

Tasapaino- ja puskurilaskuja

syksy 2014

<p>9.</p>	<p>Puskuriliuos valmistetaan sekoittamalla ammoniumkloridi- ja ammoniakkiliuoksia.</p> <p>Ammoniumkloridin vesiliuoksessa on voimassa happo-emästasapaino</p> $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ <p>$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$ mol/l.</p> <p>Ammoniumioni on hyvin heikko happo, ja sen protolysoituessa muodostuvan ammoniakkin määrä on merkityksetön liuokseen lisätyn ammoniakkin rinnalla. Muodostuvassa puskuriliuoksessa tasapainokonsentraatiot voidaan tällöin korvata lähtökonsentraatioilla: $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0$ ja $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_0$.</p> <p>Kun yhdistetään V_a ml 0,10 M ammoniumkloridia ja V_b ml 0,10 M ammoniakkia saadaan</p> $[\text{NH}_4^+] = V_a \cdot 0,10 \text{ M} / (V_a + V_b) \text{ ja } [\text{NH}_3] = V_b \cdot 0,10 \text{ M} / (V_a + V_b)$ <p>Kun pH = 9,00, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-9}$ mol/l.</p>	<p>1 p.</p> <p>1 p.</p> <p>½ p.</p>
	<p>Happovakion yhtälöstä</p> $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ <p>saadaan $[\text{NH}_4^+] = 1,79 \cdot [\text{NH}_3]$.</p> $V_a = 1,79 \cdot V_b$ <p>Kun puskuriliuosta valmistettiin 50 ml, $V_a + V_b = 50$ ml. $V_a = 32$ ml ja $V_b = 18$ ml</p>	<p>¾ p.</p> <p>1 p.</p> <p>1 p.</p>
	<p><i>Sama tulos saadaan vaihtoehtoisesti lähtemällä ammoniakkin happo-emästasapainosta</i></p> $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ <p><i>ja käyttämällä laskuissa ammoniakkin emäsvakion arvoa $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l.</i></p> <p><i>Lasku voidaan tehdä myös käyttämällä Henderson-Hasselbalchin yhtälöä:</i></p> $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{emäs}]}{[\text{happo}]}$	
	<p>Puskuriliuos valmistetaan mittaamalla byretillä 32 ml ammoniumkloridia ja 18 ml ammoniakkia ja yhdistämällä liuokset. Myös mittalasi, täyspipetti tai mittapipetti hyväksytään.</p> <p><i>Vastaus hyväksytään myös, jos ammoniumkloridi- ja ammoniakkiliuoksen suhde on laskettu oikein ja liuos on laimennettu vedellä tilavuuteen 50 ml.</i></p>	<p>1 p.</p>

12.a)	Tutkimus 1: Metalli-ionien yhteiskonsentraatio Tutkimus 2: Kloridi-ionin konsentraatio Tutkimus 3: Ca ²⁺ - ja Mg ²⁺ -ionien yhteiskonsentraatio Tutkimus 4: Kalsiumionin konsentraatio	$\frac{2}{3}$ p. $\frac{1}{3}$ p. $\frac{2}{3}$ p. $\frac{1}{3}$ p.
12.b)	$5 (\text{COOH})_2(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ Reaktioyhtälön ionit ja yhdisteet ovat oikein. Vastauksessa varaustasapaino ja kertoimet ovat oikein. <i>Myös vetyioni tai oksalaatti-ioni hyväksytään reaktioyhtälössä. Olomuotoja ei tässä tehtävässä edellytetä. - myös rikkihappo hyväksytään reaktioyhtälössä</i>	 1 p. 1 p.

12. c)	<p>Tutkimus 1:</p> <p>Kationinvaihtimessa metalli-ionit vaihtuvat H⁺-ioneiksi</p> $n(\text{H}^+) = n(\text{Na}^+) + 2 \cdot n(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot n(\text{Mg}^{2+})$ $n(\text{H}^+) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) = 0,500 \text{ mol/l} \cdot 11,76 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ <p>Metalli-ionien yhteiskonsentraatio</p> $c(\text{Na}^+) + 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot c(\text{Mg}^{2+}) = 0,588 \text{ mol/l}$	1 p.
	<p>Tutkimus 2:</p> <p>Happamassa liuoksessa saostuu vain AgCl:</p> $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}).$ <p>Laimennetussa liuoksessa (1:10)</p> $n(\text{Cl}^-) = V(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ag}^+) = 0,086 \text{ mol/l} \cdot 6,21 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,53406 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ <p>Merivedessä: $c(\text{Cl}^-) \approx \mathbf{0,53 \text{ mol/l}}$.</p>	2/3 p.
	<p>Tutkimus 3:</p> $\text{EDTA}^{4-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2+}(\text{aq})$ $\text{EDTA}^{4-}(\text{aq}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2+}(\text{aq})$ $n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 12,60 \cdot 10^{-3} \text{ l} = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) = 0,063 \text{ mol/l}$	2/3 p.
	<p>Tutkimus 4:</p> <p>Oksalaatti saostaa Ca²⁺-ionit reaktioyhtälön</p> $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + (\text{COO}^-)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2(\text{s}) \text{ mukaisesti.}$ <p>Titrauksessa</p> $5 (\text{COOH})_2(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow$ $2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{COO}^-)_2 = \frac{5}{2} \cdot n(\text{MnO}_4^-)$ $100 \text{ ml näytteessä } n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{5}{2} \cdot 0,020 \cdot 24,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ <p>Merivedessä: $c(\text{Ca}^{2+}) = \mathbf{0,012 \text{ mol/l}}$.</p>	2/3 p.
	$c(\text{Mg}^{2+}) = [c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})] - c(\text{Ca}^{2+}) =$ $0,063 \text{ mol/l} - 0,012 \text{ mol/l} = 0,051 \text{ mol/l}$ <p>Merivedessä: $c(\text{Mg}^{2+}) = \mathbf{0,051 \text{ mol/l}}$.</p>	1/3 p.
	$c(\text{Na}^+) = [c(\text{Na}^+) + 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot c(\text{Mg}^{2+})] - 2 \cdot [c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})] =$ $0,588 \text{ mol/l} - 2 \cdot 0,063 \text{ mol/l} = 0,462 \text{ mol/l}$ <p>Merivedessä: $c(\text{Na}^+) = \mathbf{0,462 \text{ mol/l}}$.</p>	2/3 p.
	<p>Lasketaan SO₄²⁻ konsentraatio, kun tiedetään metalli- ja kloridi-ionien konsentraatiot.</p> <p>Varausneutraalisuus:</p> $c(\text{Na}^+) + 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{Cl}^-) + 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ $0,588 \text{ mol/l} = c(\text{Cl}^-) + 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ $2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = (0,588 - 0,534) \text{ mol/l} = 0,054 \text{ mol/l}$ $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,027 \text{ mol/l.}$ <p>Merivedessä: $c(\text{SO}_4^{2-}) = \mathbf{0,027 \text{ mol/l}}$.</p>	2/3 p. 1/3 p.
	<p>Vastauksen periaate on oikein, mutta kertoimet virheellisiä: enintään 3 p. Vastaukset hyväksytään kahden tai kolmen numeron tarkkuudella.</p>	

7. $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ 1 p

Laskettu tasapainokonsentraatiot yhdessä kokeessa ottaen huomioon reaktioyhtälön kertoimet. 1 p

Koe	$\text{N}_2(\text{g})$ +	$3 \text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NH}_3(\text{g})$
Tasapainotila 1 (M)	$1,00 - x = 0,9215$	$1,00 - 3x = 0,7645$		$2x = 0,157$
Tasapainotila 2 (M)	$x = 0,3985$	$3x = 1,1955$		$1,00 - 2x = 0,203$
Tasapainotila 3 (M)	$2,00 + x = 2,59$	$1,00 + 3x = 2,77$		$3,00 - 2x = 1,820$

Laskettu tasapainovakion arvo yhdessä kokeessa, esimerkiksi kokeessa 1:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{(0,157\text{M})^2}{0,9215\text{M} \cdot (0,7645\text{M})^3} = 5,986 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \approx 5,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \quad 1 \text{ p}$$

Laskettu tasapainovakiot vastaavasti muissa kokeissa. 2 p

Koe	$K_n (\text{M}^{-2})$
2	$6,05 \cdot 10^{-2}$
3	$6,02 \cdot 10^{-2}$

jolloin tasapainovakioiden keskiarvoksi saadaan $6,02 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2}$ ($6,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2}$) 1 p

- tasapainovakion yksikkö puuttuu tai on väärin, - 2/3 p.
- jos yksi tasapainovakion arvo on selvästi muista poikkeava ja tulos hylkäämättä keskiarvolaskussa, enintään 4 p.

- +11. a) $\text{H}_2\text{PHO}_3(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\text{HPO}_3^-(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{PHO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 tai
 $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\text{H}_2\text{PO}_3^-(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 1 p
- jompikumpi reaktioyhtälö oikein, 2/3 p.
 - olomuodot puuttuvat tai väärin, -1/3 p.
- b) A-kohdassa fosforihapoke on pääasiassa muodossa HPO_3^- (tai H_2PO_3^-) 1 p
 B-kohdassa fosforihapoke on pääasiassa muodossa PHO_3^{2-} (tai HPO_3^{2-}) 1 p
- c) Laskettu neutralointireaktion perusteella fosforihapokkeen massa näytteessä.
 $n(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l} \cdot 10,0 \text{ ml} = 2,50 \text{ mmol}$ 2/3 p
 $n(\text{H}_2\text{PHO}_3) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH}) = 1,25 \text{ mmol}$ 2/3 p
 $m(\text{H}_2\text{PHO}_3) = n(\text{H}_2\text{PHO}_3) \cdot M(\text{H}_2\text{PHO}_3) = 102,5 \text{ mg} \approx \mathbf{100 \text{ mg (103 mg)}}$ 2/3 p

Hyväksytään kummasta tahansa ekvivalenttikohdasta laskettuna.

- jos löydetty vain ekvivalenttikohta, 1/3 p.
 - jos ekvivalenttikohta luettu väärin, 0 p.
- d) Jälkimmäinen ekvivalenttikohta on tarkempi. 1 p
 pH:n muutos on siinä suurempi (helpommin havaittavissa) 2/3 p
 Fosforihapokkeen neutraloimiseen tarvitaan kaksinkertainen määrä emäsluosta. Tällöin NaOH-lisäyksen epätarkkuuden vaikutus hapon ainemäärää laskettaessa puolittuu. 1/3 p

- e) Fosforihapokkeen toisen happovakion arvo voidaan arvioida titrauskäyrän toiselta puskurialueelta. Happovakio saadaan puskurialueen puolivälistä, jolloin $[\text{HPO}_3^-] = [\text{PHO}_3^{2-}]$.
 Titrauskäyrältä voidaan lukea $\text{pH} \approx 6,7 \pm 0,1$. 1 p

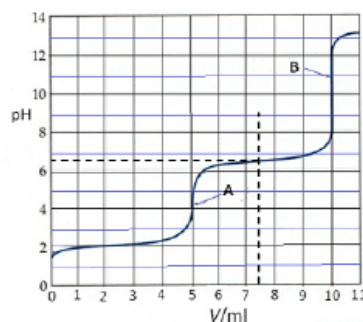
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PHO}_3^{2-}]}{[\text{HPO}_3^-]}$$

$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \leq K_{a2} \leq 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$K_{a2} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \text{ tai } 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- tarkkuus enemmän kuin yksi numero, -1/3 p.
- laskettu pH = 6,5 mukaan, -1/3 p.



1 p

Toisen happovakion arvo voidaan myös määrittää laskemalla tilavuuden ja pH-arvon perusteella toisella puskurialueella.

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PHO}_3^{2-}]}{[\text{HPO}_3^-]} \approx \frac{10^{-\text{pH}} \cdot 0,25 \text{ mol/l} \cdot (V(\text{NaOH}) - 5,0 \text{ ml})}{0,00125 \text{ mol} - 0,25 \text{ mol/l} \cdot (V(\text{NaOH}) - 5,0 \text{ ml})}$$

6. a) Akvaarioveeten lisättävässä 25,0 -prosenttisessa ammoniakkiliuoksessa ammoniakkin massa on litraa kohti $0,250 \cdot 909 \text{ g/l} = 227,25 \text{ g/l}$ 2/3p

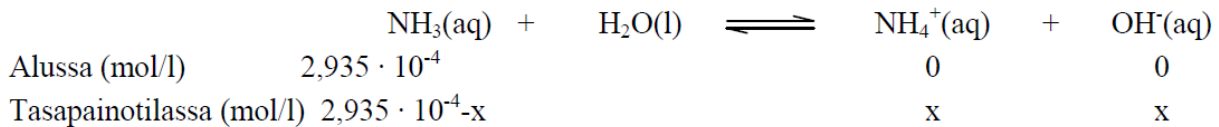
Akvaarioveeten haluttu pitoisuus = 5,0 mg/l, joten akvaarioon tarvitaan $5,0 \text{ mg/l} \cdot 240 \text{ l} = 1,2 \text{ g}$ ammoniakkia. 2/3p

Lisättävän 25,0-prosenttisen ammoniakkiliuoksen tilavuus $V = \frac{1,2 \text{ g}}{227,25 \text{ g/l}} \approx 5,3 \text{ ml}$ 2/3p

- b) Akvaarioveden ammoniakkikonsentraatio on

$$c(\text{NH}_3) = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{5,0 \text{ mg}}{17,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,0 \text{ l}} = 2,935 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad 1/3p$$

Merkitään hydroksidi-ionien konsentraatiota tasapainotilassa x:llä



2/3p

Sijoitetaan tasapainotilan konsentraatioiden arvot ammoniakkin tasapainovakion lausekkeeseen

$$K_b = \frac{x^2}{2,935 \cdot 10^{-4} - x}, \text{ josta saadaan yhtälö}$$

$$x^2 + K_b x - K_b \cdot 2,935 \cdot 10^{-4} = 0$$

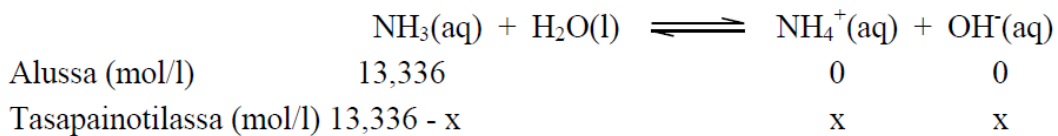
Ratkaisuksi saadaan $x_1 = 6,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ja $x_2 = -8,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (konsentraatio ei voi olla negatiivinen)

Liuoksessa pOH = 4,19, jolloin pH $\approx 9,81$ 1p

- c) 25-prosenttisen ammoniakkiliuoksen konsentraatio

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{227,25 \text{ g}}{17,034 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,00 \text{ l}} = 13,336 \text{ mol/l} \quad 1/3 \text{ p}$$

merkitään hydroksidi-ionien konsentraatiota tasapainotilassa x :llä



2/3 p

Ratkaistaan ammoniakkin emäsvakion lausekkeesta tasapainokonsentraatio x

$$K_b = \frac{x^2}{c - x},$$

Ratkaisuksi saadaan $x_1 = 0,01548$ ja $x_2 = -0,01550$ (konsentraatio ei voi olla negatiivinen).

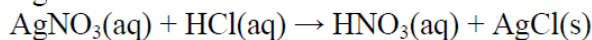
Koska liuos on väkevä, voidaan myös käyttää perusteltua approksimaatiota

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b \cdot c}.$$

liuoksen pOH = 1,8101, jolloin pH = 12,19 1p

10. Luettu kuvaajasta oikein titrausliuoksen kulutus ja sen avulla on laskettu happojen kokonaisainemäärä.
 $n(\text{NaOH}) = 0,121 \text{ mol/l} \cdot 0,020 \text{ l} = 2,42 \text{ mmol} = n(\text{HCl}) + n(\text{HNO}_3)$ ekvivalenttipisteessä 2 p

Perusteltu, esimerkiksi reaktioyhtälöllä, että AgNO_3 -lisäys saostaa HCl :n kloridit AgCl -saostumana:



$$n(\text{AgCl}) = \frac{225 \text{ mg}}{143,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,570 \text{ mmol} = n(\text{HCl}) \quad 2 \text{ p}$$

Typpihapon määrä laskettu vähentämällä HCl happojen yhteismäärästä:

$$n(\text{HNO}_3) = (2,42 - 1,570) \text{ mmol} = 0,850 \text{ mmol} \quad 1 \text{ p}$$

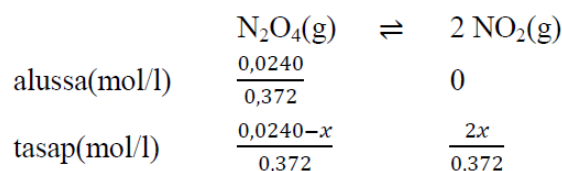
$$m(\text{HCl}) = 0,001570 \text{ mol} \cdot 36,458 \text{ g/mol} = 0,057236 \text{ g} \approx \mathbf{57 \text{ mg}}$$

$$m(\text{HNO}_3) = 0,00850 \text{ mol} \cdot 63,018 \text{ g/mol} = 0,053571 \text{ g} \approx \mathbf{54 \text{ mg}} \quad 1 \text{ p}$$

- + 12. a) Reaktio on endoterminen. 1 p

Lämpötilan kohotessa muodostuu typpidioksidia eli tasapaino siirtyy oikealle, endotermiseen (lämpöä kuluttavaan) suuntaan. 1 p

b)



1 p

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$4,61 \cdot 10^{-3} = \frac{4x^2}{0,372(0,0240-x)}$$

$$x_1 = 3,000 \cdot 10^{-3}$$

$$x_2 = -3,429 \cdot 10^{-3} (< 0, \text{ ei käy}) \quad 1 \text{ p}$$

$$\text{Dityppitetraoksidista dissosioitui } \frac{0,00300 \text{ mol}}{0,0240 \text{ mol}} \cdot 100 \% = \mathbf{12,5 \%} \quad 1 \text{ p}$$

- c) Keskimääräinen moolimassa $M = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{p} = 69,0 \text{ g/mol}$ 1 p

Seoksen mooliosuudet

$$x \cdot M(\text{NO}_2) + (1 - x) \cdot M(\text{N}_2\text{O}_4) = 69,0 \text{ g/mol}, \text{ josta } x = 0,500 \quad 1 \text{ p}$$

Kaasuseoksessa on yhtä paljon NO_2 - ja N_2O_4 -molekyylejä.

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{ NO}_2(\text{g})$
alussa (mol)	n_0		0
tasapaino (mol)	$n_0 - y$		2y

1 p

$$n_0 - y = 2y, \text{ joten } n_0 = 3y \text{ ja dissosioitumisprosentti on } 33,3 \%. \quad 1 \text{ p}$$

Jos c-kohdassa oletettu kaasujen ainemäärä tai tilavuus samaksi molemmissa mittauksissa, max 2p.
 yhteensä 9 p.

Syksy 2012

<p>10. a)</p>	<p>Hapon alkukonsentraatio $[HA] = \frac{15,0\text{mmol}}{125\text{ml}} = 0,120 \text{ mol/l}$ $[H_3O^+] = 10^{-3,30} \text{ mol/l} = 5,012 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = x$</p> $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$ <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>alussa (mol/l)</td> <td>0,120</td> <td>-</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>tasap. (mol/l)</td> <td>0,120 - x</td> <td>-</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </table> $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(5,012 \cdot 10^{-4})^2}{0,120 - 5,012 \cdot 10^{-4}} \text{ mol/l} = 2,093 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ <p>Veden lisäyksen jälkeen:</p> $[HA] = \frac{15,0\text{mmol}}{200\text{ml}} = 0,0750 \text{ mol/l}$ $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$ <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>alussa (mol/l)</td> <td>0,0750</td> <td>-</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>tasap. (mol/l)</td> <td>0,0750 - x</td> <td>-</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </table> $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{0,0750 - x} \text{ mol/l} = 2,093 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ <p>Lauseke sievennetään muotoon $x^2 + 2,093 \cdot 10^{-6}x - 1,575 \cdot 10^{-7} = 0$, jonka positiivinen ratkaisu on $x = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = -\log(3,96 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,40}$</p>	alussa (mol/l)	0,120	-	0	0	tasap. (mol/l)	0,120 - x	-	x	x	alussa (mol/l)	0,0750	-	0	0	tasap. (mol/l)	0,0750 - x	-	x	x	<p>1 p</p> <p>1 p</p>
alussa (mol/l)	0,120	-	0	0																		
tasap. (mol/l)	0,120 - x	-	x	x																		
alussa (mol/l)	0,0750	-	0	0																		
tasap. (mol/l)	0,0750 - x	-	x	x																		

<p>b)</p>	<p>$n(\text{HA}) = 15,0 \text{ mmol}$ $n(\text{NaOH}) = cV = 15,0 \text{ mmol} = n(\text{HA}) = n(\text{A}^-)$ Neutraloituimen tapahtuu täydellisesti ja liuoksessa on ainoastaan hapon suolaa, jonka A^--ioni protolysoituu edelleen.</p> <p>Emäsvakio lasketaan veden ionitulon avulla: $\frac{K_w}{K_a} = \frac{1,008 \cdot 10^{-14}}{2,093 \cdot 10^{-6}} \text{ mol/l} = 4,78 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$</p> <p>Liuoksen kokonaistilavuus on $125 \text{ ml} + 75 \text{ ml} = 200 \text{ ml}$. $[\text{A}^-] = \frac{15,0 \text{ mmol}}{200 \text{ ml}} = 0,0750 \text{ mol/l}$</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">$\text{A}^- (\text{aq})$</td> <td style="text-align: center;">+</td> <td style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$</td> <td style="text-align: center;">\rightleftharpoons</td> <td style="text-align: center;">$\text{HA} (\text{aq})$</td> <td style="text-align: center;">+</td> <td style="text-align: center;">$\text{OH}^- (\text{aq})$</td> </tr> <tr> <td>alussa (mol/l)</td> <td style="text-align: center;">0,0750</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td>tasap. (mol/l)</td> <td style="text-align: center;">$0,0750 - x$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> <td></td> <td style="text-align: center;">x</td> <td></td> <td style="text-align: center;">x</td> </tr> <tr> <td></td> <td colspan="7" style="text-align: center;">$\approx 0,075$</td> </tr> </table> $K_a = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{x^2}{0,0750} \text{ mol/l} = 4,78 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}, \text{ josta } x = 1,893 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ <p>$\text{pOH} = -\log(1,893 \cdot 10^{-5}) = 4,92$ ja $\text{pH} = 14,00 - 4,92 = \mathbf{9,28}$</p>		$\text{A}^- (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{HA} (\text{aq})$	+	$\text{OH}^- (\text{aq})$	alussa (mol/l)	0,0750		-		0		0	tasap. (mol/l)	$0,0750 - x$		-		x		x		$\approx 0,075$							<p>2/3 p</p> <p>1/3 p</p> <p>1 p</p>
	$\text{A}^- (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{HA} (\text{aq})$	+	$\text{OH}^- (\text{aq})$																											
alussa (mol/l)	0,0750		-		0		0																											
tasap. (mol/l)	$0,0750 - x$		-		x		x																											
	$\approx 0,075$																																	
<p>c)</p>	<p>$n(\text{HA}) = 30,0 \text{ mmol}$ $n(\text{NaOH}) = 15,0 \text{ mmol}$ Kokonaistilavuus on 325 ml. Seokseen jää neutraloitumatta $15,0 \text{ mmol}$ happoa HA ja muodostuu yhtä suuri ainemäärä suolaa.</p> <p>Muodostuu puskuriliuos, jossa $[\text{A}^-] = [\text{HA}] = \frac{15,0 \text{ mmol}}{325 \text{ ml}} \text{ mol/l} = 0,0462 \text{ mol/l}$</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">$\text{HA}(\text{aq})$</td> <td style="text-align: center;">+</td> <td style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$</td> <td style="text-align: center;">\rightleftharpoons</td> <td style="text-align: center;">$\text{A}^-(\text{aq})$</td> <td style="text-align: center;">+</td> <td style="text-align: center;">$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$</td> </tr> <tr> <td>alussa (mol/l)</td> <td style="text-align: center;">0,0462</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0,0462</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td>tasap. (mol/l)</td> <td style="text-align: center;">$0,0462 - x$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">-</td> <td></td> <td style="text-align: center;">$0,0462 + x$</td> <td></td> <td style="text-align: center;">x</td> </tr> <tr> <td></td> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\approx 0,0462$</td> <td></td> <td></td> <td colspan="2" style="text-align: center;">$\approx 0,0462$</td> <td></td> </tr> </table> $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot 0,0462}{0,0462} \text{ mol/l} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ <p>$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a = 2,093 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = \mathbf{5,68}$</p>		$\text{HA}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{A}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	alussa (mol/l)	0,0462		-		0,0462		0	tasap. (mol/l)	$0,0462 - x$		-		$0,0462 + x$		x		$\approx 0,0462$				$\approx 0,0462$			<p>1 p</p> <p>1 p</p>
	$\text{HA}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{A}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$																											
alussa (mol/l)	0,0462		-		0,0462		0																											
tasap. (mol/l)	$0,0462 - x$		-		$0,0462 + x$		x																											
	$\approx 0,0462$				$\approx 0,0462$																													
	<p>Yhteensä</p>	<p>6 p.</p>																																

12. a)	$p_i V = n_i RT$ ja $n_i/V = c_i \rightarrow p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$	1p
	Reaktiolle $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ saadaan tasapainovakio $K_p = \frac{p(NH_3)^2}{p(H_2)^3 p(N_2)} = \frac{[NH_3]^2 (RT)^2}{[H_2]^3 (RT)^3 [N_2] RT} = K(RT)^{-2}$	2p
b)	Reaktion reaktiolämpö on taulukkikirjan mukaan $\Delta H^\circ = 2 \cdot (-46,2) \text{ kJ} = -92,0 \text{ kJ}$ eli reaktio on eksoterminen. Lämpötilan alentaminen siirtää tasapainotilaa Le Chatelierin periaatteen mukaisesti lämpöä vapauttavaan (eksotermiseen) suuntaan eli tuotteiden puolelle. <i>-Reaktiolämmön merkin voi perustella myös sanallisesti ammoniakkin muodostumislämmön avulla tai laskemalla sidosenergioilla (-76 kJ).</i>	1p 1p
	c) Jokaisen kaasun osapaine ennen reaktiota on $p_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{0,150 \text{ mol} \cdot 8,31451 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 473 \text{ K}}{1,00 \text{ l}} = 589,9 \text{ kPa} = 0,5899 \text{ MPa}$ Koska kokonaispaine ennen reaktiota $p = 3p_i = 1,77 \text{ MPa} >$ tasapainotilan paine (1,70 MPa), reaktio on edennyt pienemmän paineen suuntaan eli oikealle. $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$ alussa (MPa) 0,590 0,590 0,590 tasapainossa (MPa) 0,590 -x 0,590 -3x 0,590 + 2x Paineen kokonaisuutos on 2x → kokonaispaine tasapainotilassa 1,70 MPa = 1,77 MPa - 2x, josta x = 0,035 MPa	1p 1p 1p

Syksy 2011

10. a)	c mol/l $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$		
	alku 2,00 a -		
	muutos -x -1/2x x		
	tp 2,00-x a-1/2x=0,20 x		1 p
	$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{x^2}{(2,00-x)^2 \cdot 0,20} = 3200 \text{ l/mol.}$		1 p
	$639x^2 - 2560x + 2560 = 0$ (tai ottamalla neliöjuuri puolittain) $x = 1,9239$ (tai $x = 2,0823$ ei kelpaa) $a - 1/2x = 0,20 \text{ mol}$, josta $x = 1,1619 \text{ mol/l} \approx 1,2 \text{ mol/l}$ Koska tilavuus on 1,00 l, happea lisättiin 1,2 mol .	1 p 1 p	
b)	Kun rikkidioksidi reagoi hapen kanssa, vapautuu energiaa eli reaktio on eksoterminen. Reaktiolle voidaan laskea $\Delta H = 2 \cdot \Delta H(SO_3) - 2 \cdot \Delta H(SO_2) - \Delta H(O_2)$ $= 2 \cdot (-370,4 \text{ kJ}) - 2 \cdot (-296,9 \text{ kJ}) - 0 \text{ kJ} = -147 \text{ kJ}$. Eksotermisen reaktion tasapaino siirtyy lämpötilan laskiessa tuotteiden puolelle, jolloin K:n arvo kasvaa. <i>Todettu laskematta palamisreaktion eksotermisyys, -2/3 p.</i>	1 p 1 p	
	Yhteensä	6 p	

Kevät 2011

<p>12. a)</p>	<p>a) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $pK_b = 4,745$</p> $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ $\lg K_b = \lg[\text{OH}^-] + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$ <p>josta $p\text{OH} = pK_b + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$</p> <p>Koska $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ saadaan $p\text{OH} = pK_b = 4,745$ ja edelleen $\text{pH} = pK_w - p\text{OH} = \mathbf{9,26}$</p> <p>Tai</p> <p>Ammoniumionin protolyysireaktiosta $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$</p> $K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$ <p>- Happovakion saa katsoa taulukkokirjasta. $\text{pH} = pK_a = \mathbf{9,25}$</p>	<p>1p</p> <p>1p</p> <p>1p</p>
	<p>b) Merkitään $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = x \text{ mol/l}$ Kun liuokseen ($V = 1,0 \text{ l}$) lisätään vahvaa happoa ($0,010 \text{ mol}$ vetykloridia) vähenee ammoniakkin konsentraatio ja ammoniumionin konsentraatio vastaavasti kasvaa (neutraloituminen). - Reaktioyhtälö tai sanallinen selitys Kun lähtökonsentraatioita on merkitty x:llä saadaan $[\text{NH}_4^+] = x + 0,010$ ja $[\text{NH}_3] = x - 0,010$ Kun pH vähenee $0,10$ yksikköä ($p\text{OH}$ kasvaa) saadaan aiemman yhtälön mukaan: $4,74 + 0,10 = 4,74 + \lg \frac{(x + 0,010)}{(x - 0,010)}$ josta voidaan ratkaista $10^{0,10} = \frac{x + 0,010}{x - 0,010} = 1,259$ ja edelleen $x = 0,0872 \approx \mathbf{0,087}$ Ammoniakkin ja ammoniumkloridin konsentraatioiden tulee olla vähintään $\mathbf{0,087 \text{ mol/l}}$.</p>	<p>1p</p> <p>1p</p> <p>1p</p> <p>1p</p>
	<p>Tai: Voidaan laskea myös happo(tai emäs)vakion lausekkeen avulla: $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $x+0,010 \qquad \qquad x-0,010 \qquad 7,04998 \cdot 10^{-10} \text{ (uusi pH} = 9,15)$</p> $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(x - 0,010) \cdot 7,04998 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}}{(x + 0,010)} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$ <p>Tästä $x = 0,08724 \approx \mathbf{0,087}$</p>	
	<p>c) Liuosta valmistettaessa ammoniakkia tulee käyttää kaksinkertainen ainemäärä suolahappoon nähden, esimerkiksi lisäämällä $1,00 \text{ litran}$ mittapulloon 87 ml HCl-liuosta ja 174 ml ammoniakki-liuosta ja täyttämällä vedellä merkkiin asti. Neutraloitumisen jälkeen on loppuliouksessa $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 0,087 \text{ mol/l}$. - Periaate 1p, määrät 1p</p>	<p>2p</p>
	<p>yhteensä</p>	<p>9p</p>

<p>7.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Titrauksen ja siihen liittyvien laskutoimitusten selittäminen, 4 p - Järkevien määrien valinta, 1 p - Virheiden arviointi, 1 p <p>Määritysmenetelmäksi soveltuva titrimetria tarkoittaa sitä, että näytteeseen lisätään vähitellen titrausliuosta, jonka pitoisuus tunnetaan ja joka reagoi tutkittavan aineen kanssa. Työssä tarvitaan titrausastia(titrauspullo), vaaka(milligrammavaaka), byretti(50 ml), lusikka näytteenottoa varten ja mahdollisesti suodatusvälineet, mittapipetti ja mittapullo.</p> <p>Titrausreaktio on neutraloitumisreaktio: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ Kun näytteessä ollut etikkahappo on täysin reagoinut lisätyn liuoksen kanssa, on saavutettu reaktion päätepiste, joka havaitaan liuoksen värinmuutoksena keltaisesta punaiseksi tai pH mittarilla tuotetusta titrauskäyrästä.</p> <p>On hyvä arvioida etukäteen sopiva punnittava näytteen massa. Titrausliuoksen kulutus ei saisi olla liian pieni, mutta ei liian suurikaan. Jos titrausliuosta kuluisi esimerkiksi tasan 15,0 ml, näytteen sisältämä hapon ainemäärä $n(\text{happo}) = n(\text{NaOH}) = c \cdot V = 0,100 \text{ mol/l} \cdot 0,015 \text{ l} = 0,0015 \text{ mol}$ ja edelleen näytteen sisältämä etikkahapon massa = $n \cdot M(\text{etikkahappo}) = 0,0015 \text{ mol} \cdot 60,052 \text{ g/mol} = 0,090078 \text{ g}$. Ottaen huomioon, että näytteen etikkahappopitoisuus on arvioitu olevan 1,5 %, sopiva näyte-erä olisi $0,090078 / 1,5 \cdot 100 = 6,00 \text{ g}$.</p> <p>Merkittävin virhelähde aiheutuu värinmuutoksen havainnoinnista. Värinmuutos voi olla luettavissa vain esimerkiksi yhden millilitran tarkkuudella, jolloin virheprosentiksi tulee $1/15 \cdot 100\% \approx 7 \%$. Punnituksesta aiheutuvat virheet voidaan arvioida olevan hyvin pieniä $(0,001/6,000) \cdot 100\% = 0,02\%$, jos on käytettävissä milligrammavaaka. Mahdollisesti sinapissa esiintyvät muut happamat aineet nostavat arvoa.</p> <p><i>Tarkkuutta voi lisätä vaikkapa suodattamalla näyteliuos mahdollisista liukenemattomista kiinteistä hiukkasista ja siirtämällä suodos mittapulloon (200 ml) ja ottamalla useita näytteitä pipetillä(50 ml) ja titraamalla samaa näyte-erää useampaan kertaa. Kulutuksen pitäisi olla vain neljäsosa verrattuna kulutukseen titrattaessa suoraan näyteteseokseen eli olisi hyvä punnita alkuperäistä sinappinäytettä vastaavasti nelinkertainen määrä (24,00g).</i></p>	<p>2p</p> <p>2p</p> <p>1p</p> <p>1p</p> <p>Yhteensä 6p</p>
-----------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------

<p>10. a)</p>	<p>$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol/l} = 10^{-3,30} \text{ mol/l}; V = 250 \text{ ml}; M(C_6H_5COOH) = 122,118 \text{ g/mol}$</p> $C_6H_5COOH(aq) + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$ <table border="0"> <tr> <td>Alku</td> <td>x</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Tasap.</td> <td>$x - 10^{-3,30}$</td> <td>$10^{-3,30}$</td> <td>$10^{-3,30}$</td> </tr> </table> <p>$[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 10^{-3,30} \text{ mol/l} = 5,01... \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ $[C_6H_5COOH] = x - 5,01... \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$</p> $K_a(C_6H_5COOH) = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{(5,01... \cdot 10^{-4} \text{ mol/l})^2}{x - 5,01... \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}} = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ <p>$x = 4,4819... \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ $n(C_6H_5COOH) = cV = 1,120... \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $m(C_6H_5COOH) = 0,1368... \text{ g} \approx \mathbf{0,14 \text{ g}}$</p> <p>Kun $pH = 4,20$ ($[H_3O^+] = 10^{-4,20} \text{ mol/l} = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = K_a$) seuraa happovakion yhtälöstä</p>	Alku	x	0	0	Tasap.	$x - 10^{-3,30}$	$10^{-3,30}$	$10^{-3,30}$	<p>1p</p>
Alku	x	0	0							
Tasap.	$x - 10^{-3,30}$	$10^{-3,30}$	$10^{-3,30}$							
<p>b)</p>	<p>$[C_6H_5COOH] = [C_6H_5COO^-]$</p> $C_6H_5COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow C_6H_5COO^-(aq) + Na^+(aq) + H_2O(l)$ <p>Täten haluttu puskuriliuos saadaan neutraloimalla puolet bentsoehaposta NaOH:lla.</p> <p>$n(NaOH) = \frac{1}{2} \cdot n(C_6H_5COOH) = \frac{1}{2} \cdot 1,12... \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $V(NaOH) = n/c = \frac{1}{2} \cdot 1,12... \cdot 10^{-3} / 0,100 \text{ mol/l} = 5,60... \cdot 10^{-3} \text{ l}$ $V(NaOH) = \mathbf{5,6 \text{ ml}}$</p>	<p>1p</p> <p>1p</p>								
	yhteensä	<p>1p</p> <p>6p</p>								

10.	$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$																			
a)	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 30%; text-align: center;">PCl₅(g)</td> <td style="width: 10%; text-align: center;">⇌</td> <td style="width: 30%; text-align: center;">PCl₃(g)</td> <td style="width: 10%; text-align: center;">+</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">Cl₂(g)</td> </tr> <tr> <td>alussa (mol/l)</td> <td style="text-align: center;">0,030</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0,020</td> </tr> <tr> <td>tasap.(mol/l)</td> <td style="text-align: center;">0,030 - x</td> <td></td> <td style="text-align: center;">x</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0,020 + x</td> </tr> </table>		PCl ₅ (g)	⇌	PCl ₃ (g)	+	Cl ₂ (g)	alussa (mol/l)	0,030		0		0,020	tasap.(mol/l)	0,030 - x		x		0,020 + x	1p
	PCl ₅ (g)	⇌	PCl ₃ (g)	+	Cl ₂ (g)															
alussa (mol/l)	0,030		0		0,020															
tasap.(mol/l)	0,030 - x		x		0,020 + x															
	$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,020 + x)x}{0,030 - x} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l, josta } x^2 + 0,060x - 0,0012 = 0$ $x_1 = 0,01582 \dots \approx 0,016 \text{ mol/l}$ $x_2 = -0,0758 \dots \text{ ei kelpaa (kloorin tasapainokonsentraatio } < 0)$																			
	$[\text{PCl}_5] = 0,014 \text{ mol/l}$ $[\text{PCl}_3] = 0,016 \text{ mol/l}$ $[\text{Cl}_2] = 0,036 \text{ mol/l}$	1p																		
b)	$\Delta H = \Delta H(\text{PCl}_3) + \Delta H(\text{Cl}_2) - \Delta H(\text{PCl}_5) = -287 \text{ kJ} + 0 \text{ kJ} - (-375 \text{ kJ}) = +88 \text{ kJ}$ <p>→ reaktio on endoterminen.</p> <p>Koska reaktio on endoterminen, tasapainotila siirtyy lämpötilan noustessa tuotteiden suuntaan (Le Chatelier-periaate).</p>	1p 1p																		
c)	$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{n(\text{PCl}_3)/V \cdot n(\text{Cl}_2)/V}{n(\text{PCl}_5)/V} = \frac{n(\text{PCl}_3)n(\text{Cl}_2)}{n(\text{PCl}_5)} \cdot \frac{1}{V}$ <p>Jotta lausekkeen arvo säilyisi vakiona tilavuuden kasvaessa (1/V pienenee), on konsentraatioiden lausekkeen arvon kasvettava (osoittaja kasvaa ja nimittäjä pienenee). Reaktio etenee siis tuotteiden suuntaan, kunnes tasapainovakion arvo saavutetaan.</p> <p><i>Numeerinen esimerkki ilman yleistystä, 1p.</i></p>	1p 1p																		
	yhteensä	6p																		

11. a)	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	
b)	<p>Natriumvetysulfaatin vesiliuos on hapan, koska natriumvetysulfaatin vesiliuoksen sisältämät vetysulfaatti-ionit (HSO_4^-) toimivat liuoksessa happoina, mutta liuoksen natriumionit Na^+ säilyvät liuoksessa protolysoitumattomina.</p>	1p
c)	$\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ <p>$\text{pH} = 2,00 \Rightarrow$ liuoksen oksonium-ionikonsentraatio $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$</p> <p>Ensimmäinen protolyysivaihe tapahtuu täydellisesti ja voidaan merkitä:</p> $\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & \rightarrow & \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \\ x \text{ mol/l} & & 0 \text{ mol/l} \quad 0 \text{ mol/l} \\ 0 \text{ mol/l} & & x \text{ mol/l} \quad x \text{ mol/l} \end{array}$ <p>toinen protolyysivaihe tapahtuu vain osittain ja voidaan merkitä:</p> $\begin{array}{ccc} \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & = & \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \\ x \text{ mol/l} & & 0 \text{ mol/l} \quad x \text{ mol/l} \\ (x-y) \text{ mol/l} & & y \text{ mol/l} \quad (x+y) \text{ mol/l} \end{array}$ <p>Saadaan kaksi yhtälöä</p> <ol style="list-style-type: none"> $x + y = 0,0100$ $[y \cdot (x + y)] / (x - y) = 0,010$ <p>Sijoitetaan $y = 0,0100 - x$ yhtälöön kaksi \Rightarrow</p> $[(0,0100 - x) \cdot (x + 0,0100 - x)] / (x - 0,0100 + x) = 0,0100$ $[(0,0100 - x) \cdot 0,0100] / (2x - 0,0100) = 0,0100$ $[(0,0100 - x) \cdot 0,0100] = 0,0200x - 0,000100$ $0,000100 - 0,0100x = 0,0200x - 0,000100$ $0,0300x = 0,000200$ $x = 0,00666... \approx 0,0067 \text{ eli rikkihapon alkukonsentraatio } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0067 \text{ mol/l}$ $\Rightarrow n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0067 \text{ mol}$	2p
		1p
d)	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $\begin{array}{ccc} 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} & & 0 \text{ mol/l} \quad 0 \text{ mol/l} \\ 0 \text{ mol/l} & & 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \end{array}$ $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $\begin{array}{ccc} 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} & & 0 \text{ mol/l} \quad 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\ (1,0 \cdot 10^{-3} - y) \text{ mol/l} & & y \text{ mol/l} \quad (1,0 \cdot 10^{-3} + y) \text{ mol/l} \end{array}$ $[(0,00100 + y) \cdot y] / (1,0 \cdot 10^{-3} - y) = 0,0100$ $y^2 + 0,011y + 0,000010 = 0$ $y_1 = 0,0008442... \quad y_2 = \text{negatiivinen luku}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} + y = 0,001844 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 2,73$	1p
		1p
	yhteensä	9p