

Kemian preliminäärikoe, kevät 2018: vastaukset ja pisteytysohjeet

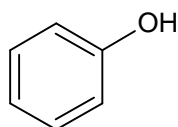
Kemian kannalta epätasällisesta kielenkäytöstä, huolimattomasti piirretyistä orgaanisten yhdisteiden rakennekaavoista tai huolimattomasta kaavojen kirjoittamisesta sekä virheellisistä nimistä vähennetään 0–1 p. Pieni laskuvirhe tai likiarvojen huolimaton käyttö aiheuttaa 1/3–1 pisteen vähennyksen. Tehtävän eri osat arvostellaan 1/3 pisteen tarkkuudella ja loppusumma pyöristetään kokonaisiksi pisteiksi. Tehtävän sisällä pieniä puutteita voi korvata jonkin muun kohdan tavallista syvällisemmällä käsittelyllä. Selventävien kuvien ja kaavioiden käyttö on suositeltavaa. Sanallisissa vastauksissa tulee käyttää myös kemiallisia kaavoja.

1. Rakennekaavat 5 x 4/5 p ja oikeat valinnat 8 x ¼ p. Yksi väärä valinta kumoaa yhden oikean.

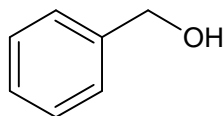
	fenoli	bentsyylialkoholi	2-metyyli-2-propanoli	glykoli	glyseroli
Rakennekaava (piirrä)	alla	alla	alla	alla	alla
primäärinen alkoholi		X		X	X
tertiäärinen alkoholi			X		
aromaattinen alkoholi		X			
kahdenarvoinen alkoholi				X	
kolmenarvoinen alkoholi					X
alkoholi, joka ei voi hapettua			X		

Rakennekaavat

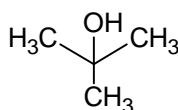
fenoli



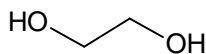
bentsyylialkoholi



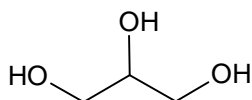
2-metyyli-2-propanoli



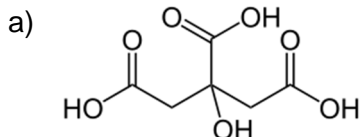
glykoli



glyseroli

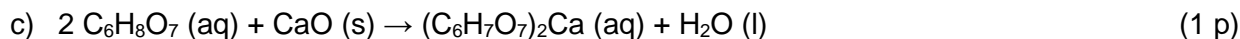


2. Rakennekaava 1 p, yhdisteen nimi 2/3 p, yhdisteen kaava 1/3 p, veden kovuuden vaikutus 1 p.



b) Kalkkisaostuma on kalsiumoksida, CaO.

Kovassa vedessä on runsaasti kalsiumioneja. Mitä enemmän kalsiumioneja on eli mitä kovempaa vesi on, sitä enemmän kalsiumoksida saostuu.



Kalsiumoksidin ainemäärä

$$n(\text{CaO}) = \frac{m}{M} = \frac{0,025 \text{ g}}{(40,08 + 16,00) \text{ g/mol}} = \frac{0,025 \text{ g}}{(56,08) \text{ g/mol}}$$

$$= 4,458 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

($\frac{2}{3}$ p)

Sitruunahapon ainemäärä

$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 2n(\text{CaO}) = 8,916 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

($\frac{2}{3}$ p)

Tarvittavan sitruunahappoliuoksen tilavuus

$$c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)}{V(\text{liuos})}, \text{ josta } V(\text{liuos}) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)}{c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)} = \frac{8,916 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,20 \text{ mol/dm}^3}$$

$$= 4,458 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

Liuosta tarvitaan 4,5 ml.

($\frac{2}{3}$ p)

3. A-kohdassa hybridisaatiot $2 \times \frac{1}{2}$ p ja sidoskulmat $2 \times \frac{1}{2}$ p. B-kohdassa kulman suuruusluokka $\frac{1}{3}$ p ja perustelu $\frac{2}{3}$ p. Arvioinnissa keskeisintä on opiskelijan pohdinnan kypsyyttä kemialliselta kannalta. C- ja d-kohdissa oikea vastaus ja perustelu 1 p. Jos perustelu puuttuu, 0 p. E-kohdassa oikea vastaus ja perustelu 1 p.

a) Hiili A: hybridisaatio sp^3 ja sidoskulma $109,5^\circ$
 Hiili B: hybridisaatio sp^2 ja sidoskulma 120°

b) Kulma on todennäköisesti noin 109° . Typen vapaa elektronipari hylkii. Vapaan elektroniparin ja positiivisesti osittaisvarautuneen metyyliryhmän välisen vetovoiman vaikutus lieenee samaa suuruusluokkaa.

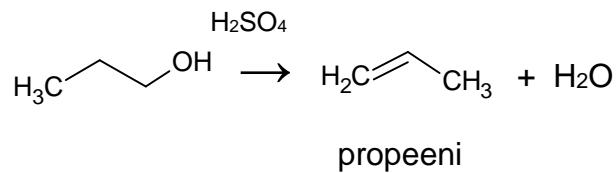
c) Ei. Yhdisteessä ei ole yhtään asymmetristä hiiltä.

d) Kyllä. Yhdisteessä on useita yksinkertaisia kovalenttisiä sidoksia, jotka voivat kiertyä sidosakselinsa ympäri.

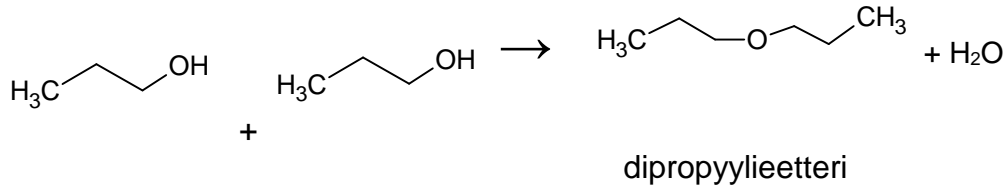
e) Voi toimia emäksenä. Typen vapaa elektronipari voi ottaa vastaan vetyionin.

4. Oikein kirjoitetut reaktiot 3×1 p. Olomuotoja ei tarvitse ilmoittaa. Oikeat nimet $3 \times \frac{1}{2}$ p. Katalyyttiä koskevia huomioita vähintään kolme, jolloin pisteitä $3 \times \frac{1}{2}$ p.

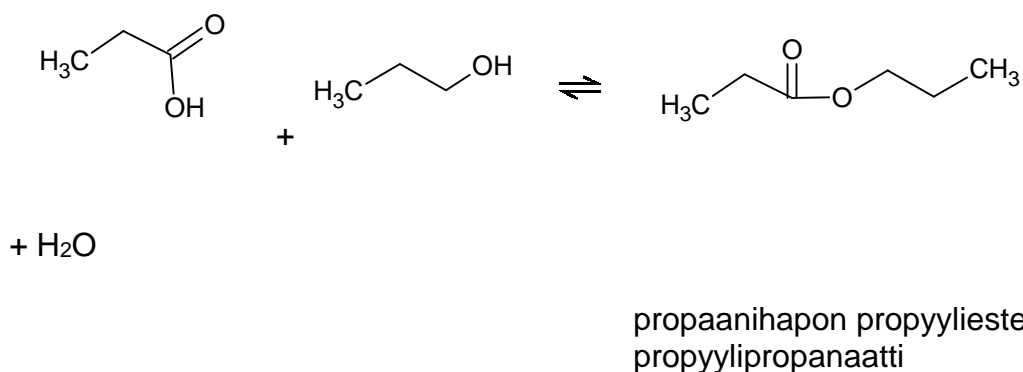
a) Eliminaatioreaktio



b) Kondensaatioreaktio

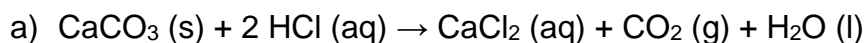


c) Esteröityminen propaanihapon kanssa



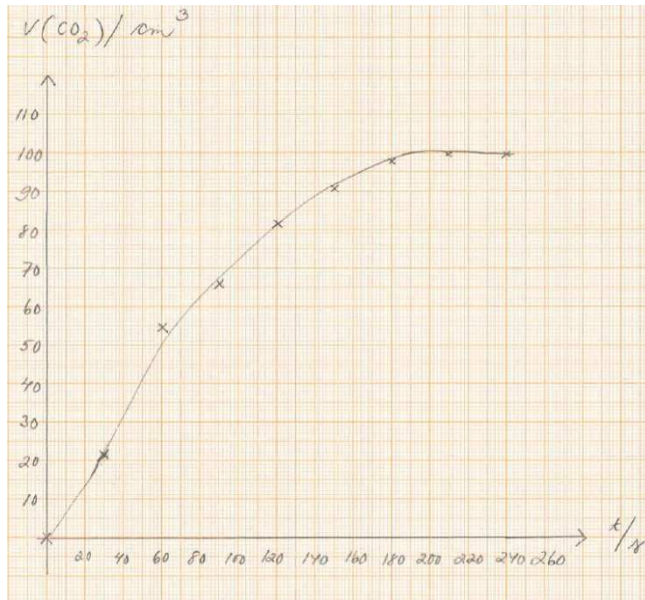
d) Katalyytin tulee olla väkevää rikkihappoa. Katalyyttiä lisätään hitaasti tippoittain ja koko ajan sekoittamalla, jotta reaktiota nopeuttava vaikutus olisi mahdollisimman suuri ja jotta orgaaniset molekyylit eivät vaurioituisi. Työturvallisuus on myös otettava huomioon (suojalasit ja suojakäsineet).

5. Olomuotosymbolien puuttuminen tai yksikin väärä olomuotosymboli $-\frac{1}{3}$ p. Väärät kertoimet $-\frac{1}{3}$ p. Kuvaaja 1 p ja perustelu reaktionopeuden määritelmän avulla 1 p. Jos kuvaaja murtoviiva, max 1 p.



b) Reaktion nopeus on suurimmillaan heti alussa. Hetkellistä nopeutta kuvaavan tangentin kulmakerroin k on tuolloin suurimmillaan.

$$k = v_{\text{hetkellinen}} = \frac{dV}{dt}$$



c) Kaasujen yleisestä tilanyhtälöstä $pV = nRT$ ratkaistaan hiilidioksidin ainemäärä

$$n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{1,0125 \text{ bar} \cdot 0,0999 \text{ dm}^3}{0,0831451 \frac{\text{bar} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 294,65 \text{ K}} \quad (1 \text{ p})$$

$$= 4,1287 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Reaktioyhtälön kertoimista $n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CO}_2)$ (1 p)

Tällöin kalsiumkarbonaatin massa

$$m(\text{CaCO}_3) = n \cdot M = 4,1287 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 100,09 \text{ g/mol}$$

$$= 0,41324 \text{ g} \approx 413 \text{ mg} \quad (1 \text{ p})$$

6. Esiintyminen $2 \times \frac{1}{2}$ p ja puhdistusmenetelmät $2 \times \frac{1}{2}$ p. Kupari-ionin elektronirakenne $\frac{2}{3}$ p ja sivuryhmien erityisominaisuudet $\frac{2}{3}$ p. Pääryhmien elektronirakenne $\frac{2}{3}$ p. Selitykset erityisominaisuuksille $1 \frac{1}{3}$ p ja kupariin sovellettuna $\frac{2}{3}$ p.

a) Kuparia esiintyy erityisesti malmeissa. Kupari on näissä sulfideina, oksideina ja karbonaateina. Jonkin verran kuparia esiintyy alkuaineena.

Kuparia valmistetaan sulfidimalmeista pasuttamalla liekkisulatusmenetelmällä (kuuminus, jolloin muodostuu metallioksidia ja vapautuu rikkidioksidia). Elektrolyttisesti kupari saadaan vielä puhtaammaksi.

b) Kupariatomin Cu elektronirakenne $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Hapetusluku tavallisesti +II, jolloin kupari-ionin Cu^{2+} elektronirakenne on $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

Sivuryhmien metallien erityisominaisuuksia: väri, kyky toimia katalyyttinä ja kyky muodostaa komplekseja.

Väri johtuu vajaasti täyttyneestä d-orbitaalista. Kupari-ionissa on osittain täyttynyt d-orbitaali, jossa on yhdeksän elektronia. Tämä kykenee virittelemään helposti. Jopa näkyvän valon energia riittää tähän. Viritystilan purkautuminen havaitaan värinä. Kuparin vesiliuos on sininen.

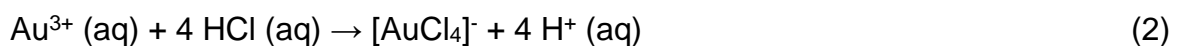
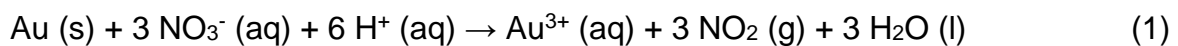
Kompleksinmuodostuskyky perustuu siihen, että ligandien vapaat elektroniparit muodostavat sidoksia metalli-ionien vapaiden d-orbitaalien kanssa. Kupari-ioni voi muodostaa ainakin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - ja $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -kompleksit.

Sivuryhmän metallin kyky toimia katalyyttinä perustuu kykyyn siirtää elektroneja. Sivuryhmän metalleilla on useita eri hapetuslukuja.

Pääryhmien metalleilla on 1, 2 tai 3 ulkoelektronia ja niiden hapetusluku on vastaavasti aina joko +I, +II tai +III. Ionien rakenne vastaa jalokaasujen pysyvää elektronirakennetta. Pääryhmien metalleilla ei ole vajaasti täyttyntä d-orbitaalia.

7. Reaktiot 2 x 1 ½ p. Jos ei olomuotoja tai ne ovat väärin, -2/3 p. Reaktio (1) voidaan käsitellä joko palautuvana tai palautumattomana reaktiona. Jos liuotuskyvyn syyksi on mainittu vain happamuus tai väkevyys, selityksestä 0 p. Pelkästä Le Châtelierin periaatteesta ilman selityksiä 2/3 p.

a) Reaktiot

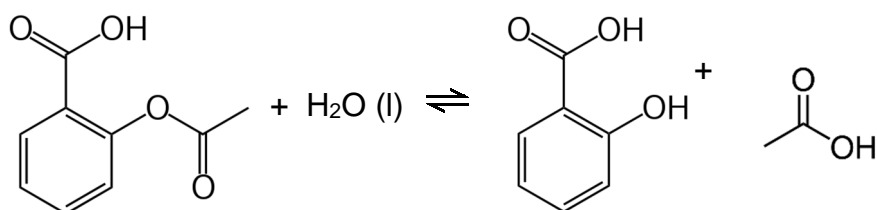


b) Liuotuskyky perustuu kahden hapon yhteisvaikutukseen. Typpihappo kykenee liuottamaan pienen määrän kultaa (reaktio 1). Suolahappo toimii kloridi-ionien lähteenä ja siirtää typpioksidin ja kullan reaktiota tuotteiden puolelle (reaktio 2, Le Châtelierin periaate).

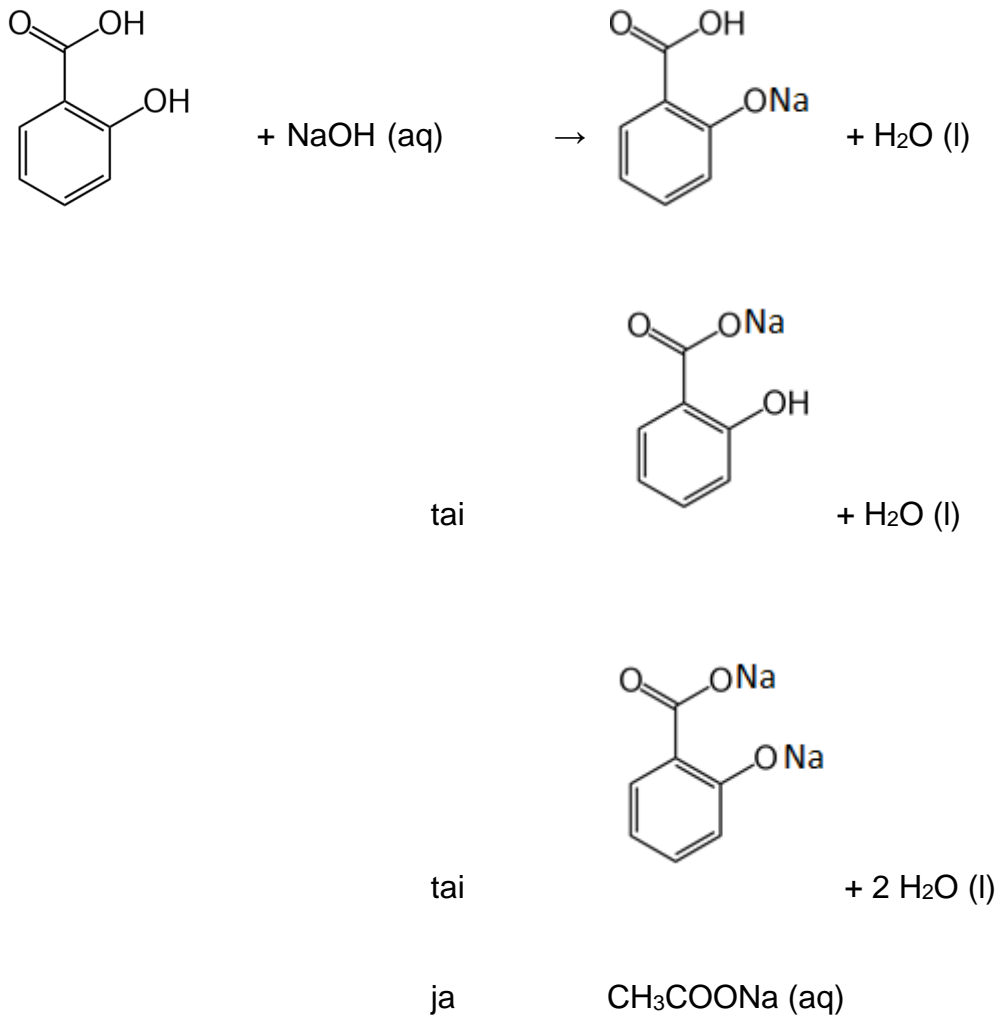
c) Kyseessä on hapettumis-pelkistymisreaktio.

8. Hydrolyysi 1 p ja reaktiot natriumhydroksidin kanssa 2 p. Syyt epätäydelliseen reaktioon 2 x 1 p. Vaikutukset ruoansulatuselimistöön 1 p.

a) Hydrolyysi veden vaikutuksesta emäksisessä liuoksessa



Reaktiot natriumhydroksidin kanssa



- b) Liukeneminen ei ole välttämättä ollut täydellistä ja sekoittaminen riittävän tehokasta. Osa natriumhydroksidista kuluu reaktioihin hajoamistuotteiden kanssa. Lisäksi on huomattava, että salisyylihapon molemmat ryhmät voivat osallistua reaktioon natriumhydroksidin kanssa.

Ainemäärien tarkastelu

Asetyyლისalisyylihapon ainemäärä $n(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = m : M = 0,500 \text{ g} : 180,154 \text{ g/mol} = 0,002775 \text{ mol}$

Natriumhydroksidin ainemäärä $n(\text{NaOH}) = c \cdot V = 0,10 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,0555 \text{ dm}^3 = 0,00555 \text{ mol}$

Vaikka natriumhydroksidin ainemäärä on kaksinkertainen asetyyლისalisyylihapon ainemäärään verrattuna, natriumhydroksidi ei riitä neutraloimaan kaikkia hajoamistuotteita eli salisyylihapon karboksyyliiryhmää ja fenolista hydroksyyliiryhmää sekä hajoamistuotteena syntyvää etikkahappoa. Näiden happamien ryhmien neutraloimiseen tarvittava emäsmäärä on 1,5-kertainen käytössä olevaan määrään verrattuna.

- c) Asetyyლისalisyylihapo ärsyttää vatsan limakalvoja ja ruoansulatuselimistöä muutoinkin. Tämä voi aiheuttaa pientä sisäistä verenvuotoa.

9. Toiminnalliset ryhmät $3 \times \frac{1}{3}$ p. Oikea reaktiokohta oikein merkinnöin 1 p. Laskun oikea aloitus 1 p, merkinnät ja oikeat sijoitukset 1 p, yhtälön ratkaisu 1 p ja ratkaisu 1 p.

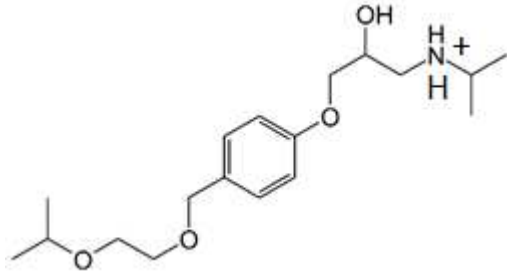
a) Toiminnalliset ryhmät

eetteriryhmä – O –

(alkoholinen sekundaarinen) hydroksyyli-ryhmä –OH

(sekundaarinen) aminoryhmä –NH

b) Aminoryhmän tyypin vapaa elektronipari on ottanut vastaan vetyionin eli protonin.



c) Happomuodon osuus voidaan ratkaista esimerkiksi Henderson–Hasselbalchin yhtälöstä tai muulla tavalla.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pH} - \text{p}K_a$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

Merkitään happomuodon osuutta x :llä, jolloin emäsmuodon osuus on $1-x$. Sijoitetaan $\text{p}K_a = 9,40$ ja $\text{pH} = 7,40$.

$$\frac{1-x}{x} = 10^{7,40-9,40}$$

$$1,01x = 1$$

$$x = 0,99$$

Happomuodossa on täten 99 % bisoprololista.

10. Reaktio ja varausluku 1 p, tilavuus 1 p, massa ja ainemäärä 1 p, aika elektrolyysiyhtälöstä 1 p ja hyötysuhteen soveltaminen 1 p.

a) Dikromaatti-ionissa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ kromin hapetusluku on +VI

Katodilla kromin pelkistyminen: $\text{Cr}^{6+} (\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr} (\text{s})$, $z = 6$

Kromikerroksen tilavuus $V = Ad = 0,27 \text{ m}^2 \cdot 0,00050 \text{ m} = 0,0135 \text{ dm}^3$

Kromin massa $m(\text{Cr}) = \rho V = 7,19 \text{ kg/dm}^3 \cdot 0,0135 \text{ dm}^3 = 0,097065 \text{ kg} = 97,065 \text{ g}$

Kromin ainemäärä $n(\text{Cr}) = m:M = 97,065 \text{ g} : 52,00 \text{ g/mol} = 1,8666 \text{ mol}$

Elektrolyysiyhtälöstä $Q = It = nzF$

$$t = \frac{nzF}{I} = \frac{1,8666 \text{ mol} \cdot 6 \cdot 96485 \text{ As/mol}}{1,5 \text{ A}} = 720410 \text{ s}$$

Koska prosessin hyötysuhde on 95 %, aikaa kuluu $720410 \text{ s} : 0,95 = 758326 \text{ s}$

$= 211 \text{ h} \approx 210 \text{ h}$.

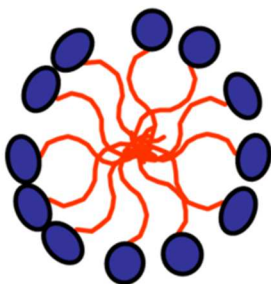
- b) Kromaatti-ionissa CrO_4^{2-} kromin hapetusluku on samoin +VI. Täten $z = 6$ ja päälystämi-
seen kuluva aika on sama kuin dikromaatti-ionin tapauksessa. B-kohdassa oikea ratkaisu
perusteluineen 1 p. Jos perustelu puuttuu, $\frac{1}{3}$ p.

11. + A-kohdassa eri luokat selitettyinä 2 p ja esimerkkejä 1 p. B-kohdassa molekyylin rakennevaatimuk-
set 1 p, miselli 1 p ja pesutapahtuman erittely 1 p. C-kohdassa vähintään kolmea eri asiaa käsitelty
selityksien avulla 3 x 1 p.

a) Luokittelu

- Anioniset tensidit, joissa on negatiivinen varaus (esimerkiksi karboksylaattit ja sulfaatit)
- Kationiset tensidit, joissa on positiivinen varaus (esimerkiksi ammoniakki johdannaiset)
- Ionittomat tensidit, jotka ovat varauksettomia
- Amfoteeriset tensidit, joiden varaus määräytyy liuoksen pH:n mukaan

- b) Pesuvaikutus perustuu erityisesti tensidien kykyyn vähentää veden pintajännitystä ja siihen, että
niissä on hydrofiilinen (vesihakuinen) ja hydrofobinen (vesipakoinen) pää. Hydrofiilinen ja hydro-
fobinen osa pilkkovat likaa ja ympäröivät lian esimerkiksi siten, että hydrofobinen pää suuntautuu
kohti öljytahraa ja hydrofiilinen kohti vettä. Muodostuu miselli. Tämä estää lian kerääntymisen
uudelleen yhteen.



Miselli.

Erilaisilla tensideillä on erilainen kostutuskyky, puhdistusteho, vaahtoamistaipumus ja liukenemi-
nen. Veden pH ja kovuus vaikuttavat eri tensidien toimintaan.

- c) Jotkin tensidit voivat olla suorastaan myrkyllisiä (LD_{50} jopa 0,3 g/kg tai alempi) tai vähintäänkin
haitallisia ihmiselle tai ympäristölle.

Tensidien tulee nykyisin olla biohajoavia, jotta ne eivät kertyisi ympäristöön ja ravintoketjuun. Yhä
suurempi osa tensideistä on valmistettu luonnonaineista eli kasvi- ja eläinrasvoista. Jotkin tensidit

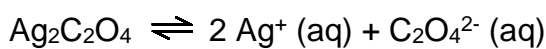
saattavat lisätä muiden ympäristölle haitallisten aineiden diffuusiota ja kertymistä luontoon (esimerkiksi raskasmetallit). Tämä puolestaan saattaa vaarantaa veden kiertokulkua.

Varsinkin pitkäaikainen altistus tensideille voi aiheuttaa ihon kuivumista, mikä puolestaan saattaa aiheuttaa infektoita.

12. + A-kohdassa reaktiot ja liukoisuustulon lausekkeet 1 p, periaate ja hopeaionin määrät 1 p ja oikea johtopäätös 1 p. B-kohdassa periaate 1 p, kloridi-ionin määrä 1 p sekä saostumisen määrä ja johtopäätös 1 p. C-kohdassa kaikkien ionien käsittely perusteluineen yhteensä 2 p ja oikea johtopäätös perusteluineen 1 p.

a) Liukoisuustulojen arvot: $K_L(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/(\text{dm}^3)^2$ ja $K_L(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/(\text{dm}^3)^3$.

Reaktiot:



Lasketaan saostumiseen vaadittava hopeaionikonsentraatio liukoisuustulon lausekkeesta

$$K_L(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-], \text{ josta}$$

$$[\text{Ag}^+] = K_L(\text{AgCl}) : [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/(\text{dm}^3)^2 : 0,0200 \text{ mol/dm}^3 = 9,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_L(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \text{ josta}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_L(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{5,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/(\text{dm}^3)^3}{0,005 \text{ mol/dm}^3}} = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3} = 3,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Kloridi-ioni saostuu ensin, koska sen saostumiseen tarvittava hopeaionikonsentraatio on pienempi.

b) Hopeakromaatti alkaa saostua, kun $[\text{Ag}^+] = 3,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Tällöin

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_L(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/(\text{dm}^3)^2}{3,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3} = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

Saostumatta on tällöin $5,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$

Prosentteina $5,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 : 0,0200 \text{ mol/dm}^3 = 0,02700 \%$

Saostuneena on siis $100 \% - 0,02700 \% = 99,97 \%$.

Tässä tapauksessa saostumista ei saada tehtyä kvantitatiivisesti.

c) Liuksessa on alun perin kloridi-ioneja ja oksalaatti-ioneja. Kloridi-ionilla ei ole happoemäsluonnetta ($K_a(\text{Cl}^-)$ ja $K_b(\text{Cl}^-) < K_a(\text{H}_2\text{O}) = K_b(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/dm}^3$), mutta oksalaatti-ioni toimii heikkona emäksenä ($K_b(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$).

Liuokseen lisättävillä hopea- ja nitraatti-ioneilla ei ole happo-emäsluonnetta, joten niiden lisäyksellä ei ole vaikutusta. Koska liuoksen tilavuus on käytännössä muuttumaton, ei pH muutu hopea- ja nitraatti-ionilisäyksen takia.

Oksalaatti-ionin saostuminen kalsiumoksaalattina vähentää heikon emäksen määrää liuoksessa. Täten liuos muuttuu saostumisprosessin aikana happamammaksi.

Laskettu pH-arvo saattaa erota mitatusta pH-arvosta mm. sen takia, että käytetyn mittarin tarkkuus ei riitä havaitsemaan pientä muutosta. Mittarissa saattaa olla muitakin muutoksia, jotka vaikuttavat mittaustulokseen (esim. kalibroinnin puute). Liuokseen on myös saattanut liuetta hiilidioksidia ilmasta, mikä vaikuttaa liuoksen pH-arvoon.