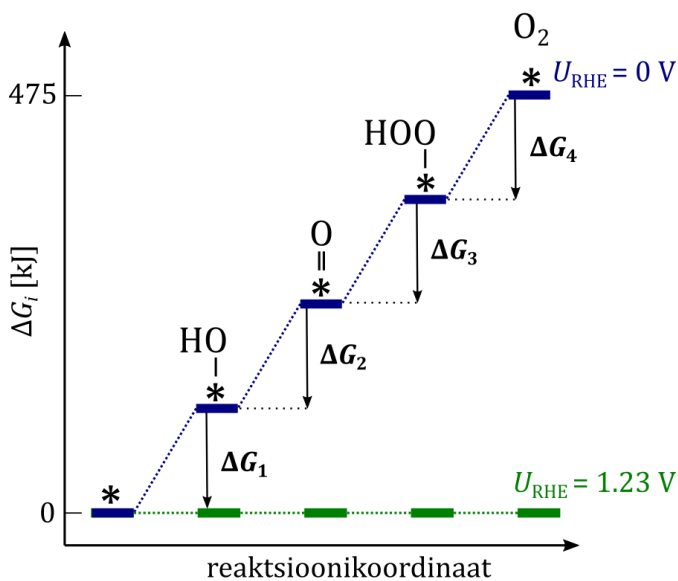
e) Vali Sabatier’ printsiibi korrektne sõnastus: (1)

- i)** Adsorbaat peaks seonduma katalüsaatoriga võimalikult nõrgalt;
ii) Adsorbaat ei tohiks seonduda katalüsaatoriga ei liiga nõrgalt ega liiga tugevalt;
iii) Adsorbaat peaks seonduma katalüsaatoriga võimalikult tugevalt.

Plaatina on teiste metallide seas peaaegu ideaalne katalüsaator HER jaoks ning lisaks ka üks tuntumaid katalüsaatoreid ORR jaoks. Samas isegi plaatina puhul tuleb rakendada märkimisväärset ülepinget tavapärasest keerulisema ORR reaktsioonimehhanismi tõttu. Nii ORR kui ka OER saab kirjeldada nelja osareaktsiooni abil, alustades veest ja hapnikust:



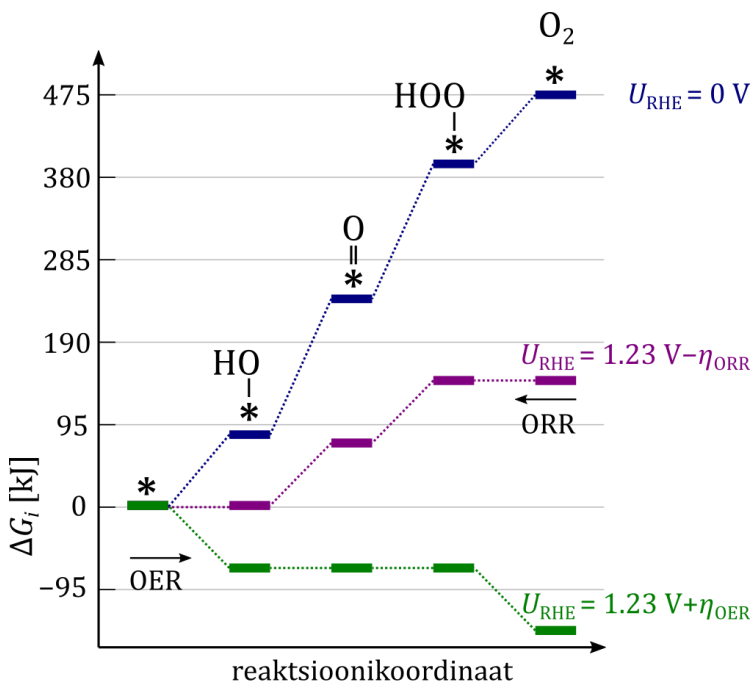
kus * tähistab adsorptsioonitsentrit katalüsaatori pinnal, X^* tähistab adsorbeerunud osakest X, ning G_{O_2} , G_{OH^*} , G_{O^*} , ja G_{OOH^*} tähistavad adsorptsiooni energiad $G_{\text{H}_2\text{O}}$ suhtes pH = 0 juures.



Ideaalse katalüsaatori korral on iga osareaktsiooni vabaenergia muut sama. Kui $U_{\text{RHE}} = 0$, on $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 = \Delta G_3^0 = \Delta G_4^0 = F \cdot E^\circ(\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{4} \cdot 475$ kJ ning toimub ainult pärisuunaline reaktsioon. Kui $U_{\text{RHE}} = E^\circ = 1,23$ V, on $\Delta G_1^{E^\circ} = \Delta G_2^{E^\circ} = \Delta G_3^{E^\circ} = \Delta G_4^{E^\circ} = 0$ kJ ning termodünaamiliste barjääride puudumisel kulgevad nii pärisuunaline kui ka pöördreaktsioon.

f) Arvuta G_{OH^*} , G_{O^*} ja G_{OOH^*} väärtused ideaalse katalüsaatori jaoks kui $G_{\text{O}_2} = 475$ kJ. (1)

$G_{\text{OH}^*} =$
 $G_{\text{O}^*} =$
 $G_{\text{OOH}^*} =$



Mitteideaalse katalüsaatori jaoks kulgeb reaktsioon ainult siis, kui termodünaamilised barjäärid on väiksemad või võrdsed nulliga. Ülepinged on sel juhul:

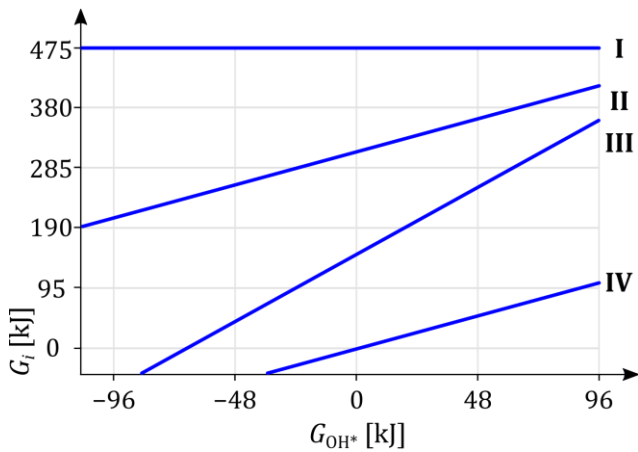
$$\eta_{\text{ORR}} = 1.23 \text{ V} - \min(\Delta G_i^0)/F$$

$$\eta_{\text{OER}} = \max(\Delta G_i^0)/F - 1.23 \text{ V}$$

kus $\min(\Delta G_i^0)$ and $\max(\Delta G_i^0)$ on ΔG_1^0 kuni ΔG_4^0 hulgas vastavalt vähim ja suurim väärtus ehk G_i väärtused $U_{\text{RHE}} = 0$ juures.

g) Hinda graafiku alusel η_{OER} ja η_{ORR} väärtuseid. (1)

$\eta_{\text{OER}} =$
 $\eta_{\text{ORR}} =$



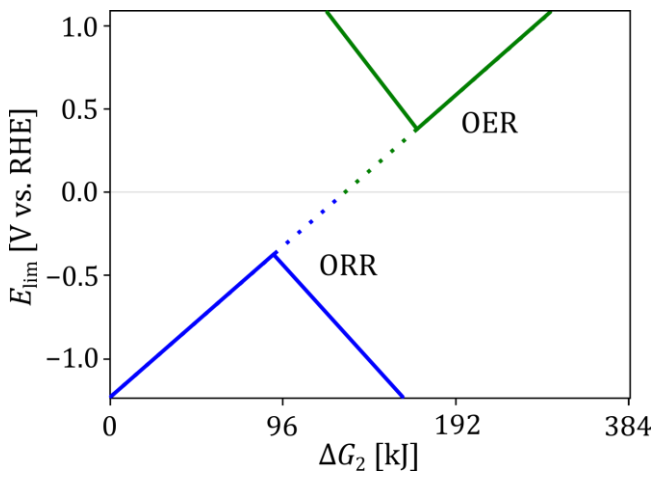
Adsorptsiooni energiad on seotud omavahel järgmiselt:

$$G_i = a_i/a_{OH^*} \cdot G_{OH^*} + b_{OH^*-i}$$

kus a_i ja a_{OH^*} tähistavad osakese i ja OH^* valentsust ning b_{OH^*-i} kirjeldab adsorbeerunud osakese ja elektroodi ning elektrolüüdi ja elektroodi sidemeenergiate erinevust.

h) Määra, millised jooned (I–IV) graafikul vastavad osakestele OH^* , O^* , OOH^* ning O_2 . (2)

OH^*	O^*	OOH^*	O_2

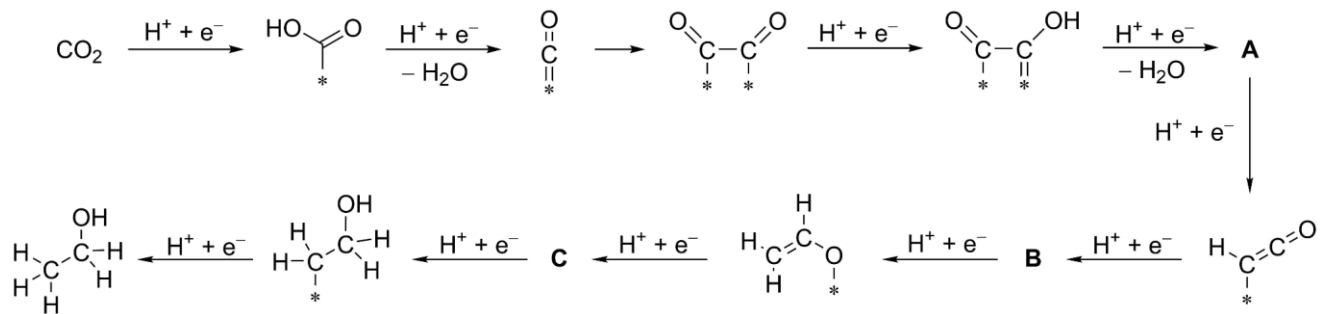


Kui teisendada graafik G_i sõltuvusest G_{OH^*} -st ΔG_i sõltuvuseks ΔG_2 -st, ilmneb, et madalaima ja kõrgeima väärtuseni ("vulkaanide" tippudeni) jõutakse, kui $\Delta G_1 = \Delta G_4$ and $\Delta G_2 = \Delta G_3$. Lisaks ilmneb, et OER ja ORR ülepinget saab väljendada vaid parameetriga $b_{OH^*-OOH^*}$.

i) Hinda graafiku abil $b_{OH^*-OOH^*}$ väärtust ning ja arvuta η_{OER} ja η_{ORR} teoreetilised väärtused. (2)

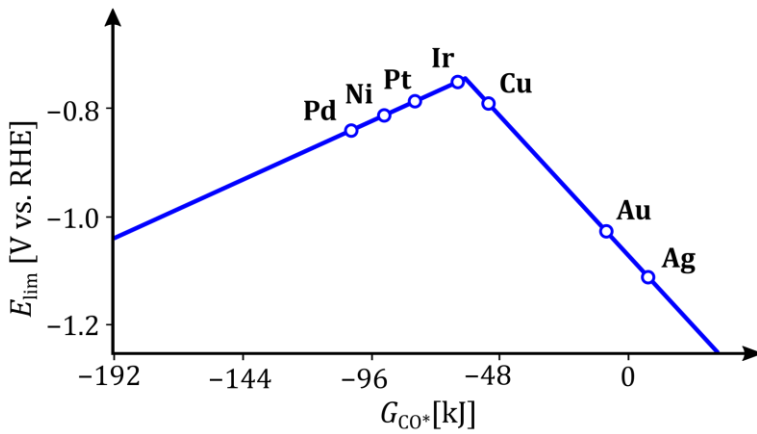
$b_{OH^*-OOH^*}$	η_{OER}	η_{ORR}

Erinevalt HER-ist ja ORR-ist võib CO_2RR kaudu C_2H_5OH tootmine kulgeda läbi mitmete reaktsioonimehhanismide.



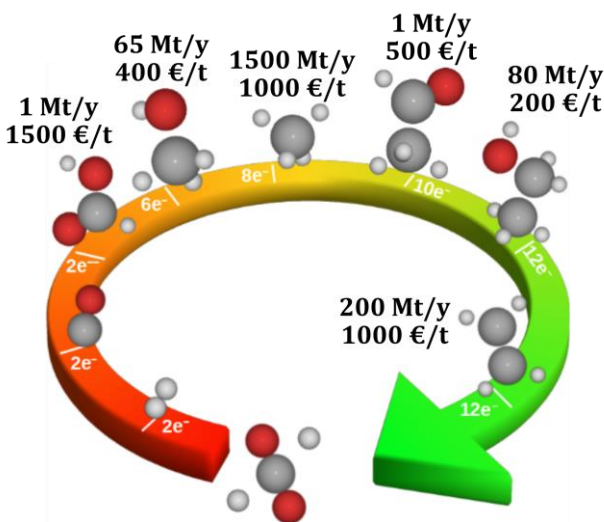
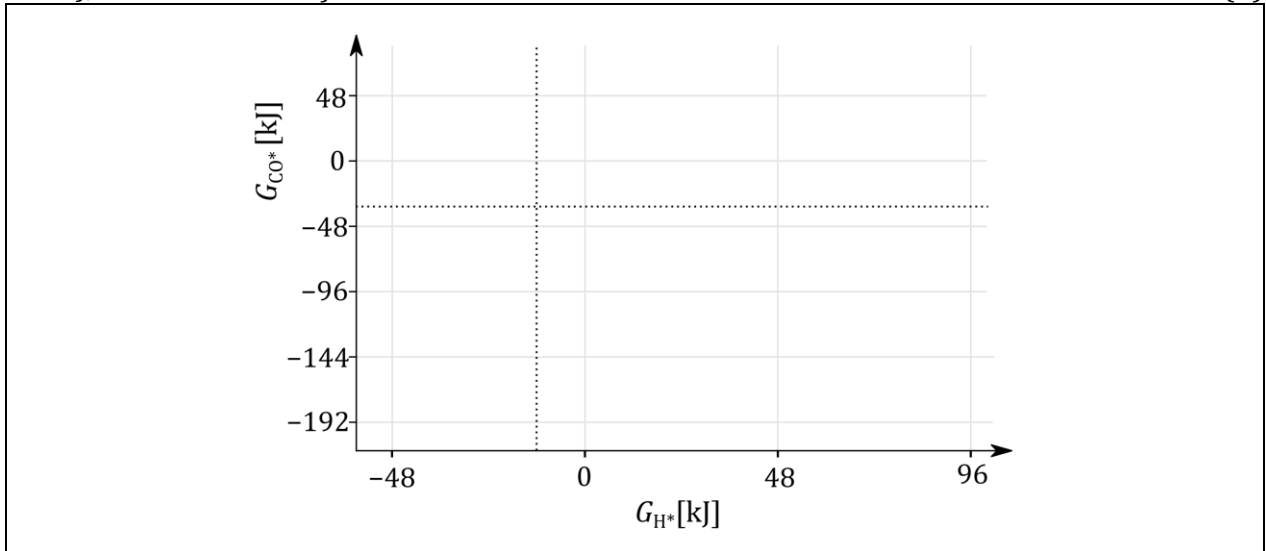
j) Joonista adsorbeerunud osakeste A–C struktuurivalemid. On teada, et osakesed A ja C on seotud katalüsaatori pinnaga samaaegselt läbi kahe erineva adsorptsioonitsentri (*). (3)

A	B	C



Reaktsioonimehhanismi keerukuse tõttu on raske väljendada CO₂RR ülepinget nii hõlpsasti kui HER, OER ja ORR jaoks. Mõne “vulkaani-graafiku” abil on võimalik ennustada kindla ühendi tootmiseks sobilikku katalüsaatorit, kuid siinkohal seisneb põhiline väljakutse CO₂RR selektiivsuses, mida mõjutab vesiniku adsorptsioon. Erinevate reaktsioonimehhanismide või iga produkti tekkele spetsiifilise “vulkaanigraafiku” analüüsimise asemel on võimalik eristada katalüsaatoreid ka CO ja H adsorptsiooni energiatega alusel.

- k) i) Joonista graafik G_{CO^*} sõltuvusest G_{H^*} -st ning ii) tuvasta ainulaadne metall **M**, mis katalüüsib CO₂ redutseerimist produktideks, mis sisaldavad rohkem kui kaht süsinikuaatomit (nt C₂H₄). Vihje: metallid, mille jaoks $G_{H^*} < -10$ kJ, katalüüsivad HER-i, ning metallid, mille jaoks $G_{CO^*} > -30$ kJ, katalüüsivad CO ja HCOOH moodustumist läbi CO₂RR. (1)



Oletame, et soovid luua idufirma, mis keskendub CO₂RR-le ning kaalud kahe erineva produkti, Y ja Z, tootmist. Ühendi Y tootmine on kasumlikum kui selle turuhinna ja tootmiskulude vahe on suurem kui ühendi Z jaoks. Teisalt, kui nõudlus Z järgi on vähemalt kaks korda suurem kui Y järgi, on hoopis Z tootmine kasumlikum. Oletame, et oled leidnud kõikide reaktsioonide jaoks ideaalsed katalüsaatorid (st, $\eta_{CO_2RR} = 0$ ja $\eta_{OER} = 0$) ning ainus kulu on tarbitud elekter (hinnaga 0,05 €·kW⁻¹·h⁻¹). Olgu kõigi CO₂RRide standardpotentsiaal 0 V. Joonisel on toodud turunõudluse (Mt/y = megatonni aastas) ja turuhinna (€/tonn) väärtused.

I) Tõesta arvutuste abil üks produkt oma CO₂RR idufirma jaoks.

(3)

Produkt:

Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H₂ Cu Hg Ag Pt Au

	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ag ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻	L	L	L	-	L	L	V	E	E	E	E	-	E	E	E	E
Cl ⁻	L	L	L	E	L	L	L	L	L	L	L	L	V	L	L	L
Br ⁻	L	L	L	E	L	L	L	L	L	L	L	V	V	L	L	L
I ⁻	L	L	L	E	L	L	L	L	L	-	L	E	E	-	L	L
S ²⁻	L	L	L	E	H	H	H	H	E	E	E	E	E	-	H	H
SO ₃ ²⁻	L	L	L	E	L	E	E	E	E	E	E	-	E	-	-	H
SO ₄ ²⁻	L	L	L	V	L	E	V	L	L	L	L	H	E	L	L	L
PO ₄ ³⁻	L	L	E	E	H	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
CO ₃ ²⁻	L	L	V	E	H	E	E	E	E	E	E	E	E	H	H	H
NO ₃ ⁻	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L
CH ₃ COO ⁻	L	L	L	V	L	L	L	L	L	L	L	L	L	H	H	H

L – lahustub vees; V – vähelahustuv; E – ei lahustu vees; H – hüdrolyüs kulgeb peaaegu lõpuni; - ebapüsiv

1																		18																					
IA																		VIIIA																					
1																	2																						
H																	He																						
Vesinik 1,008																	Helium 4,00																						
2																	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
IIA																	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA																		
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne																
Liitium 6,94	Berüllium 9,01																	Boor 10,81	Süsinik 12,01	Lämmastik 14,01	Hapnik 16,00	Fluor 19,00	Neon 20,18																
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																						
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar																						
Naatrium 22,99	Magneesium 24,30																	Aluminium 26,98	Räni 28,09	Fosfor 30,97	Väävel 32,06	Kloor 35,45	Argoon 39,95																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																						
Kaalium 39,10	Kaltsium 40,08	Skandium 44,96	Titaan 47,87	Vanaadium 50,94	Kroom 52,00	Mangaan 54,94	Raud 55,85	Koobalt 58,93	Nikkel 58,69	Vask 63,55	Tsink 65,38	Gallium 69,72	Germaanium 72,63	Arseen 74,92	Seleen 78,97	Broom 79,90	Krüptoon 83,80																						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																						
Rubiidium 85,47	Strontsium 87,62	Ütrium 88,91	Tsirkoonium 91,22	Nioobium 92,91	Molibdeen 95,95	Tehneesium -	Ruteenium 101,1	Roodium 102,9	Pallaadium 106,4	Höbe 107,9	Kaadmium 112,4	Indium 114,8	Tina 118,7	Antimon 121,8	Telluur 127,6	Jood 126,9	Ksenoon 131,3																						
55	56	La	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																						
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																						
Tseesium 132,9	Baarium 137,3		Hafnium 178,5	Tantaal 180,9	Volfram 183,8	Reenium 186,2	Osmium 190,2	Iriidium 192,2	Plaatina 195,1	Kuld 197,0	Elavhõbe 200,6	Tallium 204,4	Plii 207,2	Vismut 209,0	Poloonium -	Astaat -	Radoon -																						
87	88	Ac	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																						
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																						
Frantsium -	Raadium -		Rutherfordium -	Dubnium -	Seaborgium -	Bohrium -	Hassium -	Meitneerium -	Darmstadtium -	Röntgeenium -	Koperniitsium -	Nihonium -	Flerovium -	Moskooivium -	Livermoorium -	Tenessium -	Oganessoon -																						
Lantanoidid			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																						
Lantanoidid			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																						
Lantanoidid			Lantaan 138,9	Tseerium 140,1	Praseodüüm 140,9	Neodüüm 144,2	Promeetium -	Samaarium 150,4	Euroopium 152,0	Gadoliinium 157,3	Terbium 158,9	Düsproosium 162,5	Holmium 164,9	Erbium 167,3	Tuulium 168,9	Üterbium 173,0	Luteetsium 175,0																						
Aktinoidid			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																						
Aktinoidid			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																						
Aktinoidid			Aktiinium -	Toorium 232,0	Protaktiinium 231,0	Uraan 238,0	Neptuunium -	Plutoonium -	Ameriitsium -	Kuurium -	Berkeelium -	Kalifornium -	Einsteinium -	Fermium -	Mendelevium -	Nobeelium -	Lavrentsium -																						