

KEMIAN PRELIMINÄÄRIKOE K22

OSA I: 20 PISTEEN TEHTÄVÄ

Vastaa tehtävään 1.

MONIVALINTATEHTÄVIÄ KEMIAN ERI OSA-ALUEILTA

1. Itämeren suolapitoisuus on 0,80 massa-%. Atlantin suolapitoisuus on 3,5 %. Kuinka paljon täytyy alun perin olla Itämeren vettä, että siitä saadaan haihduttamalla 780 litraa suolapitoisuudeltaan Atlantin vettä vastaava liuos. Oletetaan, että veden tiheys on 1,0 g/ml.

a. 3400 l

b. 3412500 l

c. 2786 l

d. 2184 l

2. Mikä seuraavista elektronirakenteista on mahdoton

a. $1s^2 1p^6 2s^2$

b. $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$

c. $1s^2 2s^2 2p^3 3d^1$

d. $1s^2 2s^2 2p^1$

3. Mikä seuraavista reaktioista ei ole spontaani

a. $I_2(s) + 2Hg(l) \rightarrow Hg_2^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$

b. $Zn(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow Pb(s) + Zn^{2+}(aq)$

c. $2Cl^-(aq) + F_2(g) \rightarrow 2F^-(aq) + Cl_2(g)$

d. $2Fe^{3+}(aq) + Fe(s) \rightarrow 3Fe^{2+}(aq)$

4. Valitse alla olevista reaktioista se, jonka ΔH on erimerkkinen kuin kaikilla muilla annetuilla reaktioilla.

a. hiilidioksidi hajotetaan hiileksi ja hapeksi

b. natriumin ja kloorin välisessä reaktiossa syntyy natriumkloridia

c. maakaasua poltetaan

d. vesihöyry härmistyy jääksi

5. Mikä seuraavista tasapainoreaktioista etenee tuotteiden suuntaan reaktion yhteydessä mainitun muutoksen seurauksena.

a. $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, $\Delta H = -10\text{kJ}$ (lämpötilaa lasketaan)

b. $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, $\Delta H = -10\text{kJ}$ (käytetään katalyyttiä)

c. $2\text{COF}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CF}_4(\text{g})$, $\Delta H = 10\text{ kJ}$ (lämpötilaa lasketaan)

d. $\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ClF}_3(\text{g})$, $\Delta H = 10\text{ kJ}$ (astian tilavuutta kasvatetaan)

6. Timantti on

a. alkuaine

b. molekyyliyhdiste

c. ioniyhdiste

d. homogeeninen seos

7. Liekkikokeessa havaittava väri aiheutuu

a. elektronien virittymistä seuraavasta viritystilan purkautumisesta

b. metalliatomien luovuttaessa elektroneja

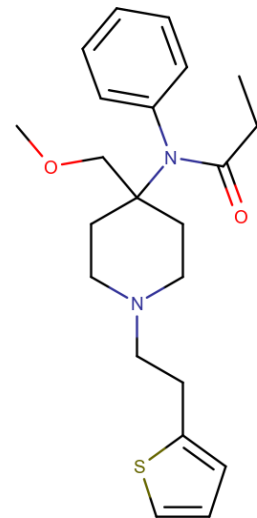
c. metalliatomien vastaanottaessa elektroneja

d. metalliatomien hapettumisesta

8. Titrattaessa ammoniakin vesiliuosta suolahapolla, pH on ekvivalenttikohdassa alle 7, koska

- a. muodostuvan suolan kationi toimii happona
- b. suolahappo on väkevämpi happo kuin ammoniakki on emäs
- c. suolahappoa on lisätty yli ekvivalenttipisteen
- d. muodostuvan suolan anioni toimii happona

9. Sufentaniili on voimakas täyssynteettinen opioidiryhmään kuuluva lyhytvaikutteinen kipulääke. Sufentaniilia käytetään joko nukutuksessa kivunlievitykseen tai yksinään nukutusaineena. Sufentaniili on tällä hetkellä voimakkain ihmisille annettavista kipulääkkeistä. (lähde: Wikipedia). Montako sp²-hybridisoitunutta hiiliatomia molekyylissä on?



- a. 11
- b. 7
- c. 10
- d. 6

10. Bromi sulaa 7,2 °C; natrium sulaa 97,81 °C. Tietty yhdistelmä näitä kahta alkuainetta sulaa 747 °C. Onko kyseessä

- a. yhdiste
- b. seos
- c. alkuaine
- d. ei mikään mainituista

OSA II: 15 PISTEEN TEHTÄVÄT

Vastaa neljään tehtävää.

2. LNG-kaasu

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a4/Viking_Grace_in_Stockholm.jpg (kuva)

TÄSTÄ TIEDOSTO

Liikenne vapauttaa ilmakehään jatkuvasti erilaisia haitallisia yhdisteitä. Kasvihuonekaasut vaikuttavat ilmaston lämpenemiseen ja sitä kautta elämän edellytyksiin maapallolla. Itämerellä risteilevien laivojen ilmansaasteita rajoitettiin 2015 rikkidirektiivillä, jonka tavoite oli vähentää kasvihuonepäästöjä laskemalla laivojen polttoaineen rikkipitoisuutta yhdestä prosentista 0,1 prosenttiin. Esimerkiksi Suomen ja Ruotsin välisessä risteilyalusliikenteessä polttoaineena käytetään yleisesti meridieselä, jonka tyypillinen alkuainekoostumus on hiiltä 85,96 %, vetyä 13,96 % ja rikkiä 0,08 %. Keskimäärin meridieselin lämpöarvo on 43 MJ/kg ja tiheys 890 kg/m³. Meridieselin polttamisessa vapautuu hiilidioksidin lisäksi mm. rikin yhdisteitä ja pienhiukkasia.

Vaihtoehtoisena polttoaineena voidaan käyttää maakaasua. Maakaasu jalostetaan puhdistamossa siten, että siitä poistetaan kaikki muut yhdisteet paitsi metaani. Puhdistettu maakaasu on väritön ja hajuton heikosti sinertävällä liekillä palava kaasu, jonka lämpöarvo on 50 MJ/kg. Jäähdyttämällä maakaasu -160 °C:n lämpötilaan se saadaan nestemäiseen olotilaan nesteytetyksi maakaasuksi (liquefied natural gas eli LNG), jolloin se soveltuu laivapolttoaineeksi. LNG:n tilavuus on noin kuudessadasosa normaaliolotilassa olevan kaasun tilavuudesta. Tonni LNG:tä vastaa 1 370 kuutiometriä maakaasua. Käyttökohteissa LNG höyrytetään kaasuksi. LNG:n lämpöarvo on n. 13,7 MWh/tn. LNG on turvallinen polttoaine. Mahdollisen vuodon tapahtuessa LNG höyrystyy välittömästi. Höyrystynyt kaasu on ilmaa kevyempi, noin puolet ilman tiheydestä. Nestemäisenä LNG ei räjähdä, koska sen syttymislämpötila on korkeampi kuin öljypohjaisilla polttoaineilla. Itämeren matkustajaliikenteessä operoivan Viking Gracen LNG kulutus on keskimäärin 53 tonnia Tukholman ja Turun välisellä edestakaisella matkalla.

KYSYMYKSET:

- Laske Viking Gracen hiilidioksidipäästö tonneina edestakaisella Turku-Tukholma matkalla. (7 p)
- Mikäli alus käyttäisi meridieselä, kuinka suuret olisivat sen hiilidioksidi- ja rikkipäästöt tonneina samalla matkalla? (8 p)

Ratkaisu:

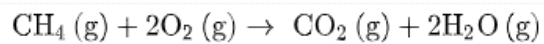
a)

Matkan aikana kuluu 53 tonnia

LNG.

$$m(\text{LNG}) = 53 \text{ tn} = m(\text{CH}_4)$$

$$M(\text{CH}_4) = (12,01 + 4 \cdot 1,008) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 16,042 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$



palamisreaktion reaktioyhtälö (2 p)

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) = \frac{53\,000\,000 \text{ g}}{16,042 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3303827,4 \text{ mol}$$

ainemääräpäättely + lasku (2 p)

Syntyvän hiilidioksidin määrä on

$$M(\text{CO}_2) = (12,01 + 2 \cdot 16,00) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = nM$$

$$m(\text{CO}_2) = 3303827,4 \text{ mol} \cdot 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 145401443,9 \text{ g} = 145,401... \text{ tn} \approx 150 \text{ tn}$$

lasku, ratkaisu, oikea tarkkuus (3 p)

b)

Tähän matkaan tarvittavan meridieselin määrä voidaan päätellä tarvittavan energian perusteella, koska meridieselin lämpöarvo on 43 MJ/kg

Matkalla kuluva energian määrä on siis LNG:n avulla laskettuna

$$53 \cdot 13,7 \text{ MWh} = 726,1 \text{ MWh} = 726,1 \text{ MWh} \cdot 3600 \frac{\text{MJ}}{\text{MWh}} = 2613960 \text{ MJ}$$

MWh J muunnos, laskettu energia (2 p)

Joten meridieseliä tarvittaisiin

$$\frac{26139600 \text{ MJ}}{43 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}} = 60789,767 \text{ kg}$$

(1 p)

Tästä on hiiltä 85,96 % ja rikkiä 0,08 % eli

$$m(\text{C}) = 0,8596 \cdot 60789,767 \text{ kg} = 52254,8837... \text{ kg} = 52254883,7 \text{ g}$$

$$m(\text{S}) = 0,0008 \cdot 60789,767 \text{ kg} = 486,3181... \text{ kg} = 0,49 \text{ tn}$$

(2 p)

Yhdestä moolista hiiltä syntyy poltettaessa yksi mooli hiilidioksidia

mainitty tai esitetty jokin järkevä palamisreaktio (1 p)

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{52254883,7 \text{ g}}{12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4350947,852 \text{ mol}$$

$$m(\text{CO}_2) = 4350947,852 \text{ mol} \cdot 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 191485215 \text{ g} = 191,4852... \text{ tn} \approx 190 \text{ tn}$$

ratkaisu, oikea tarkkuus (2 p)

Jos laskussa lähdetty kiertämään LNG:stä höyrystyneen maakaasun kautta oletuksena NTP olosuhteet voidaan antaa max 6 pistettä, olettaen

- että on mainittu oletuksena NTP-olosuhteet (1 p)
- edetty laskussa loogisesti (1 p)
- saatu ratkaistua rikin ja hiilidioksidin massat (1 p + 2 p)
- vastaukset pyöristetty oikeaan tarkkuuteen (1 p)

1. LAIVAMOOTTORIN POLTTOAINEEN VAIHTO RASKASÖLJYLTA DIESELÖLJYLLE EU- SATAMISSA Tulla, Antti Satakunnan ammattikorkeakoulu Merenkulun koulutusohjelma Syyskuu 2011

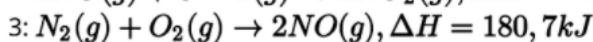
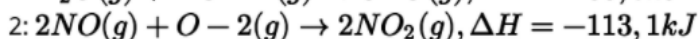
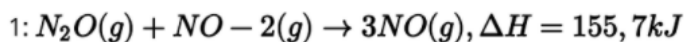
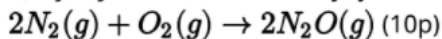
2. <https://www.kemianteollisuus.fi/fi/tietoa-alasta/kemia--osa-hyvaa-elamaa/ilmastonmuutos/lnginside/>

3. Hessin laki

HESSIN LAKI

a) Selitä, mikä on Hessin laki. (5p)

b) Hyödynnä alla olevia tietoja ja laske, mikä on ΔH reaktiolle



Ratkaisu:

a.

Hessin laki liittyy kemiallisen reaktion reaktioentalpiaan.

Sen mukaan kemiallisen reaktion entalpiamuutos on aina sama riippumatta siitä, kuinka monen vaiheen kautta reaktiotuotteet ovat muodostuneet.

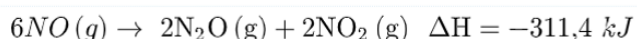
- reaktioentalpia mainittu (2 p)

- kuvailtu lain periaate oikein (3 p)

b.

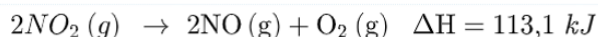
Joko Hessin sykli tai näitisti allekkain laskien

käännetään reaktio 1 ja kerrotaan kahdella



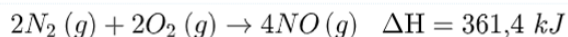
(3 p)

käännetään reaktio 2



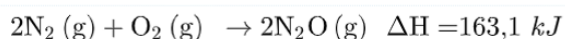
(2 p)

kerrotaan reaktio 3 kahdella



(2 p)

lasketaan allekkain yhteen, jolloin "tarpeettomat" lähtöaineet ja tuotteet supistuvat pois. Saadaan:



(3 p)

4. Orgaanisia molekyylejä ja IR-spektroskopiaa

Aineen molekyylikaava on $C_4H_8O_2$.

1. Piirrä vähintään 12 erilaista rakennekaavaa (4 p), joiden molekyylikaava on $C_4H_8O_2$, sisältäen erilaisia funktionaalisia ryhmiä.

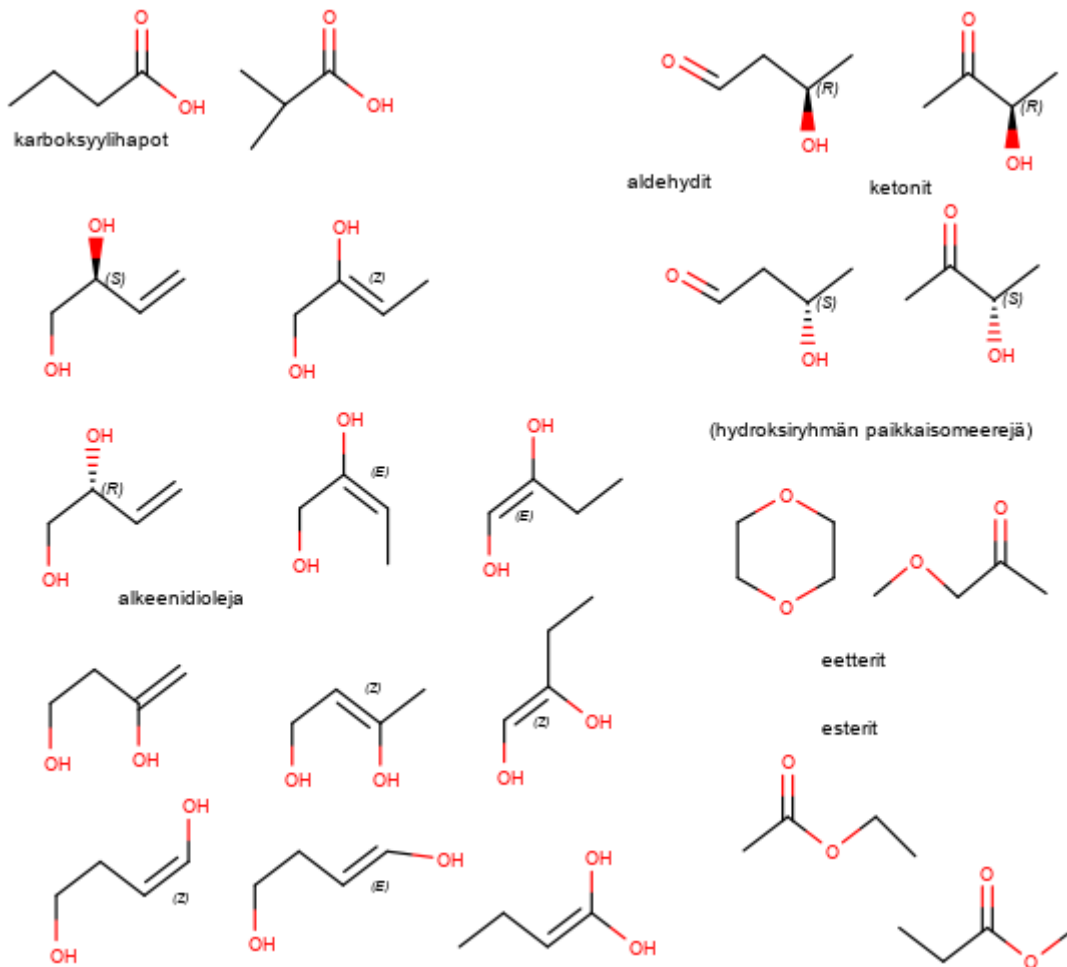
2. Tunnista neljä erilaista funktionaalista ryhmän yhdisteluokkaa (4 p), joihin em. molekyylejä voidaan luokitella.

3. Ennusta mahdolliset IR-spektrien spektriipiikkien aaltoluvut, joilla voidaan tunnistaa em. eri yhdisteluokkiin kuuluvia molekyylejä (2 p).

4. Millaisia molekyyliden välisiä sidoksia (voimia) esiintyy puhtaiden yhdisteiden (molekyyliden) näytteissä (3 p). Miten nämä sidokset vaikuttavat esim. yhdisteiden kiehumispisteisiin (2 p).

Ratkaisut:

1.tehtävän esimerkkejä:



2.tehtävä:

- Yhdisteluokkia:
- Karboksyylihappot
- Ketonit
- Aldehydit
- Esterit
- Eetterit
- Diolit
- Alkeenit

3. Yhdisteluokat ja IR-spektrit:

- Karboksyylihappo (1700 cm^{-1} karbonyyliryhmä + 3200 cm^{-1} karboksyylihapon hydroksyyli-ryhmä) (MAOL: $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$)

- Ketoni, Aldehydi (1700 cm^{-1} karbonyyliryhmä)
- Esterit (1700 cm^{-1} karbonyyliryhmä), C-O-ryhmä 1050-1410
- Eetterit (1100 cm^{-1} C-O -sidot)
- Diolit (3200 cm^{-1} hydroksyyli-ryhmä)
- Alkeenit ($3050\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, tyydyttynyt hiilirunko alle 3000 cm^{-1}) tai C=C-sidos $1610\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$

4. Sidokset:

- dipoli-dipoli-sidoksia, vetysidoksia (dispersiovoimia) (1 p sidot)
- mitä voimakkaampia sidoksia molekyylien välillä on (ja mitä useampia), sitä korkeampi on kiehumispiste (2 p)

5. Sähkökemia

1. Lyijyakku (6 p)

Perinteisissä autoissa yleisesti käytetty lyijyakku koostuu kuudesta identtisestä kennosta, jotka on liitetty yhteen sarjaan. Jokaisessa kennossa on metallilevylle pakattu lyijyanodi ja lyijydioksidista valmistettu katodi. Sekä katodi että anodi upotetaan rikkihapon vesiliuokseen, joka toimii elektrolyytinä. Sekä anodilla että katodilla muodostuu lyijysulfaattia.

Kirjoita anodin ja katodin osareaktioyhtälöt ja kokonaisreaktio (6 p)

Ratkaisu:

Elektrodien reaktiot ovat:

Anodi: $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$ (2 p)

Katodi: $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ (2 p)

Kokonaisreaktio: $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ (2 p)

2. Kaasun muodostus (9 p)

Pala magnesiumnauhaa ja kuparilanka ovat osittain upotettuna 0,1 M suolahappoliuokseen dekantterilasissa. Metallit liitetään reaktioastian ulkopuolelta toisiinsa metallilangan palalla. Molempien metallien (magnesium ja kupari) pinnalla nähdään kehittyvän kaasua.

(a) Kirjoita molempien metallien pinnoilla tapahtuvien reaktioiden reaktioyhtälöt (5p).

(b) Mitä visuaalisia todisteita sinulla on, mikä todistaa että Cu ei hapetu Cu^{2+} :ksi? (2p)

(c) Suolahapon neutraloimiseksi liuokseen lisätään NaOH-liuosta. Lisättäessä neutraloitumisen jälkeen lisää NaOH:ta, muodostuu valkoista sakkaa. Mikä se on? (2p)

Ratkaisut

(a) Anodi (Mg): $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ (1 p), kaasun muodostuminen: $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ (2 p) ja Katodi (Cu): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. (2 p)

tai

$\text{Mg} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ja vastaavasti katodilla $2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

(b) Liuos ei muutu siniseksi (Cu^{2+} -ionit vedessä). (2 p)

(c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$. (2 p)

6. Rautaoksidit

Kun 7.50 grammaa puhdasta rautaa kuumennetaan happikaasussa muodostuu rautaoksidia. Rautaoksidia syntyy tällöin 10,36 grammaa. Laske, mikä tässä tapauksessa on rautaoksidin kemiallinen kaava? (5 p) Hapetuslukujen ”kirjanpidollinen” luonne havainnollistuu esimerkiksi tässä tapauksessa. Millä hapetusluvulla tai hapetusluvuilla rauta-atomit esiintyvät tässä muodostuneessa rautaoksidissa? (5 p) Miten voit selittää tämän raudan elektronirakenteella? (5 p)

Ratkaisu

Rautaoksidin massa = 10,36 g

Raudan massa = 7,50 g

Hapen massa näin ollen on: $10,36 \text{ g} - 7,50 \text{ g} = 2,86 \text{ g}$ (1 p)

Lasketaan raudan ja hapen ainemäärät rautaoksidissa.

Rauta: $7,50 \text{ g} \times 1 \text{ mol} / 55,85 \text{ g} = 0,134 \text{ mol}$

Happi: $2,86 \text{ g} \times 1 \text{ mol} / 16,0 \text{ g} = 0,179 \text{ mol}$ (1 p)

Lasketaan ainemääräsuhteet:

$\text{O} / \text{Fe} = 0,179 \text{ mol} / 0,134 \text{ mol} = 1,33 \text{ mol} / 1 \text{ mol}$ (1 p)

Kerrotaan oikeapuoli niin, että saadaan kokonaisluvut

$(3)(1,33 \text{ mol}) / (3)(1 \text{ mol}) = 4 \text{ mol} / 3 \text{ mol} = \text{O} / \text{Fe}$

Eli rautaoksidin kaavassa on happea 4 mol ja rautaa 3 mol. (1 p)

Eli kaava on Fe_3O_4 , mikä tunnetaan magnetiitti-mineraalina. (1 p)

Rautaoksidin (magnetiitti) Fe_3O_4 alkuaineen atomien hapetusluvut:

O: -II, joten (1 p)

Fe: $3x + 4 \cdot (-II) = 0$, josta $x = +8/3$. (1 p)

Yhdiste muodostuu yhdestä FeO yksiköstä ja kahdesta Fe_2O_3 yksiköstä: $\text{FeO} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$

eli O:-II, jolloin FeO:ssa Fe: +II ja Fe_2O_3 :ssa $2x + 3 \cdot (-II) = 0$, josta $x = +III$ (3 p)

7s	7p	6d
6s	6p	5d
5s	5p	4d
4s	4p	3d
3s	3p	
2s	2p	
1s		

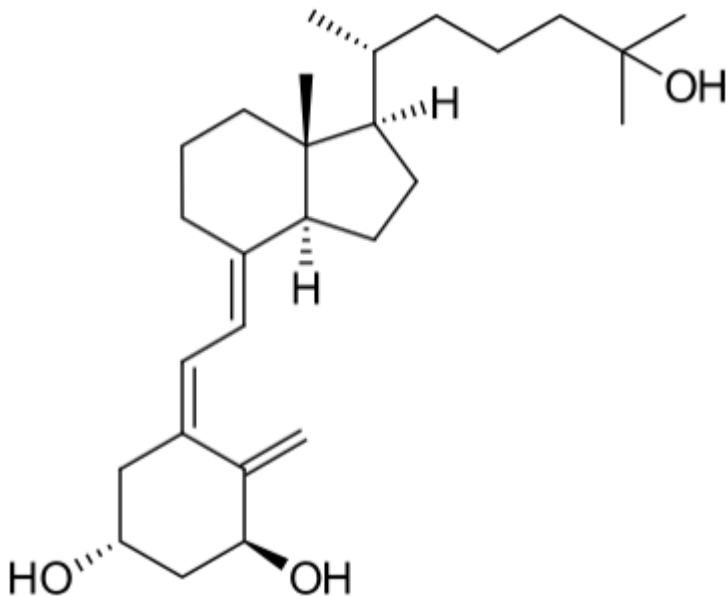
24 Cr Kromi 3 6	25 Mn Mangaani 2 4 7	26 Fe Rauta 2 3	27 Co Koboltti 2 3
--------------------------	-------------------------------	--------------------------	-----------------------------

Raudan elektroniverhon rakenne:

Rauta voi esiintyä hapetusluvulla +II luovuttaessaan ulkoelektronit 4s-orbitaalilta (2 p), ja vielä helpommin hapetusluvulla +III luovuttaessaan kolmannen elektronin yhdeltä 3d-orbitaalilta (elektroniverhon kaikille 3d-orbitaaleille jää parittomat elektronit) (3 p).

7. D-vitamiini

Ihminen tarvitsee D-vitamiinia muun muassa luuston terveyden ylläpitämiseen ja vastustuskyvyn edistämiseen. D-vitamiinin rakenne on oheinen.



1. Mihin yhdisteryhmiin D-vitamiini voidaan luokitella funktionaalisten ryhmiensä perusteella? (1 p)
2. Mitä isomerialajeja D-vitamiinilla voi esiintyä? (2 p)
3. Mitä mahdollisia reaktiotuotteita muodostuu D-vitamiinin ja vetybromidin HBr reaktiossa ? (6 p)
4. Mitä mahdollisia reaktiotuotteita muodostuu D-vitamiinin reagoidessa etikkahapon kanssa happokatalyytin läsnä ollessa? (6 p)

RATKAISU:

1. D-vitamiini voidaan luokitella yhdisteryhmiensä perusteella alkoholeihin (hydroksyyli ryhmä) ja tyydyttymättömiin hiilivetyihin (kaksoissidos).

1 p / oikea yhdisteryhmä nimetty

+1 p / molemmat yhdisteryhmät nimetty

2. D-vitamiinilla voi esiintyä optista isomeriaa, cis-trans –isomeriaa ja konformaatioisomeriaa.

1 p / optinen isomeria mainittu

1 p / cis trans -isomeria mainittu

konformaatioisomeriaa ei vaadita täysien pisteiden saamiseksi, mutta sillä voi paikata toisen puuttuvista, yllä mainituista isomerialajeista

3. HBr:n kanssa tapahtuu additioreaktio, jolloin H liittyy Markovnikovin säännön mukaisesti siihen hiileen, jossa on jo entuudestaan enemmän vetyä. Esitetty kaikki kolme mahdollista rakennetta.

Lisäksi bromidi voi korvata D-vitamiinin hydroksyyli ryhmän. Esitetty kaikki kolme mahdollista rakennetta

1 p / oikea rakenne, 0 p / väärä rakenne, max. 6 p

4. Etikkahappo reagoi D-vitamiinin hydroksyyli ryhmien kanssa muodostaen esterä. Esitetty kaikki kolme mahdollista rakennetta.

2 p / oikea rakenne, 0 p / väärä rakenne, max. 6 p

8. Konduktometrinen titraus

Konduktometria tarkoittaa sähkökemiallista johtavuusmittausta. Sitä käytetään liuosmaisten aineiden sähkönjohtavuuden eli konduktiivisuuden mittaamiseen. Mittausanturi sisältää kaksi metallilevyelektrodia, joiden välille kytketään sähkövirta. Anturi upotetaan näyteliuoksen siten, että elektrodit peittyvät kokonaan. Johtokyky mittari kalibroidaan ennen mittausta KCl-liuoksella, jonka johtavuus tunnetaan tarkasti. Mittari laskee sähkönjohtavuuden arvon, joka tulee näkyviin mittariin.

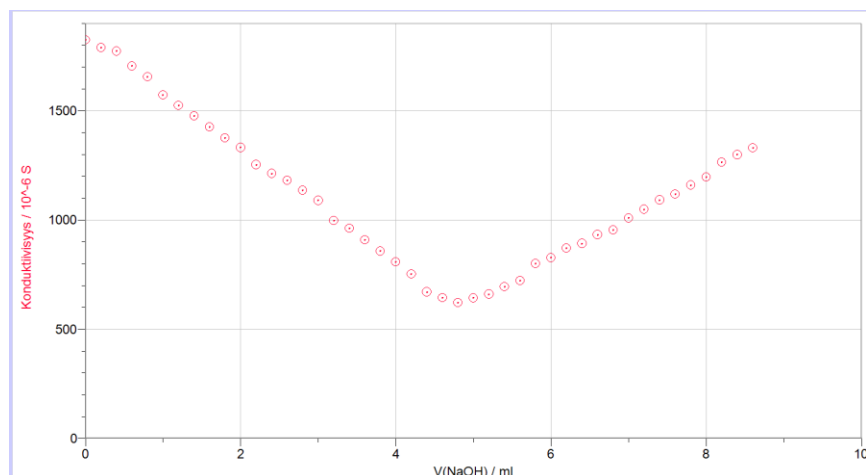
Lukion kemian tunnilla tehtiin konduktometrinen titraustyö, jonka tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa. Työ tehtiin seuraavasti: 250 millilitran dekantterilasiin lisättiin 10 ml tuntemattoman väkevyistä suolahappoa ja 220 ml tislattua vettä. Tämän jälkeen astiaan kiinnitettiin kouran varassa konduktanssimittari ja liuosta titrattiin 0,3 M NaOH-liuoksella 0,2 ml lisäyksin. Dekantterilasiin lisättiin indikaattoriksi fenoliftaleiinia.

V(NaOH) (ml)	Konduktiivisuus / μS	V(NaOH) (ml)	Konduktiivisuus / μS
0	1824	4,6	644
0,2	1788	4,8	621
0,4	1772	5	643
0,6	1704	5,2	660
0,8	1654	5,4	694
1	1572	5,6	722
1,2	1523	5,8	800
1,4	1476	6	827
1,6	1425	6,2	870
1,8	1375	6,4	892
2	1331	6,6	932
2,2	1252	6,8	954
2,4	1212	7	1008
2,6	1180	7,2	1048
2,8	1136	7,4	1091
3	1089	7,6	1118
3,2	997	7,8	1159
3,4	961	8	1196
3,6	909	8,2	1264
3,8	857	8,4	1298
4	807	8,6	1330
4,2	752		
4,4	670		

1. Piirrä titrauksen tuloksista siihen soveltuvalla ohjelmalla kuvaaja. (3 p.)
2. Tarkastele konduktiometrisen titrauksen kuvaajaa. Selitä sen muoto vertailemalla liuoksen eri ionien sähkönjohtavuutta. Mitä videon perusteella HCl-liuoksen johtokyvyllä tapahtuu lisättäessä NaOH-liuosta? (3 p.)
3. Milloin fenoliftaleiini on vaihtanut väriään? (3 p.)
4. Määritä tuloksen avulla alkuperäisen happonäytteen konsentraatio. (3 p.)
5. Tutkitun happonäytteen todellinen konsentraatio on 0,100 M. Mistä syistä voisi johtua se, että mittauksen tulos ei ole tämä? (3 p.)

RATKAISU:

1. Tuloksena on seuraavanlainen kuvaaja:



Pisteet sijoitettu koordinaatistoon 1 p.

Akselit nimetty asianmukaisesti 1 p.

Akselien yksiköt osoitettu 1 p.

2. Kuvaajan muoto osoittaa konduktometrian soveltuvan happo-emästitrauksen indikointiin, sillä H_3O^+ -ionit ja OH^- -ionit johtavat sähköä paremmin kuin liuoksessa olevat natrium- ja kloridi-ionit. Liuoksen ollessa neutraali siinä on vain vähän näitä ioneja, joten liuoksen sähkönjohtokyky muuttuu mittaliuosta lisättäessä. Johtokyky pienenee lähestyttäessä titrauksen päätepistettä ja sen jälkeen johtokyky alkaa kasvaa.

Esitetty oksonium- ja hydroksidi-ionien sähkönjohtavuus 1 p.

Kuvattu sähkönjohtokyvyn muutosta titrauksen aikana ja titrauksen päätepisteessä 1 p.

Mainittu sähkönjohtokyvyn lasku perusteluineen. 1 p.

3. Fenoliftaleiini vaihtaa väriään ekvivalenttipisteessä eli, kun noin 4,8 – 5,0 ml NaOH:a on lisätty liuokseen. Yhdistetty värinmuutos ekvivalenttipisteeseen 1 p.

Luettu tilavuus kuvaajasta 2 p.

4. Alkuperäisen happonäytteen konsentraatio saadaan silloin seuraavasti:

$$V(\text{NaOH}) = 4,8 \text{ ml}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,3 \text{ mol/dm}^3$$

$$n(\text{HCl}) = ?$$

Ekvivalenttipisteessä $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$ eli $n(\text{HCl}) = 0,3 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,0048 \text{ dm}^3 = 0,00144 \text{ mol}$.

$$\text{Tällöin } c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{HCl})} = \frac{0,00144 \text{ mol}}{0,010 \text{ dm}^3} = 0,144 \text{ mol/dm}^3 \approx 0,14 \text{ mol/dm}^3.$$

Ainemäärien yhtä suuruus ekvivalenttipisteessä 1 p.

Laskettu ainemäärä oikein 1 p.

Laskettu konsentraatio alkuperäisessä liuoksessa 1 p.

Jos käytetty väärää tilavuutta tai annettu vastaukseksi 0,1 M, niin 0 p.

5. Happonäytteen pitoisuus eroaa hieman ilmoitetusta. Syitä voi olla useita, joista yksi on mittauksen huolellinen toteuttaminen (NaOH on lisätty ohjeen mukaisesti tarkasti joka kerta ja värinmuutos on huomattu oikeassa kohdassa). Lisäksi mittarin huolellinen kalibrointi ennen työtä vaikuttaa tuloksiin. Vaikutusta on myös valmistetun NaOH-liuoksen ominaisuuksilla, jotka voivat todellisuudessa poiketa ilmoitetuista arvoista.

1 p. / mahdollinen virhelähde

2 p. / hyvin perustellusta yhdestä virhelähteestä

OSA III: 20 PISTEEN TEHTÄVÄT

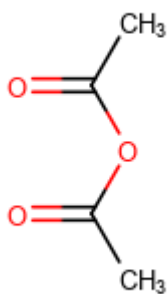
Vastaa kahteen tehtävään.

9. TAED: orgaaniset reaktiot ja laskutoimitukset

<https://pixabay.com/fi/photos/pesuaine-lusikka-valkoinen-pest%C3%A4-460472/>

Pyykinpesuaineissa on useita eri kemikaaleja, joilla kaikilla on oma tehtävänsä. Tärkeimmät ainesosat ovat erilaiset tensidit, entsyymit ja valkaisuaineet. Yleisin valkaisuaine on natriumperkarbonaatti, jonka toiminta perustuu hapen vapautumiseen. Valkaisuaine ei tavallisesti toimi alle 60 °C lämpötilassa, joten siihen yhdistetään usein aktivaattoreita. Esimerkiksi TAED (tetra-asetyylietyleenidiamiini)saa valkaisuaineet toimimaan jo 40 °C:ssä.

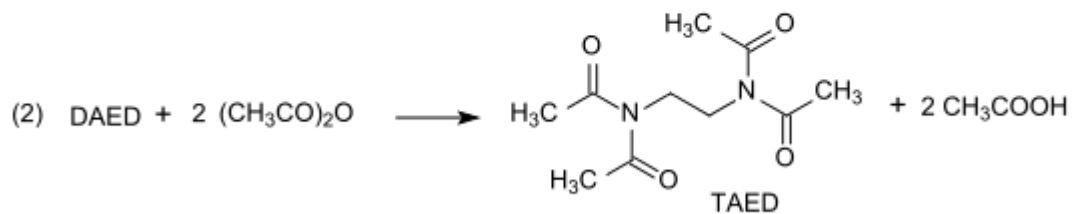
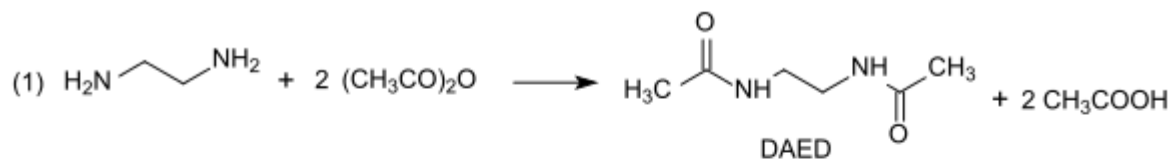
TAEDia valmistetaan etikkahappoanhydridistä (kuva ohessa) ja etyleenidiamiinista(etaani-1,2-diamiini) kaksivaiheisella prosessilla, jonka ensimmäisessä vaiheessa kummastakin aminoryhmästä yksi vety korvautuu asetyyli-ryhmällä. Sivutuotteena saatava etikkahappo ei reagoi toisessa vaiheessa vaan se kierrätetään uudelleen käyttöön. Toisen vaiheen jälkeen aminoryhmissä ei ole enää vetyä jäljellä.



etikkahappoanhydridi

Laadi tasapainotetut reaktioyhtälöt valmistusprosessille ja laske kuinka paljon TAEDIA voidaan valmistaa 500,0 grammasta etyleenidiamiinia, jos etikkahappoanhydridiä on käytettävissä 1,00 litraa (ρ 1,08 g / ml). Anna vastaus gramman tarkkuudella.

RATKAISU:



(8 p)

kertoimet oikein	2 p (jos yksi virheellinen - 1p)
etyleenidiamiini	1 p
DAED	2 p
TAED	2 p
etikkahappo	1 p

$$M(C_2H_8N_2) = (2 \cdot 12,01 + 8 \cdot 1,008 + 2 \cdot 14,01) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 60,104 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n(C_2H_8N_2) = \frac{500,0 \text{ g}}{60,104 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 8,318913... \text{ mol}$$

(2 p)

$$M(C_4H_6O_3) = (4 \cdot 12,01 + 6 \cdot 1,008 + 3 \cdot 16,00) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 102,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n = \frac{1,001 \cdot 1080 \frac{\text{g}}{\text{l}}}{102,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 10,59803... \text{ mol}$$

(2 p)

$$\frac{n(C_2H_8N_2)}{n(C_4H_6O_3)} = \frac{1}{4}, \text{ joten etikkahappoanhydridiä pitäisi olla nelinkertainen määrä etyleenidiamiiniin}$$

verrattuna. Nyt sitä on vain hiukan enemmän, joten etikkahappoanhydridi on reaktion rajoittava tekijä.

(ainemäärä suhde 1 p, rajoittavan tekijän päättely 2 p = 3 p)

Lasketaan siis syntyvän TAED:in etikkahappoanhydridin ainemäärän perusteella.

$$\frac{n(TAED)}{n(C_4H_6O_3)} = \frac{1}{4} \Rightarrow n(TAED) = \frac{1}{4} \cdot n(C_4H_6O_3) = \frac{1}{4} \cdot 10,59803 \text{ mol} = 2,644466... \text{ mol}$$

(ainemääräsuhte + tulos 2 p)

$$M(TAED) = M(C_{10}H_{16}N_2O_4) = (10 \cdot 12,01 + 16 \cdot 1,008 + 2 \cdot 14,01 + 4 \cdot 16,00) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 228,248 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = nM \Rightarrow m(TAED) = 2,644466... \text{ mol} \cdot 228,248 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 603,59... \text{ g} \approx 604 \text{ g}$$

(TAED moolimassa + oikein laskettu + oikea tarkkuus 3 p)

10. Ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusvakio

Reaktiolle $A \rightarrow B$, jossa on vain yksi lähtöaine, voidaan esittää niin sanottu ensimmäisen kertaluvun nopeusvakion lauseke. Tällöin on voimassa

$$v = k[A]$$

Tämä ensimmäisen kertaluvun nopeuslaki voidaan esittää vielä muodossa

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Vastaavasti tuotteelle on voimassa

$$[B] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$$

Reaktion $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g})$ edistymistä on seurattu mittaamalla lähtöaineen osapainetta ajan funktiona. Tällöin on saatu seuraavat arvot:

t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/Pa	10,932	7,626	5,319	3,706	2,586

- a) Miksi konsentraation sijaan voidaan mitata painetta ja silti päätellä reaktion nopeusvakio? (2p.)
- b) Mitä tarkoitetaan reaktionopeudella ja mitkä tekijät vaikuttavat siihen. (5p.)
- c) Määritä reaktion nopeusvakio k. (6p.)
- d) Määritä yleinen ensimmäisen kertaluvun reaktion puoliintumisajan lauseke ja kyseisen reaktion puoliintumisaika. (5p.)
- e) Miten reaktionopeuteen voidaan vaikuttaa oheisen reaktion tapauksessa? (2p.)

RATKAISU:

- a) Reaktionopeus voidaan määrittää kaasumaisten aineiden tapauksessa konsentraatioon verrannollisten suureiden, massan ja tilavuuden, muutoksen avulla. (1 p.) Ideaalikaasun tilanyhtälön avulla massa ja tilavuus ovat aina palautettavissa ainemääräksi ja siten konsentraatioksi. (1 p.)
- b) Reaktionopeudella tarkoitetaan konsentraation muutosta aikayksikössä. Siihen vaikuttavat muun muassa lähtöaineiden konsentraatio, lämpötila, kaasujen tapauksessa paine sekä kiinteiden aineiden hienojakoisuus ja katalyytti / inhibiittori.

Reaktionopeus määritelty 1 p.

Vaikuttavat tekijät mainittu 4 p.

- c) Reaktion nopeusvakio $k = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$. kuvaajasta määrittämällä.

Tehty muunnos logaritmiseen asteikkoon 2 p.

Muunnos merkitty näkyviin yhden laskuesimerkin avulla (esim. $10,932 \rightarrow \ln(10,932/10,932) = \ln(1) = 0$) ja selitetty sitten sanallisesti. Lisäksi kuvaajasta käytävä ilmi, että kaikki arvot on muunnettu vastaavasti.

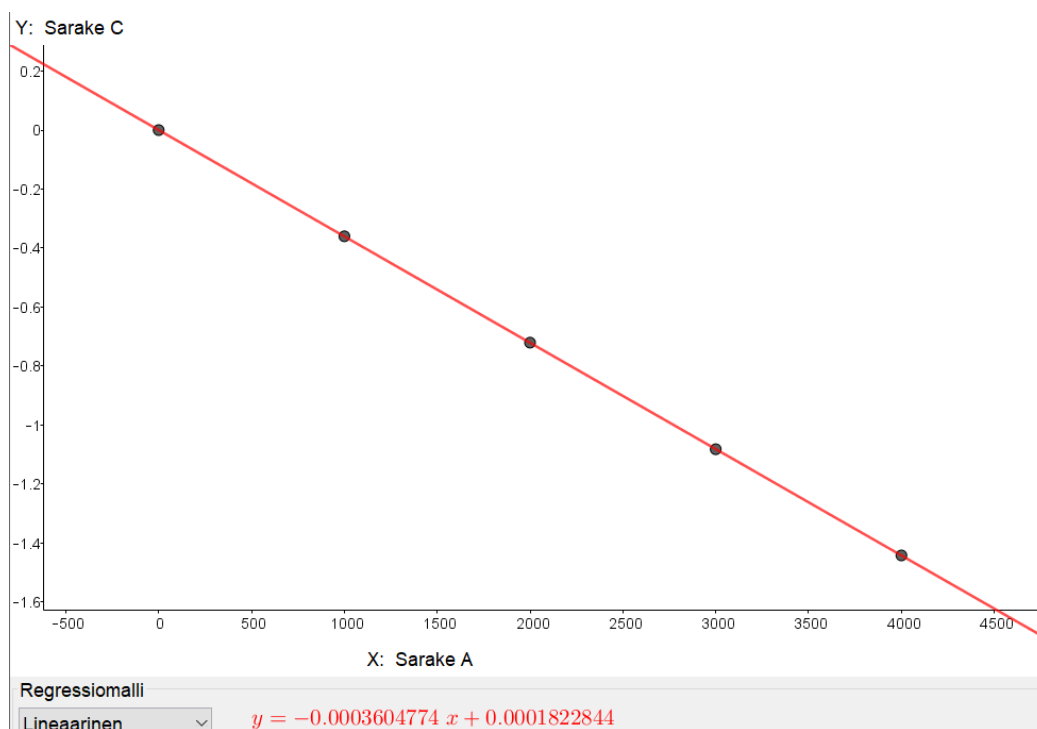
Vaihtoehtoisesti dataa jatkettu ylimääräisellä sarakkeella, jossa muunnos on näkyvissä. Esim.

t/s	p/Pa	logaritmuunnos
0	10.932	0
1000	7.626	-0.360130806630450
2000	5.319	-0.720408952305642
3000	3.706	-1.08174114020265
4000	2.586	-1.44158198771616

Sijoitettu pisteet koordinaatistoon 2 p.

Sovitettu suora ja luettu sen yhtälön kulmakerroin 2 p.

Esimerkiksi seuraava kuvaaja, josta käy ilmi yhtälö.



d) Puoliintumisajan lauseke saadaan sijoittamalla

$$[A] = \frac{1}{2} [A]_0 = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}, \text{ jolloin saadaan } t_{1/2} = \ln 2 / k.$$

Näin ollen kyseisen reaktion puoliintumisaika on $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{3,6 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}} = 1925,4088348 \text{ s} \approx 32 \text{ min}$

Määritetty puoliintumisajan lauseke 3 p.

Laskettu kyseiselle reaktiolle puoliintumisaika 2 p.

e) Kyseisen reaktion tapauksessa reaktionopeuteen voidaan vaikuttaa muuttamalla painetta tai vaihtoehtoisesti astian tilavuutta.

Mainittu paine ja tilavuus 2 p.

Jos vain toinen mainittu 1 p.

Vääristä vaihtoehtoista yhteensä -1 p.

11. Alumiinikloridi eli sidostyytit

Alumiinikloridia voisi ensi ajattelemalta pitää epäorgaanisena suolana AlCl_3 . Mutta, toisin kuin muut ryhmän III alkuaineet, alumiinilla on taipumus muodostaa kovalenttisia sidoksia halidien kanssa. Näin ollen AlCl_3 on molekyyliyhdiste. Koska koordinaatioluku 4 on energeettisesti edullinen, alumiinikloridimolekyylit liittyvät toisiinsa koordinaatiosidoksin ja syntyy dimeeri Al_2Cl_6

1. Esitä selitys sille, miksi alumiinin ja kloorin välille syntyy kovalenttinen sidos ja kerro tarkemmin sidoksen luonteesta. (6 p)

2. Selitä, mitä eroa on kovalenttisella sidoksella ja koordinaatiosidoksella. (6 p)

3. Piirrä rakennekaava AlCl_3 molekyylille, kerro molekyylin avaruudellisesta muodosta ja muodon vaikutuksesta molekyylin luonteeseen. (4 p)

4. Piirrä rakennekaava alumiinikloridin dimeerille ja kerro sen avaruudellisesta muodosta. Alumiinin koordinaatioluku dimeerissä on 4. (4 p)

Koordinaatiosidoksen $\rightarrow$ (nuoli pois päin atomista, joka on elektroniparin koordinaatiosidokseen luovuttanut) löydät MarvinSketchin sidokset valikosta

Ratkaisu

1. Elektronegatiivisuustaulukosta alumiinille 1,5 ja kloorille 3,0. (2 p)

Elektronegatiivisuusero on näin ollen 1,5. Mikäli sidoksen elektronegatiivisuusero on 1,5, katsotaan sillä olevan ioniluonnetta 43 %. Vasta, kun yhdisteellä on ioniluonnetta yli 50 %, aletaan sitä pitää ioniyhdisteenä. (2 p)

Alumiinikloridiin syntyvät kovalenttiset sidokset ovat siis poolisia kovalenttisia sidoksia elektronegatiivisuuseron vuoksi. (2 p)

2.

Kovalenttinen sidos syntyy, kun kaksi atomia jakaa keskenään parittomat elektroninsa yhteiseksi sidoselektronipariksi. Koordinaatiosidos syntyy silloin, kun molemmat sidoselektroniparin elektronit ovat peräisin samalta atomilta (muita esimerkkejä tällaisista ovat vaikkapa NH_4^+ ja H_3O^+). (2 + 2 p)

Syntymekanismin eroista huolimatta sidokset itsessään ovat identtisiä eli syntymisen jälkeen ei voida erottaa kummanlaisesta sidoksesta on kyse. (2 p)

3.

MarvinSketchillä

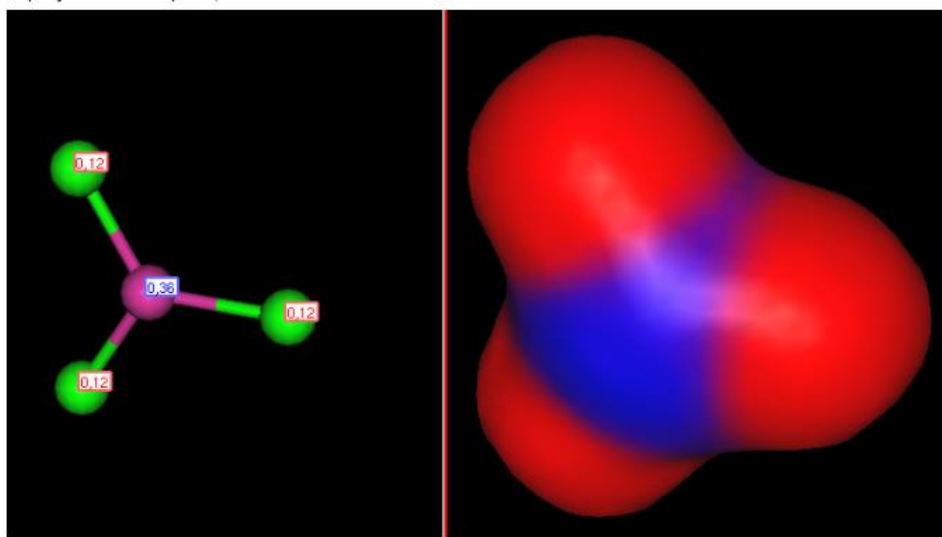
(MarvinSpacella - ei ilmeisestikään enää abitissa)



(2 p)

Molekyyli on tasomainen. Koska se on täysin symmetrinen, ei molekyyli ole poolinen vaikka siinä olevat kovalenttiset sidokset ovat poolisia. (2 p)

Alla oleva kuva pitäisi olla mahdollinen myös abitista (Calculations-Charge-Charge ja ruksi kohtaan display in MarvinSpace)



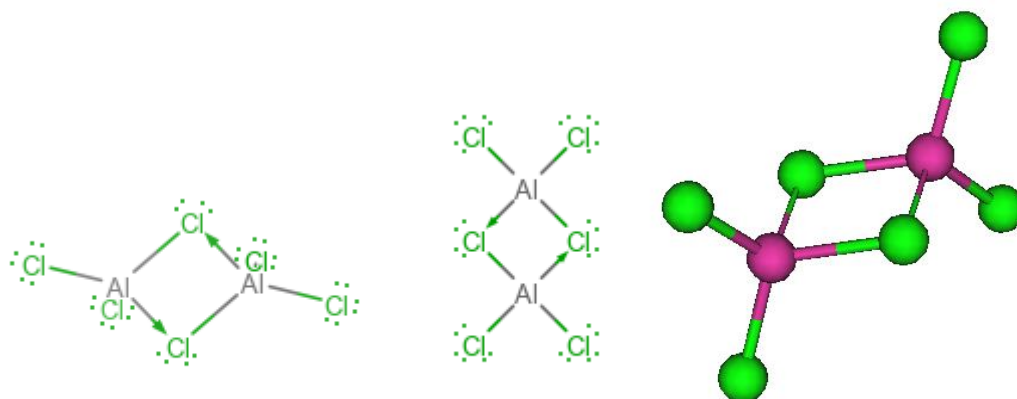
4.

Alumiinikloridin dimeerissä alumiinistä lähtevät sidokset pyrkivät olemaan mahdollisimman kaukana toisistaan, joten rakenne ei ole tasomainen. (2 p)

(marvinilla mitatut kulmat kloorista lähteville sidoksille 99 astetta, alumiinista "keskineliöön" lähteville sidoksille 81 astetta, alumiinista yksittäisiin klooreihin lähtevien sidosten väliille 115 astetta ja yksittäisen kloorin+keskineliössä olevan kloorin välillä 115 astetta)

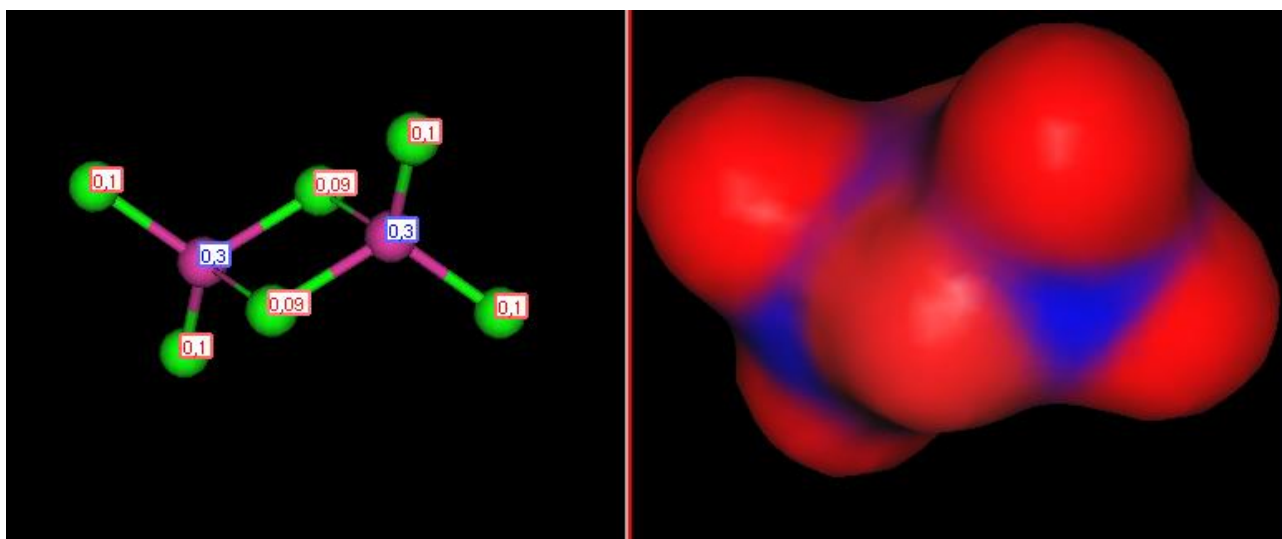
MarvinSketchillä

(Clean in 3D jälkeen) (Clean in 2D jälkeen) (MarvinSpacella - ei enää abitissa?)



(2 p)

Alla oleva kuva pitäisi olla mahdollinen myös abitista (Calculations-Charge-Charge ja ruksi kohtaan display in MarvinSpace)



Tai Calculations - Charge - Polarizability

