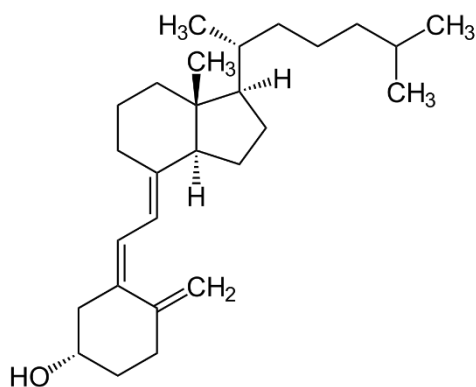
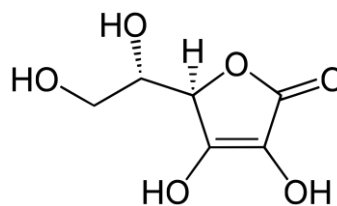


Ülesanne 1. Vitamiinide test (8 p)

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.

D₃-vitamiin

C-vitamiin

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)
- 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)

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 IU·g⁻¹, kusjuures 1 IU = 0,3 µg retinooli (C₂₀H₃₀O). Soovituslik päevane A-vitamiini annus täiskasvanule on 900 µg 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)
- 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)
- c) Arvuta, kui mitu cm³ õli peab lisama 25 mg retinoolile, et saada 10 µM lahus. (2)

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)

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)

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

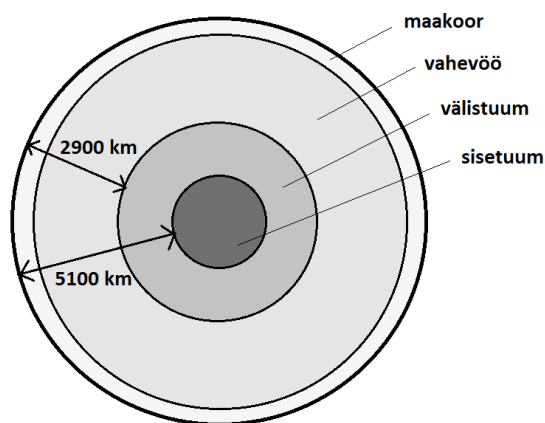
Ka orgaanilises keemias on elemendi **X** ühenditel mitmeid olulisi rakendusi. Näiteks kasutatakse ühendit **F** sarnaselt SOCl₂-ga hüdroksüülrühma asendamiseks klooriga atsüülkloriidide (üldkujuga R-C(=O)Cl) sünteesil. Sellises reaktsioonis tekib ühendist **F** kõrvalprodukt **G**.

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

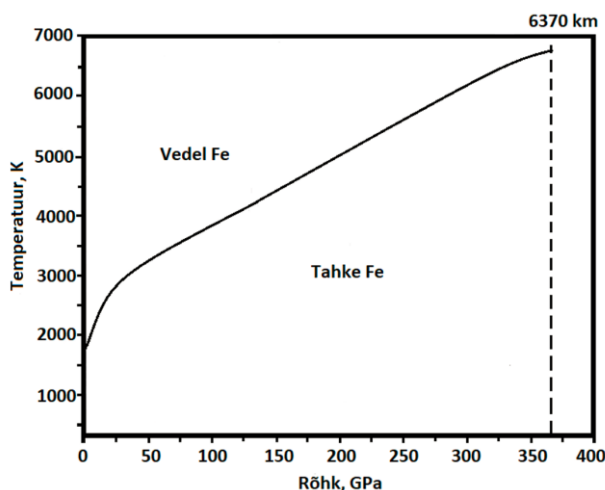
e) Nimeta üks bioorgaaniline aine, mis sisaldab elementi **X**. (1)

Ülesanne 4. Planeet Maa rauast süda (12 p)

Maakera sisemus jaotatakse koostise ja struktuuri põhjal maakooreks, vahevöök ja 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 $R_{\text{maa}} = 6378$ km.



Joonis 1. Maakera siseehitus.



Joonis 2. Rauda faasidiagramm.

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)

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 faasidiagrammile. (1)

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

iii) Rõhk 2900 km sügavusel Maa sisemuses on u 130 GPa. Kanna vahevöö-välistuuma piir faasidiagrammile ja hinda välistuuma minimaalset võimalikku temperatuuri vahevöö-tuuma piiril. (2)

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

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

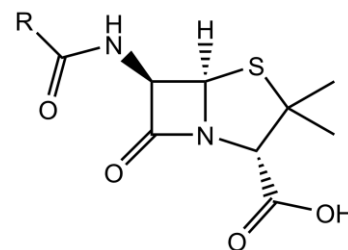
ii) Hinda, kui mitu aastat kuluks praeguse tahenemise kiiruse (mol Fe/ajaühikus) juures aega kogu välistuuma tahkumiseks. (3)

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)

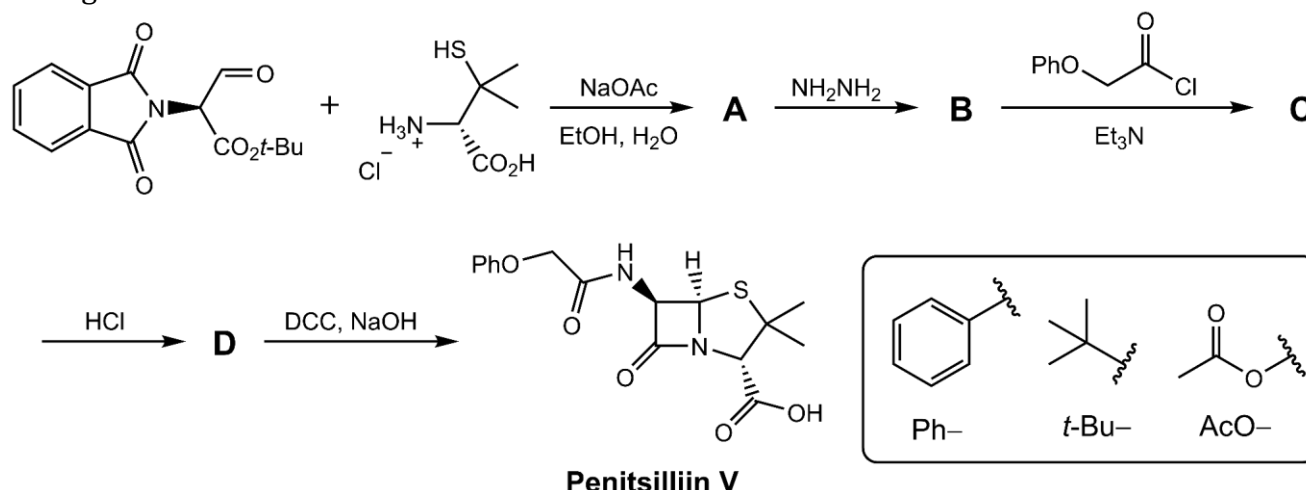
Penitsilliinid on antibiootikumide klass, mida saadakse perekonna *Penicillium* seentest. Bensüülpenitsilliin ehk penitsilliin G oli esimene antibiootikum, mis meditsiinis kasutusele võeti. Selle avastamine on omistatud Alexander Flemingule, kes hiljem pälvis 1945. aasta Nobeli füsioloogia- või meditsiiniauhinna. 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 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SO}_6$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SO}_6$, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_6$.
- Ühend **A** on kolmetsükliline ning ühend **B** on ühetsükliline.
- DCC juuresolekul toimub laktaami ehk tsüklilise amiidi moodustumine.

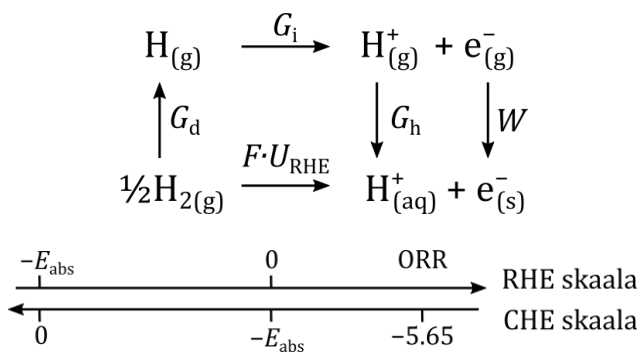
c) Joonista ühendite **A, B, C** ja **D** struktuurivalemid. (6)

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)

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

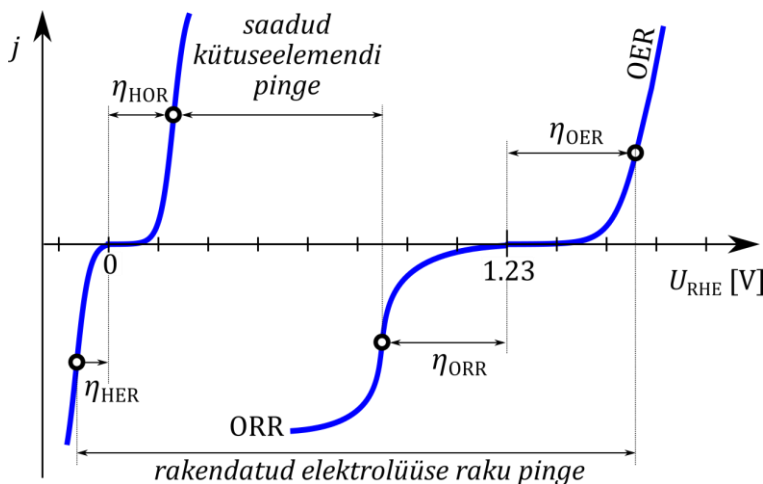


$F \cdot U_{\text{RHE}}$ on H₂ oksüdeerimiseks kuluv energia, $F = 96,485 \text{ kJ} \cdot \text{V}^{-1}$ on Faraday konstant, $G_d = 214 \text{ kJ}$ on H₂ dissotsiatsioonenergia, $G_i = 1312 \text{ kJ}$ on H ionisatsioonenergia, $G_h = -1100 \text{ kJ}$ on H⁺ hüdraatumisenergia ning W väljumistöö (kJ).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

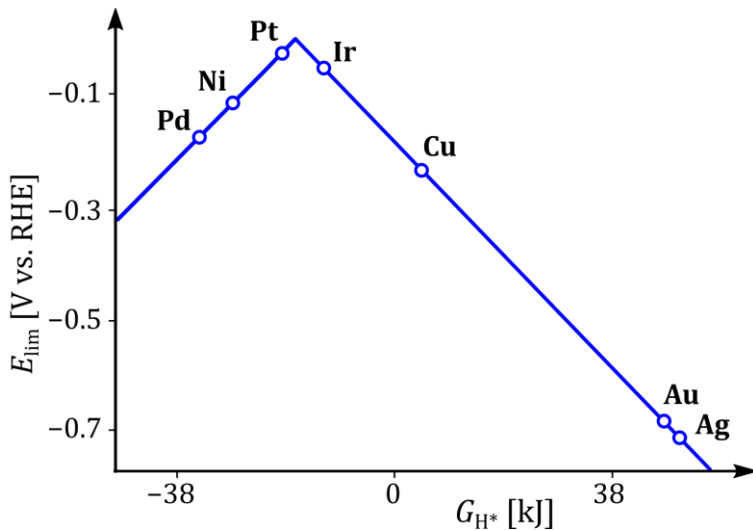
- c) Arvuta süsihappegaasi **i)** CO-ks ja **ii)** etanooliks standardpotentsiaalid kui absoluutsed potentsiaalid nende reaktsioonide jaoks on vastavalt -4.31 V and -4.50 V .

Vihje: vastusest peaks järelduma, et CO₂RR ja HER on konkureerivad reaktsioonid. (1)



Elektroodi pinnal erineb standardpotentsiaal piiravast potentsiaalst (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 minimaalsetele ülepingele 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)



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

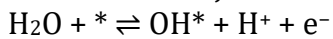
e) Vali Sabatier’ printsiibi korrektne sõnastus: (1)

i) Adsorbaat peaks seonduma katalüsaatoriga võimalikult nõrgalt;

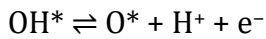
ii) Adsorbaat ei tohiks seonduda katalüsaatoriga ei liiga nõrgalt ega liiga tugevalt;

iii) Adsorbaat peaks seonduma katalüsaatoriga võimalikult tugevalt.

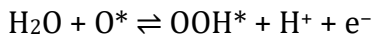
Plaatina on teiste metallide seas peaaegu ideaalne katalüsaator HER jaoks ning lisaks ka üks tuntumaid katalüsaatoreid ORR jaoks. Samas isegi plaatina puhul tuleb rakendada märkimisväärset ülepinget tavapärasest keerulisema ORR reaktsioonimehhanismi tõttu. Nii ORR kui ka OER saab kirjeldada nelja osareaktsiooni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



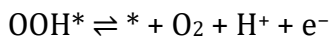
$$\Delta G_1 = G_{\text{OH}^*} - F \cdot U_{\text{RHE}}$$



$$\Delta G_2 = G_{\text{O}^*} - G_{\text{OH}^*} - F \cdot U_{\text{RHE}}$$

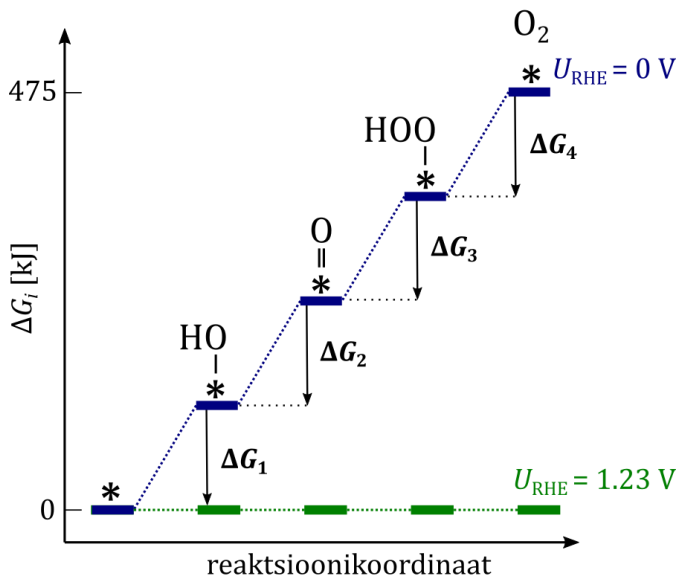


$$\Delta G_3 = G_{\text{OOH}^*} - G_{\text{O}^*} - F \cdot U_{\text{RHE}}$$



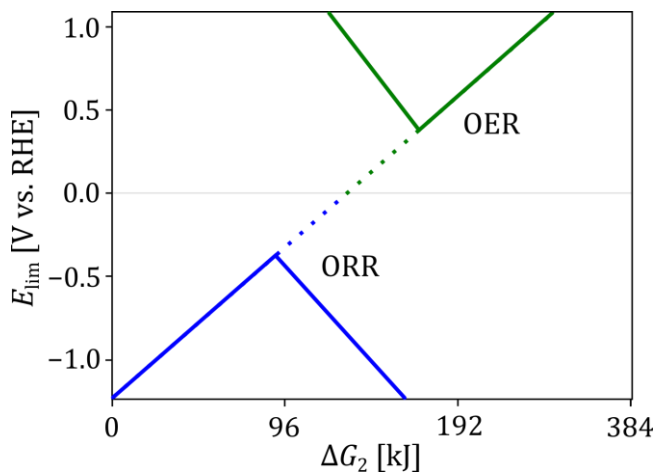
$$\Delta G_4 = G_{\text{O}_2} - G_{\text{OOH}^*} - F \cdot U_{\text{RHE}}$$

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.



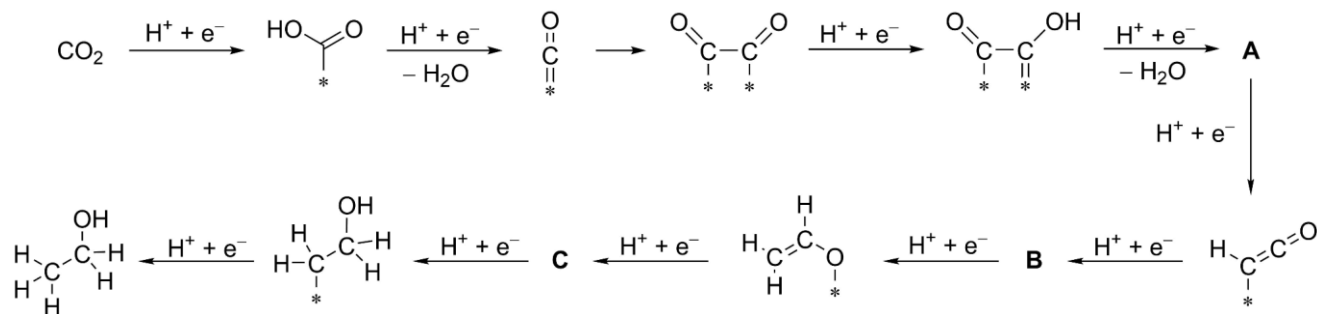
Ideaalse katalüsaatori korral on iga osareaktsiooni vabaenergia muut sama. Kui $U_{\text{RHE}} = 0$, on $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 = \Delta G_3^0 = \Delta G_4^0 = F \cdot E^\circ(\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{4} \cdot 475$ kJ ning toimub ainult pärisuunaline reaktsioon. Kui $U_{\text{RHE}}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

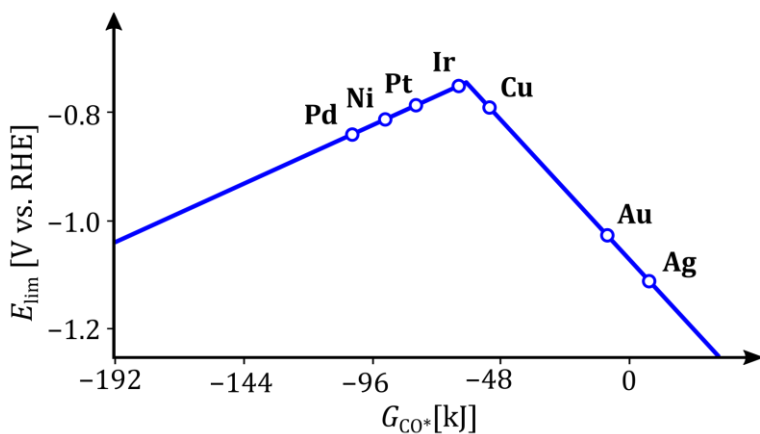


Kui teisendada graafik G_i sõltuvusest G_{OH^*} -st ΔG_i sõltuvuseks ΔG_2 -st, ilmneb, et madalaima ja kõrgeima väärtuseni ("vulkaanide" tippudeni) jõutakse, kui $\Delta G_1 = \Delta G_4$ and $\Delta G_2 = \Delta G_3$. Lisaks ilmneb, et OER ja ORR ülepinget saab väljendada vaid parameetriga $b_{OH^*-OOH^*}$.
i) Hinda graafiku abil $b_{OH^*-OOH^*}$ väärtust ning ja arvuta η_{OER} ja η_{ORR} teoreetilised väärtused. (2)

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

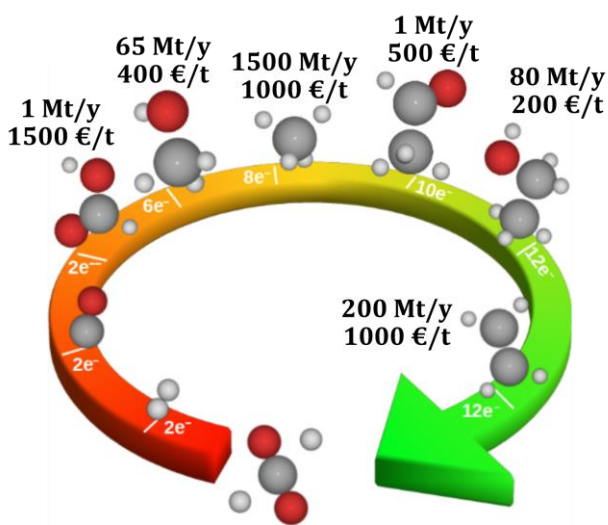
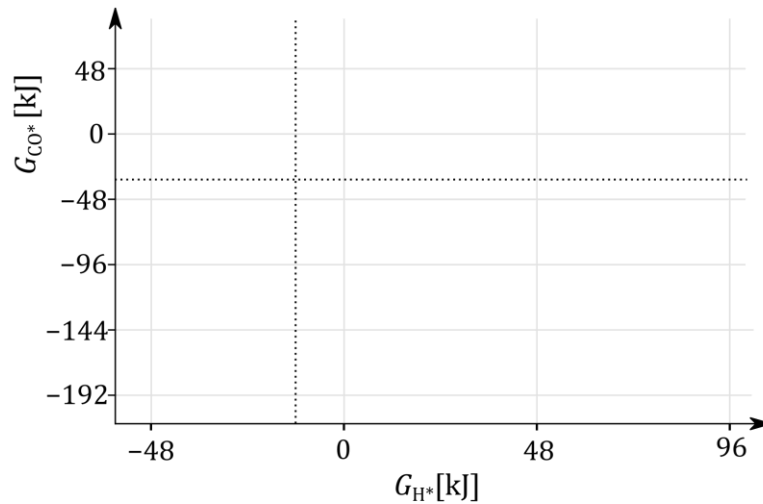


j) Joonista adsorbeerunud osakeste **A-C** struktuurivalemid. On teada, et osakesed **A** ja **C** on seotud katalüsaatori pinnaga samaaegselt läbi kahe erineva adsorptsioonitsentri (*). (3)



Reaktsioonimehhanismi keerukuse tõttu on raske väljendada CO_2RR 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 CO_2RR selektiivsuses, mida mõjutab vesiniku adsorptsioon. Erinevate reaktsioonimehhanismide või iga produkti tekkele spetsiifilise "vulkaanigraafiku" analüüsimise asemel on võimalik eristada katalüsaatoreid ka CO ja H adsorptsiooni energiate alusel.

k) **i)** Joonista graafik G_{CO^*} sõltuvusest G_{H^*} -st ning **ii)** tuvasta ainulaadne metall **M**, mis katalüüsib CO_2 redutseerimist produktideks, mis sisaldavad rohkem kui kaht süsinikuaatomit (nt C_2H_4). 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 CO_2RR . (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, $\eta_{\text{CO}_2\text{RR}} = 0$ ja $\eta_{\text{OER}} = 0$) ning ainus kulu on tarbitud elekter (hinnaga $0,05 \text{ €} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Olgu kõigi CO₂RRide standardpotentsiaal 0 V. Joonisel on toodud turunõudluse (Mt/y = megatonni aastas) ja turuhinna (€/tonn) väärtused.

- 1) Tõesta arvutuste abil üks produkt oma CO₂RR idufirma jaoks. (3)