

Palautettava tiistaina 3.12.2019 klo 23:59 mennessä MyCourses-alustalle yhtenä PDF tiedostona. Huom! Tämän jälkeen systeemi siirtyy vertais- ja itsearviointivaiheeseen ja mallivastaukset tulevat näkyville, joten vastausten palauttaminen myöhässä ei onnistu. **Ei opiskelijanumeroa tai nimeä laskuharjoituspapereihin tai harjoitustiedoston nimeen!** Tämän viikon harjoituksessa on poikkeuksellisesti kaksi BONUS tehtävää, joista ensimmäinen on merkittävästi toista helpompi.

BONUS 1 (6 p.)

Hygroskooppisista ominaisuuksistaan johtuen kuparisulfaattia käytetään taideteosten lisäksi myös kuivausaineena, esimerkiksi veden poistamisessa etanolista.

1.1 Etanolin massaosuus voidaan nostaa väkevöimällä korkeintaan 95,5 %. Tällöin (valitse oikea vaihtoehto) ... (1 p.)

- a) veden ja etanolin höyrynpaineet ovat samat.
- b) etanolin mooliosuudet nesteessä ja höyryssä ovat samat.
- c) vesi muodostaa stabiilin kompleksin etanolin kanssa.
- d) etanoli absorboi vesihöyryä ilmasta.

Mallivastaus:

1.1 b) Etanoli-vesi systeemi muodostaa tietyllä mooliosuudella atseotrooppisen seoksen. Atseotrooppisessa seoksessa tislauksessa muodostuvalla kaasulla on sama koostumus kuin nesteellä, jolloin tislaminen ei muuta näytteen koostumusta.

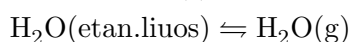
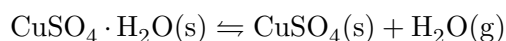
Väkevöinnin jälkeen etanolia kuivataan lisäämällä siihen vedetöntä kuparisulfaattia. Jonkin ajan kuluttua neste dekantoidaan ja siihen lisätään uusi erä kuparisulfaattia. Kun prosessia on toistettu 2-3 kertaa, kunnes kuparisulfaatti ei enää muutu siniseksi. Veden 1. aktiivisuuserroinsovimuksen mukaiseksi aktiivisuuskertoimeksi liuoksessa tiedetään 2,45 ja puhtaan veden höyrynpaine on sama kuin edellisessä tehtävässä, eli $p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 3200 \text{ Pa}$. Tasapainopaine kuparisulfaatin monohydraatin yllä on puolestaan 107 Pa.

1.2 Kirjoita astiassa vallitsevat tasapainot viimeisessä kuparisulfaatin lisäyksessä, jolloin kuparisulfaattia on ylimäärä. (2 p.)

Mallivastaus:

1.2 Kun käsittely on toistettu riittävän monta kertaa, liuos ei enää muutu siniseksi ja kupari muodostaa pentahydraatin sijaan monohydraattia. Tämän voi päätellä siitä, että muutaman käsittelyn jälkeen kuparisulfaattia on ylimäärin suhteessa veteen ja monohydraatti on hallitseva muoto.

Tehtävän tilanteessa vallitsee siis kaksi tasapainoa:



Kommentti: Minkä takia väritön liuos on monohydraattia trihydraatin sijaan? Tämän pystyy päättämään yllä esitettyyn tapaan, mutta sen lisäksi asian voi todeta myös Gibbsin energiaan perustuvalla tasapainotarkastelulla, kun kuparisulfaattia on ylimäärä. Tarkastellaan siis tasapainoreaktiota tri- ja monohydraatin välillä:

$$2 \text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$$

$$\Delta H = (3 \cdot (-1084,4) - 2 \cdot (-770,4) - (-1688,7)) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -23,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Koska reaktioiden entropian muutokset ovat kondensoiduille faaseille pieniä verrattuna entalpian muutokseen, niin Gibbsin energialle saadaan:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G \approx \Delta H$$

$$\Delta G < 0$$

Kuparisulfaatti esiintyy siis monohydraattina.

- 1.3 Mikä on pienin veden määrä (massaprosenteissa), joka tällä menetelmällä voidaan saavuttaa huoneenlämmössä? (3 p.)

Mallivastaus:

1.3 Tasapainossa veden tasapainopaine monohydraatin yllä $p_{\text{H}_2\text{O}}$ on sama kuin veden osapaine kaasufaasissa, joka puolestaan on yhtä suuri kuin veden höyrynpaine etanoliliuoksen yllä p_{el} :

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{el}} = 107 \text{ Pa}$$

Niinpä veden höyrynpaine liuoksessa on kytköksissä sen 1. aktiivisuuserroinsopimuksen mukaiseen aktiivisuuteen $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ja aktiivisuuskertoimeen $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ yhtälöllä

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} = a_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

missä $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ on puhtaan veden höyrynpaine.

Tästä seuraa:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^* \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{107 \text{ Pa}}{3200 \text{ Pa} \cdot 2,45} = 0,013648$$

Veden massaprosentti:

$$m - \%(H_2O) = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{C_2H_5OH}} = \frac{x_{H_2O} \cdot M(H_2O)}{x_{H_2O} \cdot M(H_2O) + (1 - x_{H_2O})M(C_2H_5OH)}$$

$$m - \%(H_2O) = \frac{0,013648 \cdot 18,016 \frac{g}{mol}}{0,013648 \cdot 18,016 \frac{g}{mol} + (1 - 0,013648) \cdot (2 \cdot 12,01 + 16,00 + 6 \cdot 1,008) \frac{g}{mol}}$$

$$m - \%(H_2O) = 0,00538$$

$$m - \%(H_2O) = 0,54 \%$$

BONUS 2 (12 p.)

Teekkari päättää tehdä termodynaamisella tarkkuudella laskun, jossa etikkahappoliuoksen pH (hydroniumionien molaalisuus) selvitetään, kun tunnetaan etikkahapon pitoisuus. Etikkahapon kaltaisen heikon hapon (ROOH) happovakio molaalisuusskaalassa on määriteltä yhtälöllä

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{ROO^-}}{a_{ROOH} a_{H_2O}} .$$

Kemiallinen termodynamiikka -kurssin laboratoriotöissä teekkari on mitannut etikkahapon happovakioksi $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ lämpötilassa 25 °C. Hän haluaa tietää hydronium- ja hydroksidi-ionien molaalisuudet huoneenlämpöisessä 0,200 mol/kg etikkahappoliuoksessa.

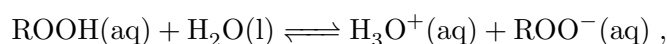
1.1. Näytä määritelmän perusteella, että heikkojen happojen laimeissa liuksissa pätee

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2 b_{H_3O^+} b_{ROO^-}}{b_{ROOH} b^{\circ}} ,$$

missä $b_{H_3O^+}$, b_{ROO^-} ja b_{ROOH} ovat hydroniumionin, hapon konjugaattiemäksen ja itse hapon molaalisuudet, γ_{\pm} on keskiaktiivisuuserroin ja $b^{\circ} = 1,0 \text{ mol kg}^{-1}$. Muista perustella käyttämäsi approksimaatiot. (2 p.)

Mallivastaus:

1.1 Etaanihapon dissosiaatioreaktio on



missä ROOH = CH₃COOH.

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{ROO^-}}{a_{ROOH} a_{H_2O}} \quad (2)$$

Koska tässä tapauksessa löytyy selvä liuotin (vesi), käytetään II aktiivisuuserroin-sopimusta molaalisuuksien avulla määritettynä. Liuottimen standarditila on silloin puhdas aine, jonka aktiivisuudelle pätee

$$a_{H_2O} = \gamma_{H_2O} x_{H_2O} . \quad (3)$$

Laimeassa liuoksessa voidaan approksimoida, että $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$. Laimeudesta seuraa myös, että $x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, jolloin $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$. Vastaavasti liunneiden aineiden aktiivisuudet saadaan kaavasta

$$a_i = \gamma_i \frac{b_i}{b^\circ},$$

missä a_i on komponentin i aktiivisuus, γ_i on komponentin aktiivisuuskertoimen, b_i on komponentin molaalisuus ja $b^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Koska liuos on laimea voidaan myös varauksettomalle etaanihappomolekyyliä approksimoida ($\gamma_{\text{ROOH}} \approx 1$), sen sijaan varatuille ioneille tätä approksimaatiota pitkän kantaman Coulombin vuorovaikutusten takia voidaan tehdä. Sijoittamalla tiedot tasapainovakioon saadaan

$$K_a = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{b_{\text{H}_3\text{O}^+}}{b^\circ} \cdot \gamma_{\text{ROO}^-} \frac{b_{\text{ROO}^-}}{b^\circ}}{1 \cdot \frac{b_{\text{ROOH}}}{b^\circ} \cdot 1}$$

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2 b_{\text{H}_3\text{O}^+} b_{\text{ROO}^-}}{b_{\text{ROOH}} b^\circ},$$

missä on käytetty keskiaktiivisuuskertoimen määritelmää

$$(\gamma_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} = (\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-}.$$

Tehtävän systeemissä

$$\begin{aligned}\gamma_+ &= \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ \nu_+ &= 1 \\ \gamma_- &= \gamma_{\text{ROO}^-} \\ \nu_- &= 1 \\ \rightarrow \gamma_{\pm}^2 &= \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{ROO}^-}.\end{aligned}$$

- 1.2. Arvioi aluksi liuoksen ionivahvuus olettamalla, että $\gamma_{\pm} = 1$. Muista perustella mahdolliset muut käyttämäsi approksimaatiot. (3 p.)

Mallivastaus:

1.2 Ionivahvuuden kaava molaalisuuksien avulla esitettynä on

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \left[z_i^2 \frac{b_i}{b^\circ} \right],$$

missä z_i^2 on hidun i varausluku. Voimme approksimoida liuoksen molaalisuuksien arvoa olettamalla aluksi, että $\gamma_{\pm} = 1$. Kyseessä on hapan liuos, joten veden ionitulos-ta aiheutuva hydroksidi-ionien pitoisuus tiedetään häviävän pieneksi. Jos etaanihapon molaalisuus vähenee määrällä x , niin silloin hydronium- ja etanaatti-ionien molaalisuudet kasvavat vastaavasti määrällä x .

| | ROOH | H ₃ O ⁺ | ROO ⁻ |
|--------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| molaalisuus alussa | 0,2 mol kg | 0 | 0 |
| molaalisuus tasapainossa | 0,2 mol kg – x | x | x |

H₃O⁺-ionien molaalisuus on nolla alussa, koska veden ionitulo jätettiin huomioimatta. Näin ollen tasapainossa täytyy päteä

$$K_a = \frac{x^2}{(b_{\text{ROOH}} - x)b^\circ}$$

$$b^\circ K_a (b_{\text{ROOH}} - x) = x^2$$

$$x^2 + b^\circ K_a x - b^\circ b_{\text{ROOH}} K_a = 0$$

$$x = \frac{-b^\circ K_a \pm \sqrt{(b^\circ K_a)^2 + 4 \cdot 1 \cdot b^\circ b_{\text{ROOH}} K_a}}{2 \cdot 1}$$

$$x = \frac{-1,0 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{2}$$

$$+ \frac{\sqrt{(1,0 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1 \cdot 0,2 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}}{2}$$

$$x = 0,0018620992 \text{ mol kg}^{-1} = b_{\text{ROO}^-} = b_{\text{H}_3\text{O}^+} .$$

Negatiivinen juuri voidaan todeta epäfysikaaliseksi, koska molaalisuus on aina epänegatiivinen suure. Lasketaan ionivahvuus.

$$I = \frac{1}{2} \left[(1)^2 \cdot \frac{0,0018620992 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} + (-1)^2 \cdot \frac{0,0018620992 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} \right]$$

$$I = 0,0018620992 \approx 0,00186 .$$

Tarkennetaan sitten edellä laskettua arviota pH:lle kurssin uusia työkaluja hyödyntäen:

- 2.1 Valitse ionivahvuuteen sopiva aktiivisuuskorroinmalli ja selvitä keskiaktiivisuuskorroin 1.2-kohdassa laskemallasi ionivahvuudella. Laske sitten hydroniumionien molaalisuus 1.1-kohdassa johtamastasi yhtälöstä. Poikkeako keskiaktiivisuuskorroin ideaalisen laimean liuoksen arvosta? Selitä mahdollinen poikkeama fysikaalisesti. (3 p.)

Mallivastaus:

2.1 Lasketaan keskiaktiivisuuskerron Daviesin yhtälöllä:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{\frac{1}{2}}}{1 + BI^{\frac{1}{2}}} + CI$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,51 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot (0,0018620992)^{\frac{1}{2}}}{1 + (0,0018620992)^{\frac{1}{2}}} + 0,153 \cdot (0,0018620992)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,0208122574$$

$$\gamma_{\pm} = 0,9532081404$$

$$\gamma_{\pm} \approx 0,953$$

Arvo poikkeaa ykkösestä, koska ionien väliset vuorovaikutukset ovat voimakkaita. Nyt voidaan laskea tarkempi arvo hydroniumionien molaalisuudelle.

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2 x^2}{(b_{\text{ROOH}} - x)b^{\circ}}$$

$$b^{\circ} K_a (b_{\text{ROOH}} - x) = \gamma_{\pm}^2 x^2$$

$$\gamma_{\pm}^2 x^2 + b^{\circ} K_a x - b^{\circ} b_{\text{ROOH}} K_a = 0$$

$$x = \frac{-b^{\circ} K_a \pm \sqrt{(b^{\circ} K_a)^2 + 4\gamma_{\pm}^2 b^{\circ} b_{\text{ROOH}} K_a}}{2\gamma_{\pm}^2}$$

$$x = \frac{-1,0 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,9532081404^2}$$

$$+ \frac{\sqrt{(1,0 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,9532081404^2 \cdot 0,2 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,9532081404^2}$$

$$x = b_{\text{ROO}^-} = b_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,0019530589 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$x = b_{\text{ROO}^-} = b_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 0,00195 \text{ mol kg}^{-1}.$$

- 2.2. Laske tämän jälkeen iteratiivisesti tarkempi ionivahvuuden arvo saamallasi hydronium-konsentraatiolla, selvitä sen perusteella keskiaktiivisuuskerron ja laske uusi hydronium-konsentraatio 2.1-kohdan tapaan. Vertaa tuloksia keskenään. Mitä tulokset kertovat tekemistäsi approksimaatioista? (3 p.)

Mallivastaus:

2.2 Sitten vain hommiin.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \left[z_i^2 \frac{b_i}{b^{\circ}} \right]$$

$$I = \frac{1}{2} \left[(1)^2 \cdot \frac{0,0019530589 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} + (-1)^2 \cdot \frac{0,0019530589 \text{ mol kg}^{-1}}{1 \text{ mol kg}^{-1}} \right]$$

$$I = 0,0019530589 \approx 0,00195.$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{\frac{1}{2}}}{1 + BI^{\frac{1}{2}}} + CI$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,51 \cdot |1 \cdot (-1)| \cdot (0,0019530589)^{\frac{1}{2}}}{1 + (0,0019530589)^{\frac{1}{2}}} + 0,153 \cdot (0,0019530589)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,0212859257$$

$$\gamma_{\pm} = 0,9521690797$$

$$\gamma_{\pm} \approx 0,952$$

$$x = \frac{-b^{\circ}K_a \pm \sqrt{(b^{\circ}K_a)^2 + 4\gamma_{\pm}^2 b^{\circ}b_{\text{ROOH}}K_a}}{2\gamma_{\pm}^2}$$

$$x = \frac{-1,0 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,9521690797^2}$$

$$+ \frac{\sqrt{(1,0 \text{ mol kg}^{-1} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,9521690797^2 \cdot 0,2 \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,9521690797^2}$$

$$x = b_{\text{ROO}^-} = b_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,0019551798 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$x = b_{\text{ROO}^-} = b_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 0,00196 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Molaalisuudet ovat sen verran isoja, että veden autoionisaation huomioimatta jättäminen on perusteltua. Ioneista aiheutuvan epäideaalisuuden huomioimatta jättäminen aiheuttaa noin 3 % virheen hydroniumioneiden (ja siten pH:n) määrittämisessä. Onko tämä virhe sitten liian suuri vai mitättömän pieni riippuu siitä, mitä tuloksilla halutaan tehdä.

2.3 Miksi tyypillisesti laimeissa liuksissa on mielekkäämpää käyttää molaalisuuksia liuenneiden komponenttien määrien kuvaamiseen kuin konsentraatioita? (1 p.)

Mallivastaus:

2.3 Liuoksen konsentraation määrittämiseen pitää tietää liuoksen tilavuus, joka riippuu ulkoisista olosuhteista (kuten paine ja lämpötila) sekä myös seoksen koostumuksesta. Liuottimen massa kuitenkin on (lähes) vakio ja yleensä se voidaan määrittää hyvin tarkasti. Myös liuotettu aine voidaan punnita hyvin tarkasti, ennen kuin se lisätään seokseen. Väkevissä liuksissa liuottimen ja liuotettavan aineen ero ei välttämättä ole kovin selkeä (esim. 1:1 vesi-etanoli-seos), mutta melko laimeissa liuksissa, joissa II aktiivisuuserroinsopimusta yleensä käytetään, on luonnollisesti selvä liuotin.

KOMMENTTI: Kun tehdään tarkkaa analyttistä työtä, täytyy liuosten mahdollinen epäideaalinen käyttäytyminen huomioida käyttämällä konsentraatioiden sijaan aktiivisuuksia ja aktiivisuuskertoimia.