

Pääsykoe
Kemian laitos, Turun yliopisto
Maanantaina 9.5.2016 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 sivulla 9.
4. Kaikki ylimääräiset tavarat jätetään laukkuun. Kännykän pitää olla suljettuna laukussa.
5. Tehtäväpaperinipussa on 7 tehtäväsivua (sivut 2-8) ja yksi liitesivu. Mikäli tehtäväpaperisi on puutteellinen, ilmoita heti valvojalle. Älä irrota sivuja toisistaan.
6. Kirjoita nimesi ja sosiaaliturvatunnukseksi 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 niille osoitettuihin kohtiin. 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 60. Opiskelijaksi hyväksytään kokelaat, jotka saavuttavat kokeessa vähintään 2/3 maksimipistemäärästä eli 40 pistettä. Kaikkien tehtävien pistemäärä on sama eli 10 pistettä.

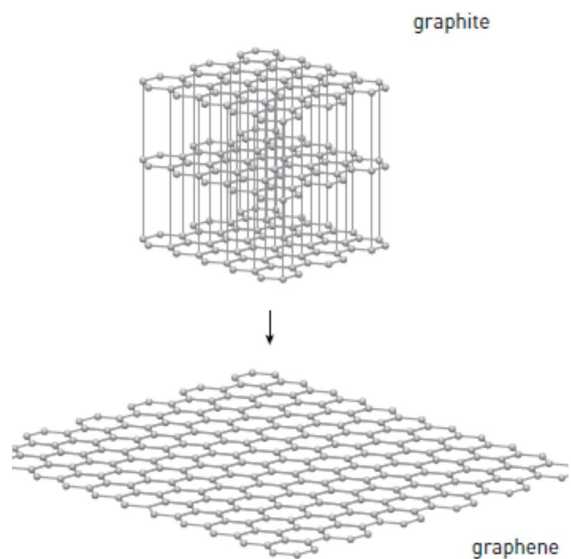
Nimi:	Syntymäaika tai sotu:
-------	-----------------------

Pisteet (tarkastaja täyttää)

Tehtävä 1	Tehtävä 2	Tehtävä 3	Tehtävä 4	Tehtävä 5	Tehtävä 6	Yhteensä

TEHTÄVÄ 1

Grafeeni on hiilen allotrooppinen muoto, joka koostuu yhden atomin paksuisesta kerroksesta toisiinsa sitoutuneita hiiliatomeja. Se on eräiden muiden hiiliallotrooppien perusrakenne: grafiitti on monta grafeenikerrosta päällekkäin ja hiilinanoputket ovat rullalle kiertynyttä grafeenia. Grafeenin rakennetta voidaan kuvata säännöllisillä kuusikulmioilla joiden kulmissa on yksi hiiliatomi. Oheinen kuva on kopioitu Nobel-lautakunnan sivuilta. Jokainen grafeenin hiiliatomeista on sitoutunut kolmeen muuhun hiiliatomiin. Muodollisesti jokaisesta hiiliatomista lähtee kaksi yksinkertaista sidosta ja yksi kaksoissidos. Grafeenin rakenteessa vuorottelevat yksinkertaiset sidokset ja kaksoissidokset aiheuttavat konjugoituneen systeemin, joka johtaa sähköä.



Perustele, ovatko seuraavat väittämät oikein vai väärin.

- a. Grafeenin tasomainen rakenne perustuu hiilen sp^3 -hybridisaatioon

Väärin. Perustuu sp^2 -hybridisaatioon (2 p.)

- b. Grafeenin tasossa olevat sidokset ovat lujia ja tasojen väliset sidokset ovat heikkoja.

Oikein. Tasossa sidokset ovat kovalenttisia ja siksi lujia. Tasojen välillä on heikompia vuorovaikutuksia (π -pinoutuminen). (2 p.)

- c. Grafeenin verkkomaista rakennetta voidaan hyödyntää esimerkiksi ilmansuodattimissa, koska pienihiukkaset eivät mahdu grafeenin kuusikulmion muotoisista aukoista.

Väärin. Grafeeni ei oikeasti ole verkkomainen, koska siinä olevien kuusirenkaan sisämitta on niin pieni, että siitä ei mahdu läpi edes heliumatomi. (2 p.)

- d. Hiiliatomien väliset kolmoissidokset tekevät grafeenista erittäin lujaa.

Väärin. Sidokset ovat yksinkertaisia tai kaksoissidoksia, mutta eivät kolmoissidoksia. (2 p.)

- e. Grafiittikiteen sähkönjohtavuusominaisuudet ovat samanlaiset kaikkiin kolmeen (xyz) suuntaan.

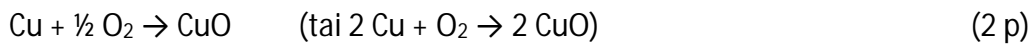
Väärin. Tasossa olevat konjugoituneet sidokset aiheuttavat hyvän sähkönjohtokyvyn. Tasojen välillä johtavuus on heikompaa. (2 p.)

TEHTÄVÄ 2

Patinaa eli kuparikarbonaattia (CuCO_3) syntyy, kun kupari hapettuu kosteassa ympäristössä ilman hapen vaikutuksesta ensin tummaksi kuparioksidiksi (CuO) ja tämä reagoi vielä ilman hiilidioksidin kanssa. Patina on väriltään vihreää. Kuparoidusta ikkunapellistä hitaasti liukeneva patina voi värjätä alla olevan kiviseinän vihreäksi. Tämä voidaan puhdistaa ammoniakkipitoisella pesuaineella, koska kupari(II)ioni muodostaa ammoniakkin kanssa voimakkaan sinisen tetra-ammiinikompleksin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, jolloin kuparikarbonaatti liukenee.

a. Esitä reaktioyhtälöiden muodossa seuraavat tapahtumat:

i) Kuparin hapettuminen kuparioksidiksi



ii) Kuparioksidin muuttuminen kuparikarbonaatiksi



iii) Kuparikarbonaatin liukeneminen ammoniakkipitoiseen vesiliuokseen.



b. Paljonko (tilavuus) tarvitaan ammoniakkiuosta (tiheys 1,00 g/ml, väkevyys 5,00 paino-%) liuottamaan 1,00 g kuparikarbonaattia, jos puolet liuoksessa olevasta ammoniakista reagoi kompleksinmuodostuksessa?

Kompleksissa tarvitaan ammoniakkia neljä molekyyliä yhtä kupari-iona kohti. Jos puolet ammoniakista reagoi, niin sitä tarvitaan kahdeksan molekyyliä/yksi kupariatomi.

$$M(\text{CuCO}_3) = 1,00 \text{ g} \leftrightarrow n(\text{CuCO}_3) = m(\text{CuCO}_3)/M(\text{CuCO}_3) = 1,00 \text{ g}/123,55 \text{ g mol}^{-1} = 8,09 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{NH}_3) = 8 \times n(\text{Cu}) = 8 \times n(\text{CuCO}_3) = 64,7 \times 10^{-3} \text{ mol. (jos tähän asti oikein -> 2 p)}$$

$$\text{Ammoniakkiuoksen konsentraatio } c(\text{NH}_3) = (50,0 \text{ g/l})/M(\text{NH}_3) = (50,0 \text{ g/l})/(17,03 \text{ g/mol}) = 2,94 \text{ mol/l}$$

Tarvittavan ammoniakkiuoksen määrä

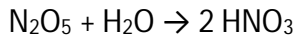
$$V(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3)/c(\text{NH}_3) = (64,7 \times 10^{-3} \text{ mol})/(2,94 \text{ mol/l}) = 22,0 \times 10^{-3} \text{ l}$$

$$= 22,0 \text{ ml. (2 p)}$$

TEHTÄVÄ 3

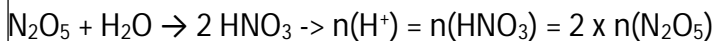
Typen oksideja muodostuu helposti korkeissa lämpötiloissa, kuten palamisen yhteydessä ilman tyypestä ja hapestä. Suurin osa typen oksideista aiheutuu liikenteen päästöistä, mutta huomattava osa vapautuu myös energian tuotannosta sekä teollisuudesta.

Typen oksidit muodostavat helposti vahvoja happoja reagoidessaan veden kanssa. Esimerkiksi dityypipentoksidi reagoi veden kanssa muodostaen typpihappoa:



Sadeveteen liuennut typpihappo aiheuttaa hapanta laskeumaa ja siten ympäristön happamoitumista. Happosateet tai hapan sade on määritelmän mukaan sadetta jonka pH on alle 5,6. Tavallisestikin sadeveden pH on hiukan hapan, vähän 6:n alapuolella, koska ilmakehän hiilidioksidi liukenee sadevetteen ja muodostaa hiilihappoa, joka on heikko happo.

Kuinka paljon (grammoina) tarvitaan ilmakehässä olevaa typpeä, jotta syntyisi riittävä määrä dityypipentoksidia happamoimaan 1,00 litraa vettä pH-arvoon 4,0? Oletetaan että kaikki typpimolekyylit reagoivat. Hiilihapon aiheuttamaa happamoitumista ei huomioida.



$$\text{pH} = 4 \rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol/l} = c(\text{HNO}_3),$$

$$V = 1,00 \text{ l} \rightarrow n(\text{HNO}_3) = 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow n(\text{N}_2\text{O}_5) = 0,50 \times 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{N}_2)$$

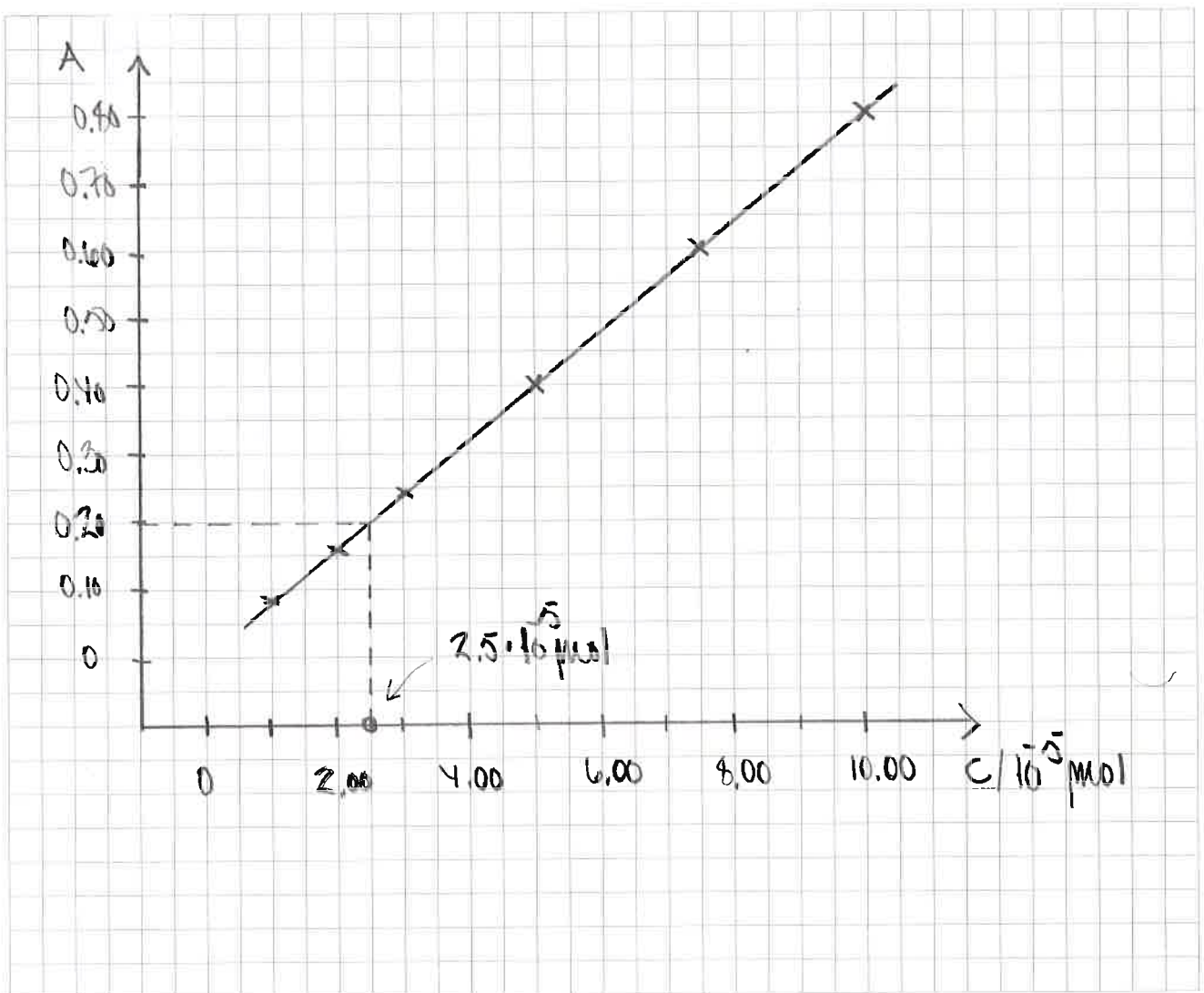
$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) \times M(\text{N}_2) = 1,4 \times 10^{-3} \text{ g} = 1,4 \text{ mg}$$

TEHTÄVÄ 4

UV-spektroskopia on mittausmenetelmä, jolla voidaan määrittää yhdisteen pitoisuus liuoksessa UV-valon absorbtion perusteella, sillä absorboituneen säteilyn määrä on suoraan verrannollinen yhdisteen konsentraatioon. Tuntemattoman konsentraation määrittystä varten tarvitaan samoissa olosuhteissa tunnetuilla näytteillä määritetty kalibraatio-suora, jossa esitetään mitattu absorbanssi A konsentraation funktiona. Konsentraatio tutkittavassa näytteessä voidaan lukea tästä kuvaajasta, kun tunnetaan näytteen absorbanssi samoissa olosuhteissa, joissa standardisuora on määritetty.

- a. Taulukossa on esitetty arvoja, jotka on saatu mittaamalla uridiiniliuosten absorbanssi aallonpituudella 260 nm. Piirrä taulukon arvojen perusteella kalibraatio-suora alla olevaan ruudukkoon.

$c/10^{-5}$ mol	1,00	2,00	3,00	5,00	7,50	10,0
A	0,08	0,16	0,24	0,40	0,60	0,80



Tehtävä jatkuu seuraavalla sivulla

TEHTÄVÄ 4 (jatkoa edelliseltä sivulta)

- b. Tutkittavana on uridiiniliuos, josta otettiin näyte, joka laimennettiin 1/50 –osaan alkuperäisestä. Laimennetun näytteen absorbanssiksi aallonpituudella 260 nm mitattiin 0,20. Määritä piirtämäsi suoran avulla tutkittavan liuoksen konsentraatio.

Tutkittavan näytteen konsentraatio $c = x \text{ moldm}^{-3}$. Merkitään tätä c_a :lla

Laimennetun näytteen konsentraatio $c_b = c_a/50 = x \text{ moldm}^{-3}/50$

Laimennetun näytteen absorbanssi $A = 0,20$. Kalibraatio-suoran mukaan tämä vastaa konsentraatiota $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$ eli $c_b = 2,50 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$

Koska $c_b = c_a/50$, kysytty konsentraatio $c_a = c_b \cdot 50 = 2,50 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3} \cdot 50 = 125 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$

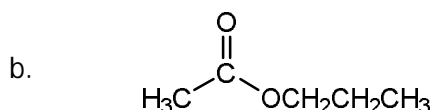
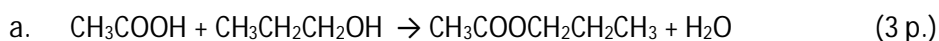
$= 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$

Vastaus: Uridiiniliuoksen konsentraatio on $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$

Pisteet. a-kohta: Oikein valitut ja merkityt akselit 2 pistettä ja oikein sijoitetut arvot ja oikein piirretty suora 2 p. b-kohta: oikein tulkittu kalibraatio-suora 1 p. ja oikein laskettu konsentraatio 5 p.

TEHTÄVÄ 5

- a. Esitä reaktioyhtälö reaktiolle, jossa etikkahappo reagoi 1-propanolissa rikkihapon katalysoidessa reaktiota
- b. Piirrä ja nimeä muodostuva yhdiste. Mihin yhdisteryhmään reaktion tuote kuuluu?



Tuotteen nimi on propyyliasettaatti (myös propyylietanoaatti tai etikkahapon propyyliesteri). Tuote kuuluu estereihin. (3 p.)

(jatkuu seuraavalla sivulla)

TEHTÄVÄ 5 (jatkoa edelliseltä sivulta)

- c. Kohdassa a esitetty reaktio päättyy tasapainotilaan, jota kuvaavat tasapainovakio K ja Gibbsin energian muutos ΔG° . K ja ΔG° riippuvat toisistaan yhtälön $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$ mukaisesti. Yhtälössä R on yleinen kaasuvakio $8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ja T lämpötila Kelvin –asteina. Laske reaktion ΔG° lämpötilassa $25 \text{ }^\circ\text{C}$, kun tiedetään, että reaktion tasapainovakio tässä lämpötilassa on 5.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K, \text{ jossa } R = 8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}, T = (25+273) \text{ K ja } K = 5$$

$$\Delta G^\circ = -8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 5 = -3987,74 \text{ Jmol}^{-1} \approx -4000 \text{ Jmol}^{-1}$$

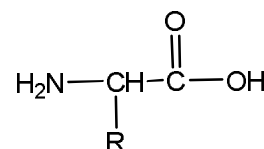
Vastaus: $\Delta G^\circ = -4000 \text{ Jmol}^{-1}$

Pisteet: Yhtälöön oikein sijoitetut arvot 2 p. ja oikein laskettu lasku ja oikein ilmoitettu vastaus 2 p.

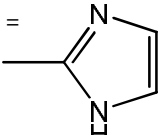
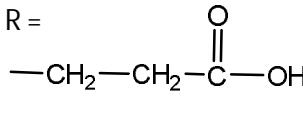
Mikäli vastaus on ilmoitettu useiden merkitsevien numeroiden tarkkuudella, on vähennetty 1 p.

TEHTÄVÄ 6

Luonnon aminohapot ovat α -aminokarboksylihappoja. Niiden yleinen rakenne on esitetty oheisessa kuvassa. Kuvassa esiintyvä ryhmä R voi olla alkyyliketju tai aryyli-ryhmä ja se voi sisältää myös funktionaalisia ryhmiä. Proteiineissa sivuketjuilla on huomattava merkitys: ne osallistuvat proteiinien molekyyllinsäisiin ja molekyylien välisiin vuorovaikutuksiin. Entsyymeissä sivuketjujen funktionaaliset ryhmät osallistuvat proteiinien katalysoimiin reaktioihin toimien katalyyttisesti aktiivisina ryhminä.



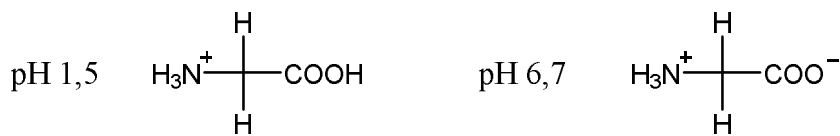
Taulukossa on esitetty muutamia luonnossa esiintyviä aminohappoja ja seuraavalla sivulla on niihin liittyviä kysymyksiä.

Alaniini	Glysiini	Seriini	Histidiini	Glutamiinihappo
R = -CH ₃	R = -H	R = -CH ₂ OH	R = 	R = 

TEHTÄVÄ 6 (jatkoa edelliseltä sivulta)

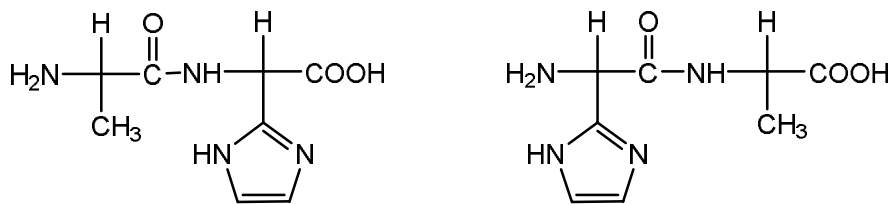
- Glysiinin pK_a - arvot ovat 2.3 ja 9.6. Piirrä glysiinin pääasiallinen ionimuoto pH:ssa 6.7 ja 1.5. Kumpi näistä on glysiinin kahtaisioninen muoto?
- Aminohapot voivat reagoida keskenään ja muodostaa dipeptidejä. Piirrä dipeptidit, jotka voivat muodostua, kun histidiini ja alaniini reagoivat keskenään.
- Mikä taulukossa esitetyistä aminohapoista ei ole optisesti aktiivinen? Mistä sen voi päätellä?
- Mitkä ylläesitetyistä aminohapoista sisältävät funktionaalisia ryhmiä, jotka voivat toimia entsyymien happo- tai emäskatalysaattoreina?

a.



Kahtaisioni on pH:ssa 6,7 vallitseva muoto.

b.



- Glysiini ei ole optisesti aktiivinen. Siinä ei ole kiraliakeskusta eli hiiltä, jossa olisi neljä erilaista ryhmää kiinni
- Glutamiinihapossa on karboksyylihapporyhmä, joka voi toimia happokatalysaattorina ja histidiinissä on aminoryhmä, joka voi toimia emäskatalysaattorina.

Pisteet. a-kohta: oikeat rakenteet ja oikein tunnistettu kahtaisioni kukin 1 p.

b-kohta: kumpikin rakenne 1,5 p. Mikäli rakenteet ovat väärin, mutta niissä esiintyy peptidisidos, on annettu 1 p.

c-kohta: riittävästi perusteltu oikea vastaus 2 p.

d-kohta: 1 p. kummastakin

1	Vety	H	1,00794(7)	59	Praseodyymi	Pr	140,90765(2)
2	Helium	He	4,002602(2)	60	Neodyymi	Nd	144,242(3)
3	Litium	Li	6,941(2)	61	Prometium	Pm	146,9151*
4	Beryllium	Be	9,012182(3)	62	Samarium	Sm	150,36(2)
5	Boori	B	10,811(7)	63	Europium	Eu	151,964(1)
6	Hiili	C	12,0107(8)	64	Gadolinium	Gd	157,25(3)
7	Typpi	N	14,0067(2)	65	Terbium	Tb	158,92535(2)
8	Happi	O	15,9994(3)	66	Dysprosium	Dy	162,500(1)
9	Fluori	F	18,9984032(5)	67	Holmium	Ho	164,93032(2)
10	Neon	Ne	20,1797(6)	68	Erbium	Er	167,259(3)
11	Natrium	Na	22,98976928(2)	69	Tulium	Tm	168,93421(2)
12	Magnesium	Mg	24,3050(6)	70	Ytterbium	Yb	173,04(3)
13	Alumiini	Al	26,9815386(8)	71	Lutetium	Lu	174,967(1)
14	Pii	Si	28,0855(3)	72	Hafnium	Hf	178,49(2)
15	Fosfori	P	30,973762(2)	73	Tantaali	Ta	180,94788(2)
16	Rikki	S	32,065(5)	74	Volframi	W	183,84(1)
17	Kloori	Cl	35,453(2)	75	Renium	Re	186,207(1)
18	Argon	Ar	39,948(1)	76	Osmium	Os	190,23(3)
19	Kalium	K	39,0983(1)	77	Iridium	Ir	192,217(3)
20	Kalsium	Ca	40,078(4)	78	Platina	Pt	195,084(9)
21	Skandium	Sc	44,955912(6)	79	Kulta	Au	196,966569(4)
22	Titaani	Ti	47,867(1)	80	Elohopea	Hg	200,59(2)
23	Vanadiini	V	50,9415(1)	81	Tallium	Tl	204,3833(2)
24	Kromi	Cr	51,9961(6)	82	Lyijy	Pb	207,2(1)
25	Mangaani	Mn	54,938045(5)	83	Vismutti	Bi	208,98040(1)
26	Rauta	Fe	55,845(2)	84	Polonium	Po	208,9824*
27	Koboltti	Co	58,933195(5)	85	Astatiini	At	209,9871*
28	Nikkeli	Ni	58,6934(2)	86	Radon	Rn	222,0176*
29	Kupari	Cu	63,546(3)	87	Frankium	Fr	223,0197*
30	Sinkki	Zn	65,409(4)	88	Radium	Ra	226,0254*
31	Gallium	Ga	69,723(1)	89	Aktinium	Ac	227,0277*
32	Germanium	Ge	72,64(1)	90	Torium	Th	232,03806(2)
33	Arseeni	As	74,92160(2)	91	Protaktinium	Pa	231,03588(2)
34	Seleeni	Se	78,96(3)	92	Uraani	U	238,02891(3)
35	Bromi	Br	79,904(1)	93	Neptunium	Np	237,0482*
36	Krypton	Kr	83,798(2)	94	Plutonium	Pu	244,0642*
37	Rubidium	Rb	85,4678(3)	95	Amerikium	Am	243,0614*
38	Strontium	Sr	87,62(1)	96	Curium	Cm	247,0704*
39	Yttrium	Y	88,90585(2)	97	Berkelium	Bk	247,0703*
40	Zirkonium	Zr	91,224(2)	98	Kalifornium	Cf	251,0796*
41	Niobi, Niobium	Nb	92,90638(2)	99	Einsteinium	Es	252,0830*
42	Molybdeeni	Mo	95,94(2)	100	Fermium	Fm	257,0951*
43	Teknetium	Tc	98,9063*	101	Mendelevium	Md	258,0984*
44	Rutenium	Ru	101,07(2)	102	Nobelium	No	259,1010*
45	Rodium	Rh	102,90550(2)	103	Lawrencium	Lr	260,1097*
46	Palladium	Pd	106,42(1)	104	Rutherfordium	Rf	261,1088*
47	Hopea	Ag	107,8682(2)	105	Dubnium	Db	262,1141*
48	Kadmium	Cd	112,411(8)	106	Seaborgium	Sg	263,1219*
49	Indium	In	114,818(3)	107	Bohrium	Bh	264,12*
50	Tina	Sn	118,710(7)	108	Hassium	Hs	[277]
51	Antimoni	Sb	121,760(1)	109	Meitnerium	Mt	268,1388*
52	Telluuri	Te	127,60(3)	110	Darmstadtium	Ds	272,1535*
53	Jodi	I	126,90447(3)	111	Röntgenium	Rg	[272]
54	Ksenon	Xe	131,293(6)	112	Ununbium	Uub	[285]
55	Cesium	Cs	132,9054519(2)	114	Ununquadium	Uuq	[289]
56	Barium	Ba	137,327(7)	116	Ununhexium	Uuh	[289]
57	Lantaani	La	138,90547(7)	118	Ununoctium	Uuo	[293]
58	Cerium	Ce	140,116(1)				