

Kemian preliminäärikoe 20p tehtävät, tee 2 kpl

Jokainen tehtävä on omalla sivullaan (kuvana abittijärjestelmästä).

9. Meriveden happamoituminen

(2 sivua)

10. Heikon hapon tunnistaminen

(1 sivu, mittaustulokset erillisessä tiedostossa)

11. Rautapitoisuuden määrittäminen jätevedestä

(2 sivua: teoria-osa + kokeellinen osa, liite)

Tee tehtävät läksyvihkoon.

9. Meriveden happamoituminen 20 p.

Meriveden happamoituminen on ilmiö, joka on kytköksissä ilmastonmuutokseen ja yhdistettävissä teollistumisen ajan alkuun. Merivesissä on kuitenkin puskurisysteemi, joka perustuu hiilihapon protolyysireaktioon, mutta tämän kyky vastustaa pH-muutoksia on rajallinen.

9.1 Kirjoita meriveden puskurisysteemiä kuvaava tasapainoreaktioyhtälö. 4 p.

9.2 Mistä merten happamoituminen aiheutuu ja miten se on kemiallisesti selitettävissä? 3 p.

9.3 Yksi merten happamoitumisen vaikutuksista on kalsiumkuorien eliöiden kuoren ohentuminen. Selitä tämä kemiallisesti. 3 p.

Hiilidioksidin määrä ilmakehässä oli 0,041 197 % maaliskuussa 2019. Merentutkimus (engl. oceanography), joka on yhdistelmä muun muassa kemiaa, biologiaa, meteorologiaa ja geologiaa, on erityisen kiinnostunut meriveden puskurointikyvystä. Tämän meriveden puskurisysteemin kuvaamiseen voidaankin käyttää merentutkimuksessa joukkoa erilaisia vakioita, jotka on esitetty alla. Todellisuudessa hyvin pieni osuus ilmakehästä meriveteen siirtyneestä hiilidioksidista esiintyy liuenneessa muodossaan. Tämän vuoksi merentutkimuksessa käytetään käsitettä liennut epäorgaaninen hiili (DIC, engl. dissolved inorganic carbon), jota merkitään tavallisesti symbolilla C_T . Tällöin

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

missä hiilihapon konsentraatio sisältää myös hiilidioksidin konsentraation. Tämän ilmaisee merkintä *.

Hiilihapon protolysireaktioiden tasapainovakioiden lausekkeet ovat

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, pK_1 = 6,0$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}, pK_2 = 9,0$$

ja kunkin ionin osuuden liuenneesta epäorgaanisesta hiilestä, C_T , ilmaisevat seuraavat lausekkeet:

$$\alpha_0(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}$$

$$\alpha_1(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}^+]K_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}$$

$$\alpha_2(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}$$

- 9.4 Selvitä annettujen tietojen avulla kunkin molekyylin tai ionin osuus (α) meriveden liuenneesta epäorgaanisesta hiilestä ja laske osuuksia vastaavat konsentraatiot. Meriveden pH:n voidaan olettaa olevan 8,0 ja $C_T = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. **6 p.**

- 9.5 Perustele lopuksi α_0 :n laskukaava, kun siis muistetaan, että $\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_T}$. **4 p.**

10. Heikon hapon tunnistaminen 20 p.

Aineisto

10.A Tiedosto: Mittaustulokset pH:n muuttumisesta

Poista liite 

Opiskelijat saivat opettajalta 20,0 ml:n näytteen tuntematonta heikkoa happoa dekanterilasissa sekä 100 ml mittapullollisen natriumhydroksidia, jonka konsentraatio oli 0,10 mol/l. Tehtävänä oli selvittää, mitä heikkoa happoa näytteenä oli.

Laboratoriossa oli tarjolla

- pH-mittari
- magneettisekoittaja
- erilaisia pH-indikaattoriuoksia
- eri kokoisia mittalaseja, mittapulloja ja mittapipettejä
- eri kokoisia täyspipettejä ja byrettejä
- pumpetti
- erikokoisia dekanterilaseja
- stativeja, erilaisia kouria ja puristimia
- ynnä muuta laboratoriossa tavanomaista tarviketta

Liitteessä 10.A ovat mittaustulokset pH:n muuttumisesta natriumhydroksidia lisättäessä. Kerro, miten tutkimus tehtiin ja selvitä tulosten perusteella, mikä heikko happo oli kyseessä.

11. Rautapitoisuuden määrittäminen jätevedestä 20 p.

Aineisto

11.A Tiedosto: O-fenantroliinin rakennemalli

Poista liite 

Teoriaa

Rauta hapetusluvulla +II reagoi o-fenantroliini -yhdisteen (aineisto 11.A) (lyhenne phen) kanssa muodostaen oranssinpunaisen $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ -kompleksin. Kompleksin intensiteetti on riippumaton liuoksen happamuudesta. Kompleksi muodostuu kuitenkin nopeammin alemmilla pH-luvuilla (3,0–3,5), joten liuoksen happamuutta usein säädelään tämän vuoksi. Jos rautaa esiintyy hapetusluvulla +III, ne pelkistetään hapetusluvulle +II hydroksyyliamiinilla (H_3NO) ennen o-fenantroliinin lisäystä.

Kompleksin muodostusta voi haitata fosfaattien ja muiden metalli-ionien, mm. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ja Cd^{2+} , läsnäolo. Näiden metalli-ionien vaikutus minimoidaan lisäämällä ylimäärin hydroksyyliamiinia (samalla varmistuu Fe^{3+} -ionien pelkistyminen Fe^{2+} -ioneiksi). Fosfaatti poistetaan keittämällä liuoksia (lisätään liuokseen happoa happamuuden varmistamiseksi).

Näytteiden ja standardiliuoksien absorbanssit mitataan 510 nm aallonpituudella. Määritys soveltuu hyvin näytteille, joissa rautapitoisuus on välillä 0,2–4,0 mg Fe/l.

11.1 Standardiliuoksien valmistus (erillinen laskutehtävä) 5 p.

Miten valmistat (työvälineet, työvaiheet) 0,10 M Fe^{2+} -liuoksesta näytteen pitoisuuden (g/l) määrittämiseen tarvittavat (2 kpl) tarkat standardiliuokset? Standardiliuoksina käytetään 0,010 M ja 0,050 M -liuoksia.

Kokeellinen osio

Työohje

Siirretään 50 ml näytettä sopivaan (esim. 125 ml) Erlenmeyer-pulloon. Lisätään näytteeseen 2 ml väkevää suolahappoa HCl ja 1 ml hydroksyyliamiinia. Kuumennetaan liuos kiehuvaan ja jatketaan keittämistä, kunnes liuos on vähentynyt 15–20 millilitraan. Jäähdytetään huoneen lämpötilaan. Tämän jälkeen näyteliuos siirretään 50 ml mittapulloon, lisätään puskuriksi 10 ml ammoniumasetaattia ja kompleksin muodostamiseen 2 ml o-fenantroliinia (pitoisuus 1000 ppm), ja laimennetaan mittapullon tilavuuteen. Odotetaan 10–15 minuuttia värin kehittymistä ennen absorbanssin mittausta UV-spektrofotometrillä. Kalibroitiliuokset valmistetaan samalla tavalla kuin näyteliuos käyttämällä tunnettua määrää Fe^{2+} -ioneja.

Mittauksen suorittaminen ja näytteen pitoisuuden määrittäminen

Näytteen vertailua varten on tehty kaksi standardiliuosta, joiden absorbanssit ovat

- 1. standardiliuos: $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,050 \text{ mmol/l}$, absorbanssi = 0,5109
- 2. standardiliuos: $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,010 \text{ mmol/l}$, absorbanssi = 0,1008
- Näytteen absorbanssi = 0,269

11.2 Piirrä standardisuora ja määritä näytteen konsentraatio. 5 p.

11.3 Paljonko (massa) näytteessä oli rautaa litraa kohden? 5 p.

11.4 Selitä, miksi voimakas hapettava aine häiritsee mittausta, ja miksi ylimäärä hydroksyyliamiinia estää häiriöitä. 3 p.

11.5 Jopa korkealaatuinen puskurina käytetty ammoniumasetaatti sisältää merkittävän määrän rautaa. Miksi tämä ei ole kuitenkaan analyysissä ongelma? 2 p.