

Valintakoe
Kemian laitos, Turun yliopisto
Perjantaina 19.5.2017 klo 9-12

Lue huolellisesti seuraavat ohjeet

1. Koe alkaa, kun valvoja antaa luvan. Koe päättyy klo 12.00. Poistua saa aikaisintaan klo 10.00.
2. Kokeessa saa käyttää ylioppilaskokeessa hyväksyttyä laskinta eli kaikki funktio-, graafiset ja symboliset laskimet ovat sallittuja. Symbolisen laskimen avulla tehdyt ratkaisut hyväksytään, kunhan ratkaisusta käy ilmi, mihin reaktioyhtälöön symboleineen se perustuu. Myös toisen asteen yhtälön ratkaisun voi suorittaa laskimella. Lukuarvojen sijoittamista ratkaisukaavaan ei tarvitse merkitä näkyviin.
3. Taulukkokirjaa ei saa olla mukana. Atomipainotaulukko on liitteenä koepaperin lopussa.
4. Kaikki ylimääräiset tavarat jätetään laukkuun. Kännykän pitää olla suljettuna laukussa.
5. Tehtäväpaperinipussa on 7 tehtävä sivua (sivut 2-8) ja yksi liitesivu. Mikäli tehtäväpaperisi on puutteellinen, ilmoita heti valvojalle. Älä irrota sivuja toisistaan.
6. Kirjoita nimesi ja sosiaaliturvatunnukseksi/syntymäaikasi etusivulle, sekä nimesi jokaiselle muulle sivulle sitä varten osoitettuun kohtaan sivun ylä laidassa. Laita nimesi myös suttupaperiin. Täysin tyhjiin konseptipapereihin ei nimeä tarvita.
7. Kaikki vastaukset kirjoitetaan tehtäväpaperiin. Kirjoita vastaukset selkeästi ja perustele vastauksesi. Epäselkeistä tai puutteellisista vastauksista voidaan vähentää pisteitä. Tarvittaessa voit jatkaa sivun toiselle puolelle.
8. Jos tarvitset lisää konseptipaperia, tai sinulla on muuta asiaa valvojalle, nosta käsi ylös.
9. Jätä lähtiessäsi kaikki paperit valvojalle.
10. Todista lähtiessäsi henkilöllisyytesi valvojalle (henkilöllisyystodistus, ajokortti, passi). Mikäli sinulle ei ole kuvallista henkilöllisyystodistusta mukana, sinulta pyydetään käsialanäyte ja sinun pitää käydä esittämässä henkilöllisyystodistus tiedekunnan kansliassa viikon sisällä.
11. Jos tarvitset todistuksen kokeeseen osallistumisesta, pyydä sitä valvojalta lähtiessäsi.
12. Kokeen maksimipistemäärä on 38. Opiskelijaksi voidaan hyväksyä kokelas, joka saavuttaa kokeessa vähintään 2/3 maksimipistemäärästä eli 27 pistettä.

Nimi:	Syntymäaika tai sotu:
--------------	------------------------------

Pisteet (tarkastaja täyttää)

Tehtävä 1	Tehtävä 2	Tehtävä 3	Tehtävä 4	Tehtävä 5	Yhteensä

Opintopolussa julkaistussa tuloksessa valintakokeen pisteet on skaalattu siten, että kokeesta voi saada enintään 60 pistettä ja valintakokeen perusteella hyväksyttävien on saatava kokeesta vähintään 40 pistettä.

TEHTÄVÄ 1 (10 pistettä)

1. Laske vesiliuoksen pH, kun hapon pitoisuus liuoksessa on 10,0 g/l. Käytetty happo on

- a. etikkahappo, CH_3COOH . $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
 b. rikkihappo, H_2SO_4 . $K_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 10^3 \text{ mol/dm}^3$; $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

a. Heikon hapon pH voidaan laskea johtamalla tasapainovakion kaavasta $K_a = ([\text{AcO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{AcOH}]$.

Tästä saadaan $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ratkaistua, kun tunnetaan lähtökonsentraatio.

Tässä tehtävässä lähtökonsentraatio lasketaan $c = (10,0 \text{ g/l}) / (60,05 \text{ g/mol}) = 0,167 \text{ mol/l}$ (2p)

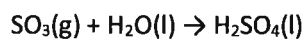
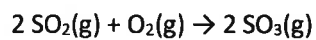
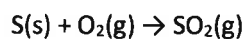
Reaktio	$\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{AcO}^- +$	H_3O^+
konsentraatio alussa	0,167	0	0
muutos	-x	+x	+x
konsentraatio tasapainossa	$0,167 - x$	x	x

Koska $[\text{AcO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, niin $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{AcOH}] = K_a$. Tästä saadaan $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot [\text{AcOH}])^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,167)^{1/2} = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ja $\text{pH} = -\log(1,73 \text{ mol/l}) \Rightarrow \underline{\text{pH} = 2,8}$ (3p)

b. Rikkihappo dissosioituu tuottaen protoneja ja vetysulfaattia. $[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{H}_2\text{SO}_4) = (10,0 \text{ g/l}) / (98,08 \text{ g/mol}) = 0,10 \text{ mol/l}$. (2p) $\underline{\text{pH} = 1}$. (3p)

TEHTÄVÄ 2 (6 pistettä)

Teollisuudessa rikkihappoa valmistetaan hapettamalla rikkidioksidia rikkiatrioksidiksi ja antamalla sen reagoida veden kanssa. Rikkidioksidia saadaan polttamalla rikkiä. Reaktioyhtälöt on kuvattu alla. Kuinka monta grammaa alkuainerikkiä tarvitaan, jotta voidaan valmistaa 1,0 l puhdasta rikkihappoa? Rikkihapon tiheys on $1,8 \text{ g/cm}^3$.



$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,0 \text{ l} \Rightarrow m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1800 \text{ g}, n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (1800 \text{ g}) / (98,08 \text{ g/mol}) = 18,4 \text{ mol. (2p)}$$

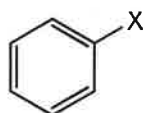
$$\text{Kaikki rikki muuttuu rikkihapoksi, jolloin } n(\text{S}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{ joten } m(\text{S}) = 18,4 \text{ mol} \cdot 32,01 \text{ g/mol} = \underline{590 \text{ g}} \text{ (4p)}$$

TEHTÄVÄ 3 (6 pistettä)

Vastaa lyhyesti (korkeintaan 50 sanaa/vastaus)

- Esimerkiksi bensiinimoottoristen autojen pakokaasujen katalysaattorissa käytetään platinaa hapetusreaktioiden ja rodiumia pelkistysreaktioiden katalyyttinä. Miksi pakokaasujen puhdistuksessa tarvitaan katalyyttejä?
- Mitä tarkoitetaan aromaattisella yhdisteellä? Mitkä rakenteelliset tekijät ovat yhteisiä kaikille aromaattisille yhdisteille? Anna jokin esimerkki aromaattisesta yhdisteestä.

- Katalyytti nopeuttaa reaktiota, joka tapahtuisi muuten liian hitaasti. Pakokaasut virtaavat pakoputken läpi niin nopeasti, että hapetus- ja pelkistysreaktioiden on tapahduttava nopeasti.
- Aromaattisissa yhdisteissä on rengas, jossa jokainen atomi antaa yhden elektroneistaan atomien yhteiseksi. Nämä elektronit ovat delokalisoituneita ja kaikki renkaan sidokset ovat samanlaisia. Tunnetuin aromaattinen yhdiste on bentseeni. Myös kaikki yhdisteet, joissa bentseenirenkaaseen on liittynyt jokin substituentti, ovat aromaattisia.
(Rengas 1 p., elektronirakenne 1 p. esimerkki nimi/kuva 1p.)



x = mikä tahansa substituentti

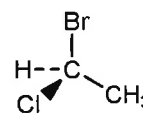
TEHTÄVÄ 4 (8 pistettä)

Perehdy ensin oheiseen tekstiin. Lisämateriaalina saat molekyyli mallin, joka esittää hiiliatomia, jossa on neljä erilaista atomia/funktionaalista ryhmää. Vastaa sen jälkeen seuraavalla sivulla oleviin kysymyksiin tekstin pohjalta. Molekyyli mallia kannattaa käyttää apuna vastauksen laatimisessa.

Kiraaliset yhdisteet ja absoluuttisen konfiguraation määrittäminen

sp^3 -hybridisoitunut hiili on muodoltaan tetraedri. Tetraedrisestä muodosta seuraa se, että jos hiilessä on kiinni neljä erilaista atomia tai ryhmää, ne voivat olla liittyneinä hiileen ainoastaan kahdella eri tavalla. Tieteellisemmin sanottuna hiilellä on kaksi erilaista absoluuttista konfiguraatiota. Kyseinen hiili on epäsymmetrinen. Molekyyli, jossa on yksi tai useampia epäsymmetrisiä hiiliä, on kiraalinen, ja epäsymmetristä hiiltä nimitetään myös kiraliakeskukseksi. Yhdisteet, jotka eroavat toisistaan ainoastaan epäsymmetrisen hiilen konfiguraation suhteen, ovat toistensa stereoisomeereja, joita kutsutaan enantiomeereiksi.

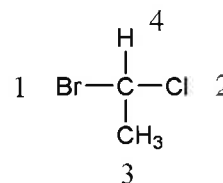
Kiraalisia molekyyliä kuvataan perspektiivikaavioiden avulla. Perspektiivikaaviossa tavallisella sidosviivalla esitetyt sidokset ovat paperin tasossa, paksuntuva yhtenäinen viiva tulee katsojaa kohti ja katkoviiva kulkee katsojasta pois päin, niin että sidokset muodostavat tetraedrin. Tasossa olevat sidokset on piirrettävä vierekkäin, jotta kaaviosta tulee yksiselitteinen.



Epäsymmetrisen hiilen kahta muotoa eli konfiguraatiota sanotaan *S*- ja *R*-konfiguraatioiksi. Ne ovat tapa kuvata kiraalisen molekyylin avaruudellista rakennetta sanallisesti. Yllä olevassa kuvassa epäsymmetrisen hiilen konfiguraatio on *S*, eli kuva esittää 1-bromi-1-kloorietaanin *S*-enantiomeeria

Absoluuttisen konfiguraation määrittäminen tapahtuu täysin mekaanisesti seuraamalla tiettyä kaavaa.

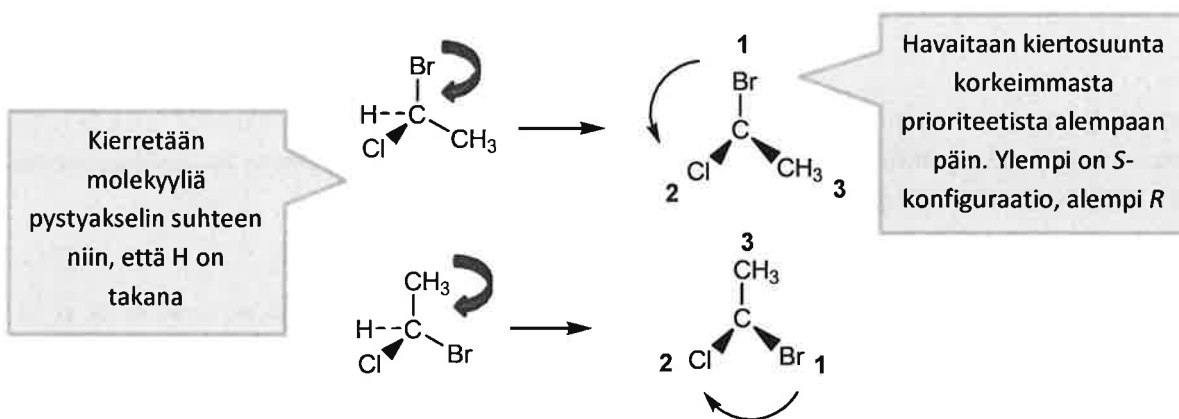
Ensimmäisessä vaiheessa määritetään hiilessä kiinni olevien ryhmien prioriteettijärjestys ns. Cahn-Ingold-Prelog –systeemin mukaisesti vertaamalla hiilessä kiinni olevien atomien järjestyslukuja: Mitä korkeampi järjestysluku, sitä korkeampi prioriteetti. Esimerkiksi 1-bromi-1-kloorietaanin 1-hiilessä kiinni olevien ryhmien prioriteettijärjestys on 1. Br (35) 2. Cl (17) 3. CH₃ (C=6) 4. H (1).



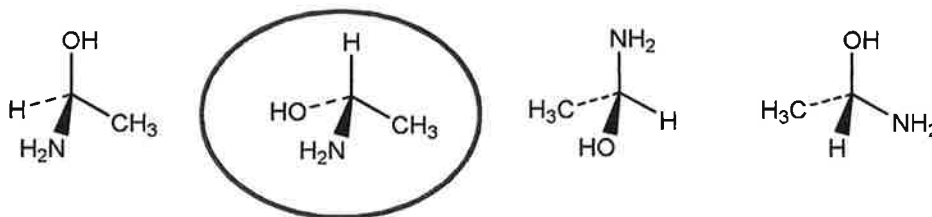
Mikäli hiilessä kiinni olevat atomit ovat samat, verrataan niissä kiinni olevia atomeja niin kauan kunnes löydetään jokin ero kahden ryhmän välillä. Siten esimerkiksi karboksyylihapporyhmän prioriteetti on suurempi kuin metyyliryhmän.

Toisessa vaiheessa molekyyliä käännetään, tai ajatellaan käännettäväksi niin, että alin prioriteetti (4.) on molekyylin takana ja näkyvissä on kolme hiileen kiinnittynyttä ryhmää. Molekyyli malli on hyvä apu tässä.

Kolmannessa vaiheessa määritetään kiertosuunta korkeammasta prioriteetista alempaan päin. Jos kiertosuunta on myötäpäivään, konfiguraatio on *R*. Kiertosuunta vastapäivään tarkoittaa *S*-konfiguraatiota. Vaiheet 2 ja 3 on esitetty seuraavan sivun kuvassa.

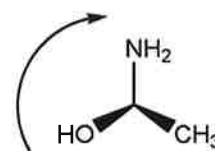


- a. Saman konfiguraation voi piirtää usealla tavalla. Alla olevassa kuvassa olevista rakenteista yksi esittää eri konfiguraatiota kuin kolme muuta. Mikä rakenteista on erilainen ja mikä on sen absoluuttinen konfiguraatio? Perustelee konfiguraation määrittäminen piirroksen avulla niin, että piirroksesta käy ilmi, mihin konfiguraation määrittäminen perustuu.



Vastaukset: Ympyröity kaavio esittää eri konfiguraatiota kuin kolme muuta. Absoluuttinen konfiguraatio tässä rakenteessa on *R*. (Pisteet: oikein tunnistettu rakenne 2 p., oikea konfiguraatio 1 p., perustelu 2 p.)

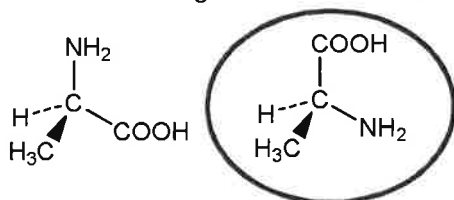
Perustelu: Molekyylin epäsymmetrisessä hiilessä on neljä ryhmää/atomia: HO, NH₂, CH₃ ja H. Niiden prioriteettijärjestys määräytyy hiilessä kiinni olevien atomien järjestyslukujen perusteella: 1: HO (O=6), 2: NH₂ (N=5), 3: CH₃ (C=4) ja 4: H=1.



Kun rakennetta kierretään niin, että alin prioriteetti (=H) on molekyylin takana, nähdään, että kiertosuunta korkeimmasta (HO) alempaan päin on myötäpäivään. tällöin kyseessä on *R*-konfiguraatio.

Kiertosuunta on myötäpäivään
R-konfiguraatio

- b. Alla olevassa kuvassa on esitetty alaniinin luonnossa esiintyvä muoto, jossa epäsymmetrisen hiilen absoluuttinen konfiguraatio on *S*. Piirrä sen *R*-enantiomeeri perspektiivikaaviota käyttäen.



Oikean puoleinen on yksi esimerkki. Vastakkainen konfiguraatio saadaan vaihtamalla minkä tahansa kahden ryhmän paikkaa keskenään (3 p.)

TEHTÄVÄ 5 (8 pistettä)

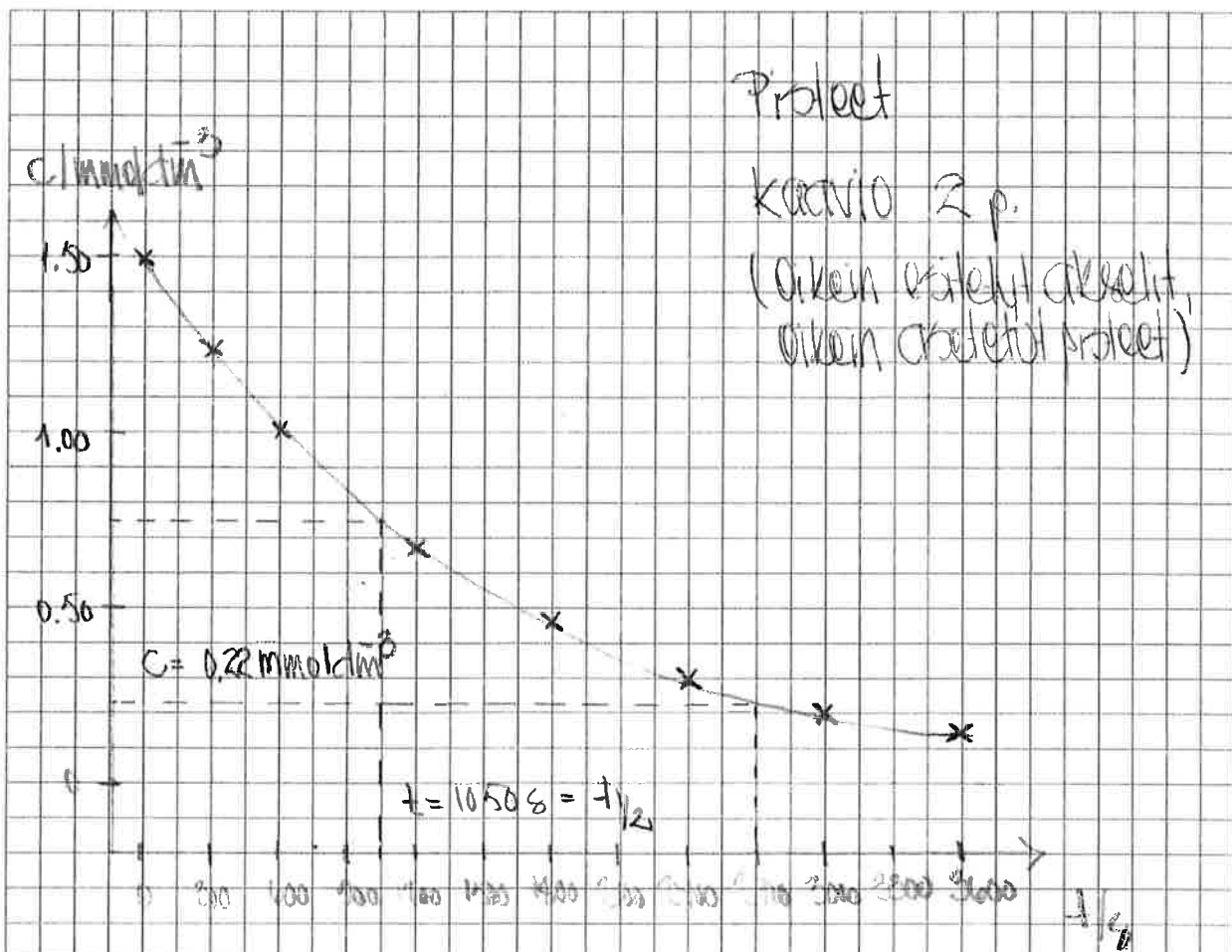
Syklopropani iseroituu propeeniksi korkeassa lämpötilassa, kuten kaaviossa on esitetty.



Kun reaktiota on seurattu lämpötilassa 750 K, syklopropanin konsentraation on havaittu muuttuvan ajan funktiona oheisessa taulukossa esitetyllä tavalla. Konsentraatiot on esitetty yksikössä millimoolia (10^{-3} moolia) kuutiodesimetriä kohden.

Aika /s	0	300	600	1200	1800	2400	3000	3600
konsentraatio /mmol dm^{-3}	1,50	1,23	1,01	0,68	0,46	0,31	0,21	0,14

- a. Piirrä alla olevaan ruudukkoon kuvaaja, jossa esitetään syklopropanin konsentraatio ajan funktiona. Määritä piirtämäsi kuvaajan avulla syklopropanin konsentraatio, kun reaktio on ollut käynnissä 45 minuuttia. Mikä on propenin konsentraatio tällä ajanhetkellä?



(tehtävä jatkuu seuraavalla sivulla)

TEHTÄVÄ 5 (jatkuu)

- b. Reaktin nopeutta voidaan kuvata eri tavoin, esimerkiksi puoliintumisajan tai nopeusvakion avulla. Kuten nimestä voi päätellä, puoliintumisaika on se aika, jonka kuluessa lähtöaineen konsentraatio pienenee puoleen. Tarkastellun isomeraatioreaktion puoliintumisaika $t_{1/2}$ ja nopeusvakio k riippuvat toisistaan yhtälön $k = \ln 2/t_{1/2}$ mukaisesti. Määritä edellä piirtämäsi kuvaajan avulla reaktion puoliintumisaika ja laske reaktion nopeusvakio.

a-kohta: Syklopropanin konsentraatio ajanhetkellä $t=45$ min = 2700 s on kuvaajan perusteella 0,22 mmoldm⁻³.

Koska yhdestä syklopropanimolekyylistä tulee reaktioyhtälön mukaan yksi propeenimolekyyli, propeenin konsentraatio samalla ajanhetkellä on (1,50-0,22) mmoldm⁻³ = 1,28 mmoldm⁻³. (2 p.)

b-kohta: Kuvaajan perusteella määritetty puoliintumisaika $t_{1/2} = 1050$ s. (2 p.)

Nopeusvakio $k = \ln 2/t_{1/2} = \ln 2/1050$ s = 0,00066 1/s = $6,6 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹ (2 p.)

Vastaukset:

a-kohta: Syklopropanin konsentraatio on 0,22 mmoldm⁻³ ja propeenin konsentraatio 1,28 mmoldm⁻³

b-kohta: Puoliintumisaika on 1050 s ja nopeusvakio $6,6 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹