

FI – Kemia, preliminäärikoe kevät 2021

Koe koostuu 11 tehtävästä, joista vastataan seitsemään. Tehtävät on jaettu kolmeen osaan. Osassa I on yksi kaikille pakollinen 20 pisteen tehtävä. Osassa II on seitsemän 15 pisteen tehtävää, joista vastataan neljään. Osassa III on kolme 20 pisteen tehtävää, joista vastataan kahteen. Kokeen maksimipistemäärä on 120. Kaikki annetut vastaukset tulee perustella, jos perusteleminen on vastausteknisesti mahdollista. Voit tuottaa vastausten tueksi piirroksia, kaavioita tai taulukoita ja liittää niistä kuvakaappauksen mihin tahansa tekstivastaukseen.

Älä jätä mitään merkintöjä sellaisen tehtävän vastaukselle varattuun tilaan, jota et halua jättää arvosteltavaksi.

Sisällys

Osa 1: 20 pisteen tehtävä.

Vastaa tehtävään 1.

- | | |
|--|-------|
| 1. Monivalintatehtäviä kemian eri osa-alueilta | 20 p. |
|--|-------|

Osa 2: 15 pisteen tehtävät.

Vastaa neljään tehtävään.

- | | |
|---|----------------|
| 2. Kuparin puhdistus elektrolyttisesti | 15 p. |
| 3. Fosforipentakloridin tasapainoreaktio | 15 p. |
| 4. Case Littoistenjärvi – ionien reaktioita | 15 p. |
| 5. Sariini | 15 p. |
| 6. Ammoniumnitraatti | 15 p. |
| 7. Taksoli | Aineisto 15 p. |
| 8. Sidokset salaattikastikkeessa | 15 p. |


Osa 3: 20 pisteen tehtävät.

Vastaa kahteen tehtävään.

- | | |
|--|----------------|
| 9. Meriveden happamoituminen | 20 p. |
| 10. Heikon hapon tunnistaminen | Aineisto 20 p. |
| 11. Rautapitoisuuden määrittäminen jätevedestä | Aineisto 20 p. |

Koe yhteensä **120 p.**

Osa 1: 20 pisteen tehtävä.

 Vastaa tehtävään 1.

1. Monivalintatehtäviä kemian eri osa-alueilta 20 p.

Valitse jokaisessa kohdassa 1.1.–1.10. parhaiten sopiva vaihtoehto. Oikea vastaus 2 p., väärä vastaus 0 p., ei vastausta 0 p..

1.1. Mikä seuraavista reaktioista ei ole mahdollinen? 2 p.

- Kupari hapettuu rautasulfaattiliuoksessa
- Hopeaa pelkistyy hopeanitraattiliuoksesta kuparin pinnalle
- Sinkkirae hapettuu hopeanitraattiliuoksessa
- Kuparisulfaattiliuoksesta pelkistyy kuparia rautanaulan pinnalle

1.2. Laita seuraavat ionit ja atomit suuruusjärjestykseen pienimmästä suurimpaan:

Na, Fe²⁺, Cu²⁺, Br⁻, Kr 2 p.

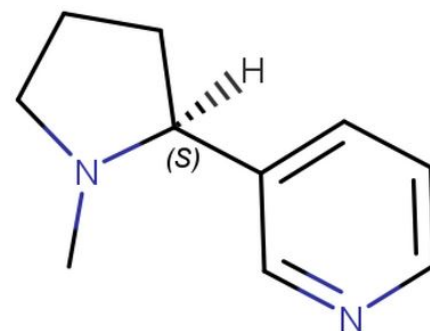
- Br⁻, Na, Kr, Fe²⁺, Cu²⁺
- Kr, Na, Br⁻, Cu²⁺, Fe²⁺
- Cu²⁺, Kr, Fe²⁺, Br⁻, Na
- Cu²⁺, Fe²⁺, Kr, Na, Br⁻

1.3. Elektrolyysissä vedestä pelkistyy yhdellä elektrodilla vetykaasua. Mikä näistä normaalipotentialitaulukosta löytyvistä reaktioista liittyy veden elektrolyysin toisella elektrodilla tapahtuvaan reaktioon? 2 p.

- H₂O (l) + 2 e⁻ → 2 OH⁻ (aq) + H₂ (g)
- O₂ (g) + 4 H⁺ (aq) + 4 e⁻ → H₂O (l)
- O₂ (g) + H₂O (l) + 4 e⁻ → 4 OH⁻ (aq)
- O₂ (g) + 2 H⁺ (aq) + 2 e⁻ → H₂O₂ (l)

1.4. Päättele nikotiinin rakenteesta (vieressä rakennekaava) sen protolyyttiluonne. 2 p.

- diproottinen happo
- neutraali
- emäs
- happo



1.5. Reaktioille voidaan määrittää entalpiamuutos ja entropianmuutos. Mikä seuraavista tilanteista johtaa aina spontaaniin reaktioon? 2 p.

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	A	B
$\Delta S < 0$	C	D

B

C

A

D

1.6. Moni alkuaineiden ominaisuuksista noudattaa kaavaa, jonka mukaan se joko vähenee tai kasvaa mentäessä jaksollisen järjestelmän vasemmasta alakulmasta oikeaan yläkulmaan (joskus kyllä jättäen jalokaasut huomiotta). Mikä seuraavista ominaisuuksista tai käsitteistä ei noudata tässä mainittua kaavaa? **2 p.**

elektronegatiivisuus

metallisuus

järjestysluku

atomisäde

1.7. Hydratoituminen tarkoittaa **2 p.**

- kideveden muodostumista.
- vedyn liittymistä orgaanisen molekyylin kaksoissidokseen.
- veden haihtumista.
- suolojen liukenemista veteen, jossa ionisidokset katkeavat ja tilalle syntyy ionien ja poolisten vesimolekyylien välisiä ioni-dipolisidoksia.

1.8. Millä seuraavista aineista on korkein kiehumispiste? **2 p.**

etaani

etikkahappo

etanoli

etanaali

1.9. Kahden suolahappomolekyylin välisistä voimista vallitsevin on **2 p.**

dispersiovoima.

ioni-dipolisidos.

vetysidos.

dipoli-dipolisidos.

1.10. Metyylipropanaatin hydrolysoituessa muodostuu **2 p.**


metaania ja propaania.

metyylipropanaalia.

metanolia ja
propanihappoa.

propanolia ja
metaanihappoa.

Osa 2: 15 pisteen tehtävät.

 Vastaa neljään tehtävään.

2. Kuparin puhdistus elektrolyttisesti 15 p.

Kuparissa on epäpuhtautena rautaa, sinkkiä, hopeaa ja kultaa.

Kuusi tuntia kestäneessä elektrolyysissä käytettiin 100 A virtaa.

2.1. Piirrä/selosta, millaista laitteistoa elektrolyysissä käytetään. Muista nimetä laitteiston osat. **5 p.**

2.2. Mitä elektrolyysissä tapahtui epäpuhdasta kuparia sisältäneelle elektrodille? Entä toiselle elektrodille? Esitä myös reaktioyhtälöt. 5 p.

2.3. Kuinka monta grammaa saatiin puhdasta kuparia? 5 p.

3. Fosforipentakloridin tasapainoreaktio 15 p.

Reaktion $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ tasapainovakio on 97 mol/dm^3 lämpötilassa 613 K.

3.1. 0,50 litran tilavuuksiseen reaktioastiaan suljettiin PCl_5 -kaasua 6,0 mol. Selvitä kunkin komponentin ainemäärä tasapainotilassa. 5 p.

3.2. Reaktioseoksen koostumus selvitettiin eräänä ajanhetkenä ja saatiin seuraavat tulokset:

- $n(\text{PCl}_5) = 2,0 \text{ mol}$
- $n(\text{PCl}_3) = 2,4 \text{ mol}$
- $n(\text{Cl}_2) = 2,4 \text{ mol}$

Onko reaktio tasapainossa? Perustele. 4 p.

3.3. Mihin suuntaan tasapainonsa saavuttanut reaktio etenee, jos tasapainoseokseen lisätään kloorikaasua? Perustele. 3 p.

3.4. Mihin suuntaan tasapainonsa saavuttanut reaktio etenee, jos tasapainoseokseen lisätään katalyytti? Perustele. 3 p.

4. Case Littoistenjärvi – ionien reaktioita 15 p.

Vuonna 2017 Kaarinan Littoistenjärven puhdistukseen käytettiin polyalumiinikloridia ($Al_n Cl_{3n-m} (OH)_m$). Yhdisteen toiminta perustuu siihen, että se hajoaa veteen liuetessaan alumiini- ja kloridi-ioneiksi, joista alumiini-ionit kykenevät sitomaan veden fosfaatti-ioneja ja muodostamaan saostumaa koossa pitävän alumiinihydroksidigeelin. Tämä geelitynnyt sakka painuu järven pohjasedimentin päälle sitoen edelleen sedimentistä luontaisesti vapautuvaa fosfaattia.

4.1. Oletetaan, että Littoistenjärven puhdistukseen käytetty polyalumiinikloridi oli rakenteeltaan $Al_3 Cl_6 (OH)_3$ ja että fosfaatti esiintyy ionimuodossaan. Kirjoita tämän polyalumiinikloridin liukenemisen reaktio ja näiden edellisessä reaktiossa liuenneiden ionien reaktioyhtälö rehevöityneessä vedessä, joka sisältää runsaasti fosfaatti-iona, PO_4^{3-} . 3 p.

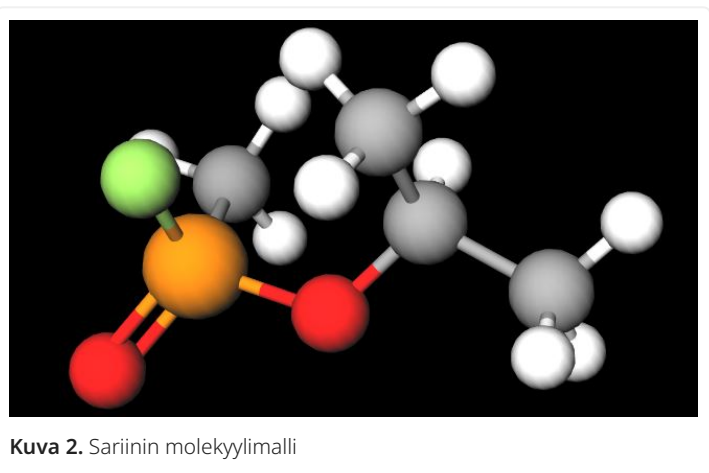
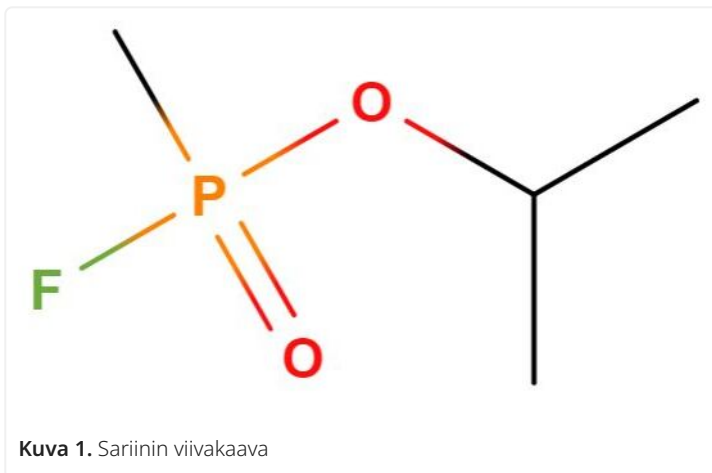
4.2. Littoistenjärveen laskettiin tätä kemikaalia yhteensä 200 tonnia veden kirkastamiseksi. Optimaalisissa olosuhteissa (veden lämpötila, pH ja vähäiset sivureaktiot) tämän reaktion saanto on 79,5 %. Paljonko fosfaattia pitäisi tällöin olla poistunut järvedestä? 5 p.

4.3. Todellisuudessa pH-alueella 4,6–9,8 suurin osa fosfaatista on muodossa $H_2PO_4^-$ ja HPO_4^{2-} . Kirjoita reaktioyhtälöt näille ioneille alumiini-ionien kanssa. Mikä vaikutus tällä on järviveteen? 3 p.

4.4. Mitä ongelmia tällainen kemiallinen käsittely voi kuitenkin aikaansaada vesistössä ja mitä on huomioitava käsittelyä suoritettaessa? 4 p.

5. Sariini 15 p.

Venäläinen oppositiojohtaja Aleksei Navalnyi myrkytettiin syksyllä 2020 Novitsok-hermomyrkyllä. Novitsok on eräs organofosfaattiyhdisteisiin kuuluvista hermomyrkyistä. Toinen tunnettu organofosfaattiyhdisteinä hermomyrky on sariini (kuvat 1 ja 2), jonka keskimääräinen LD₅₀-arvo on 39 µg/kg.



5.1. Minkälaisella reaktiolla sariinimolekyylä voidaan valmistaa kahdesta lähtöaineesta? Esitä jokin mahdollinen reaktioyhtälö. 4 p.

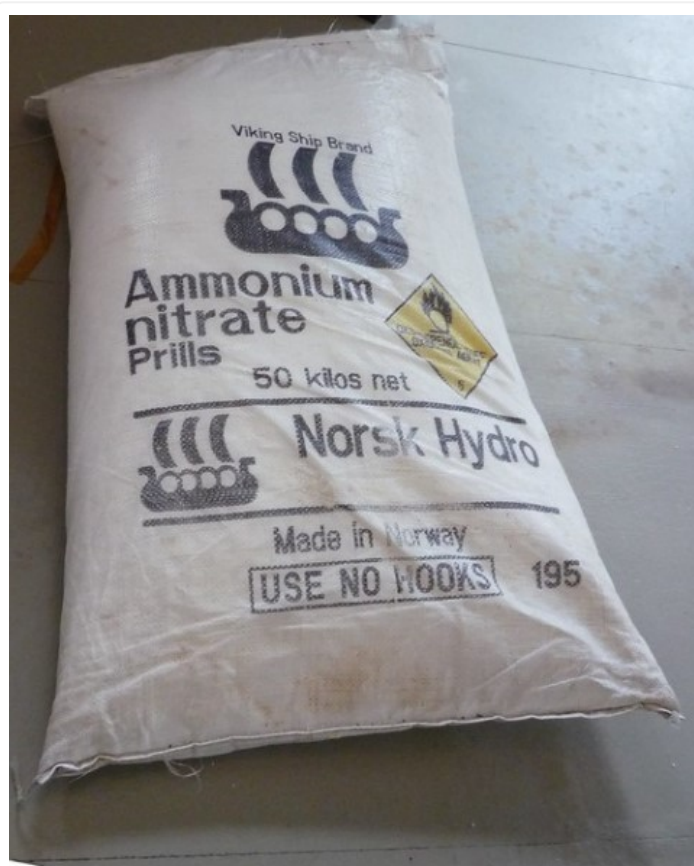
5.2. Mihin hermomyrkyjen toiminta perustuu? 3 p.

5.3. Mitä LD₅₀-arvo tarkoittaa? 3 p.

5.4. Sariinikaasua on päässyt liukenemaan onnettomuuden yhteydessä juomaveteen niin, että sariinin konsentraatio vedessä on $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Jos 80 kg painava ihminen juo tätä lasillisen (2 dl), ylittyykö LD₅₀-arvo? 5 p.

6. Ammoniumnitraatti 15 p.

Ammoniumnitraatti on tavanomainen teollisuuskemikaali, jota käytetään esimerkiksi lannoitteena ja kaivosräjähdeiden ainesosana. Sellaisenaan ammoniumnitraatti ei ole erityisen haihtuvaa tai vaarallista, mutta tietyissä olosuhteissa siitä voi tulla tappavaa. Pienikin määrä orgaanista ainetta ja lämpötilan kohoaminen saa aikaiseksi itseään ruokkivan palamisreaktion, josta seuraa räjähdys. 4.8.2020 Beirutin pääkaupungissa Libanonissa tapahtui satama-alueella ammoniumnitraattivaraston räjähdys, joissa menehtyi yli 150 ihmistä ja ainakin 5000 loukkaantui. Suomessa Oulussa on 1960-luvulla tapahtunut salpietarivaraston räjähdys, jossa menehtyi 10 ihmistä.



Ammoniumnitraatti varastoituna kuljetusta varten

Ammoniumnitraatti hajoaa kuumennettaessa eri tavoin riippuen kuumennuslämpötilasta.

1. Kuumennettaessa 180 °C:een saadaan ammoniakkia ja typpihappoa.
2. Kuumennettaessa 250 °C:een saadaan ilokaasua (eli dityppioksidia) ja vettä.
3. Nopea kuumentaminen yli 280 °C:n lämpötilaan synnyttää typpeä, happea ja vettä.

6.1. Laadi reaktioyhtälöt edellä mainituille kolmelle hajoamisreaktiolle. 6 p.

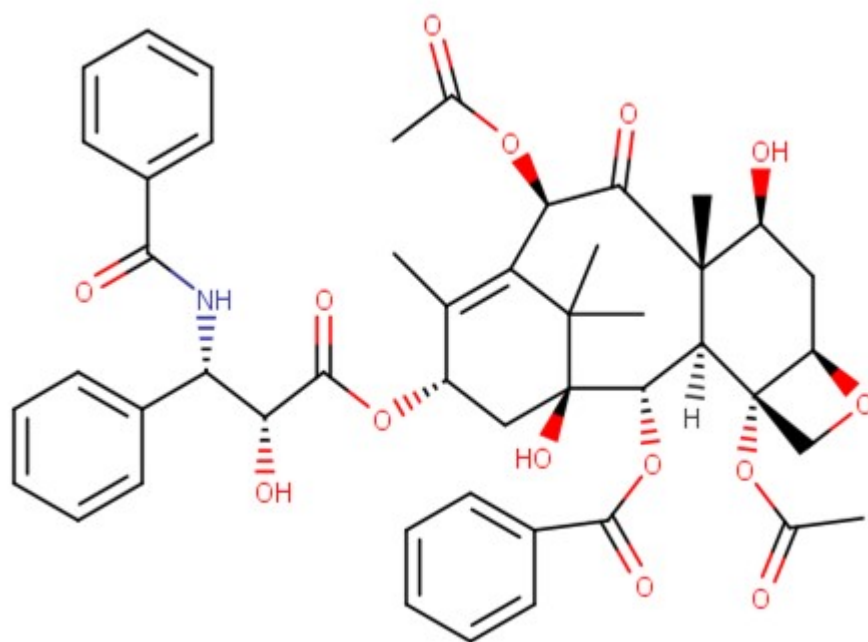
6.2. Laske ammoniumnitraatin hajoamisentalpiat kahdelle viimeiselle reaktiolle, kun tiedetään $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 242 \text{ kJ/mol}$ ja $\Delta H_f(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})) = -366 \text{ kJ/mol}$. 6 p.

6.3. Vertaa saamiasi ammoniumnitraatin hajoamisentalpioita. Miksi ne ovat merkittävästi eri suuruisia? Vaikuttaako se aineen vaarallisuuteen? 3 p.

7. Taksoli 15 p.

Aineisto

7.A Tiedosto: Taksolin rakennemalli



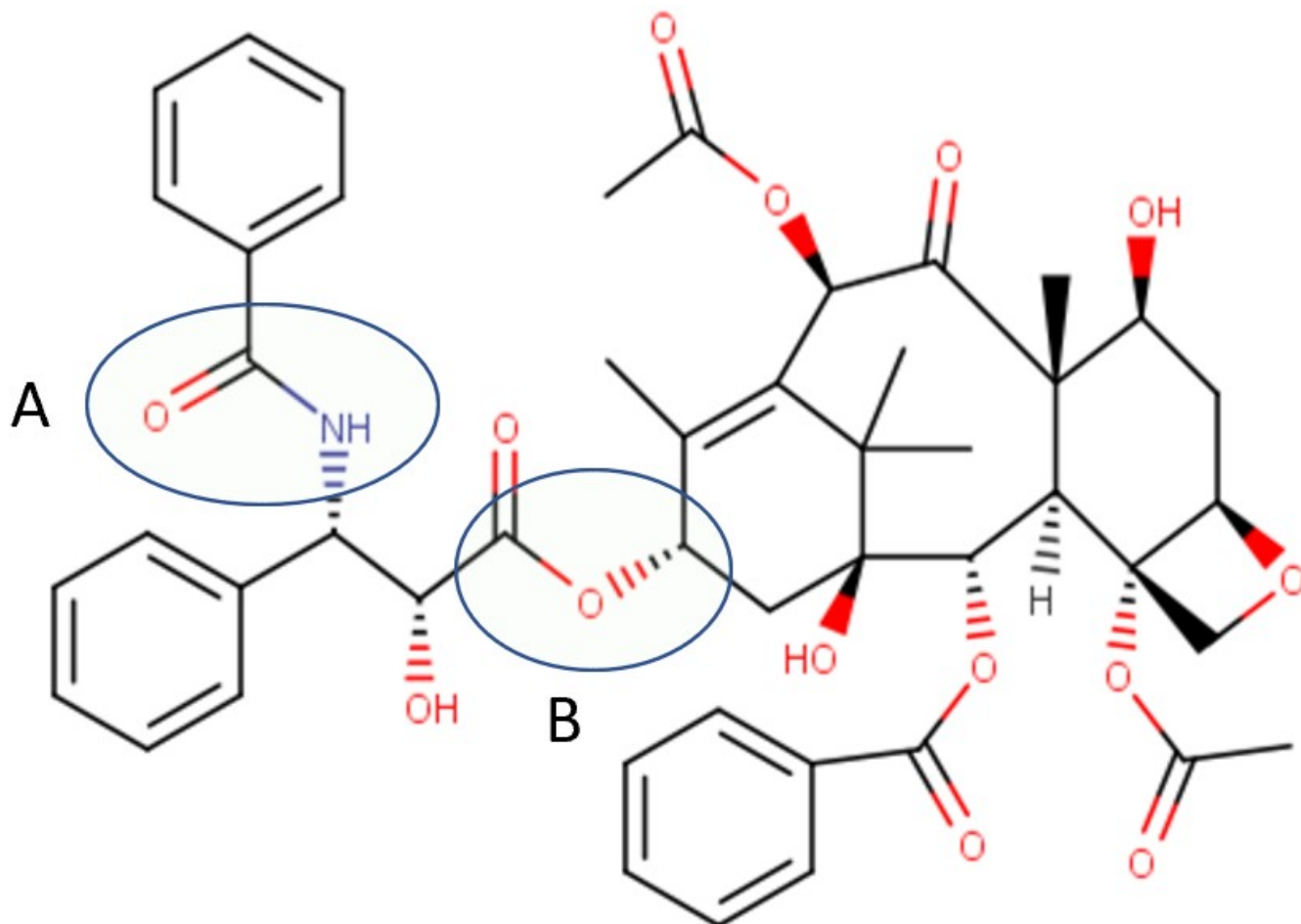
Taksoli (aineisto 7.A) on harvinainen, mutta erittäin tehokas syöpälääke, joka uutetaan *Taxus*-marjakuusen kaarnasta. Taksoli on monimutkainen molekyyli, jonka synteettinen valmistaminen on hankalaa.

7.1. Montako asymmetristä hiiltä Taksoli-molekyylissä on? 2 p.

7.2. Mitä erilaisia funktionaalisia ryhmiä Taksoli-molekyylissä on? 3 p.

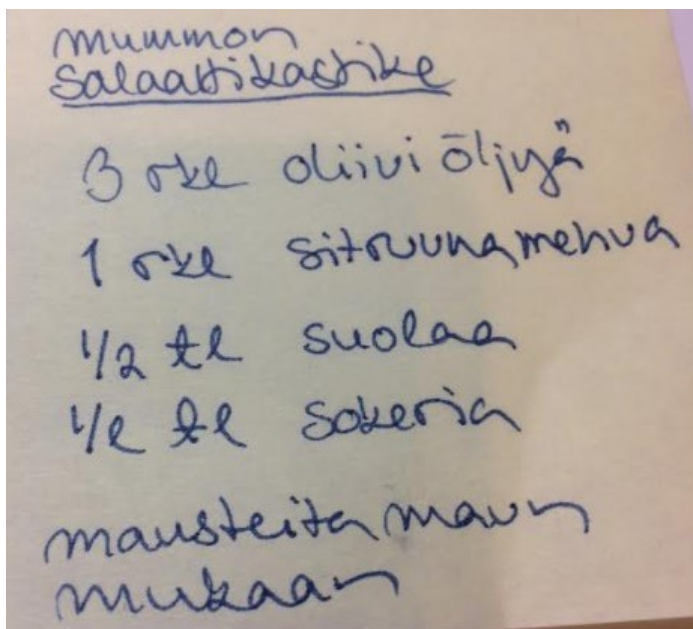
7.3. Taksolin synteesiä on kehitelty usean tutkimusryhmän toimesta. Miksi molekyylin synteesi on niin vaikea (ei pelkästään molekyylin koon vuoksi)? 5 p.

Taksolin synteesiä voidaan hahmottaa tunnistamalla molekyylistä selkeitä kohtia, jossa se voidaan jakaa kahteen lähtöaineeseen. Kohdassa A näkyy erään reaktion tuote, samoin rakenteesta voidaan tunnistaa ja synteesissä olettaa olevan vaihe, jossa syntyy kohdan B mukainen "liitos" kahden jo monimutkaisen molekyylin välille.



7.4. Mistä reaktiosta on kyse? Piirrä kuvasta katsoen vasemman puoleinen (jossa on kohdan A mukainen liitos tehty) lähtöainemolekyylä. Reaktion nimeämisestä oikein saa 2 pistettä. 5 p.

8. Sidokset salaattikastikkeessa 15 p.



8.1. Millaisia kemiallisia sidoksia reseptissä mainituissa aineissa on? 8 p.

8.2. Kun aineet yhdistetään salaattikastikkeeksi, mitkä niistä liukenevat toisiinsa? 2 p.

8.3. Selitä kemiallisesti, miksi (tai miksi ei) liukenemistä tapahtuu. (Selosta katkeavia ja syntyviä sidoksia.) 5 p.

Osa 3: 20 pisteen tehtävät.

 Vastaa kahteen tehtävään.

9. Meriveden happamoituminen 20 p.

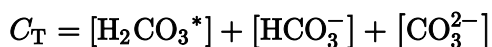
Meriveden happamoituminen on ilmiö, joka on kytköksissä ilmastonmuutokseen ja yhdistettävissä teollistumisen ajan alkuun. Merivesissä on kuitenkin puskurisysteemi, joka perustuu hiilihapon protolyysireaktioon, mutta tämän kyky vastustaa pH-muutoksia on rajallinen.

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 kalsiumkuoristen 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 liuennut epäorgaaninen hiili (DIC, engl. dissolved inorganic carbon), jota merkitään tavallisesti symbolilla C_T . Tällöin



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

Hiilihapon protolyysireaktioiden 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:

$$\alpha_0 (\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$\alpha_1 (\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}^+] K_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$\alpha_2 (\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

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

Opiskelijat saivat opettajalta 20,0 ml:n näytteen tuntematonta heikkoa happoa dekantterilasissa 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-indikaattoriliuoksia
- eri kokoisia mittalaseja, mittapulloja ja mittapipettejä
- eri kokoisia täyspipettejä ja byrettejä
- pumpetti

- erikokoisia dekanterilaseja
- statiiveja, erilaisia kouria ja puristimia
- ynnä muuta laboratorioissa 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

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 säädellään 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 ammoniumasettaattia 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. Kalibrointiliuokset 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.

Lähteet

1.4 Lähde: MFKA.

5 Lähde: MFKA.

5 Lähde: MFKA.

6 Lähde: MGS piller. CC-BY-SA 2.0.

- 7 Lähde: MFKA.
- 7 Lähde: MFKA.
- 8 Lähde: MFKA.
- 8 Lähde: MFKA.

Tarkista, että vastasit ohjeiden mukaiseen määrään tehtäviä. Älä jätä mitään merkintöjä sellaisen tehtävän vastaukselle varattuun tilaan, jota et halua jättää arvoiteltavaksi.