CHEM-A2250 Fysikaalinen kemia Bio-IT:lle
2. välikoe 14.12.2016
Ratkaisut

1.

$$-\frac{d[\mathrm{NO}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{O_3}]}{dt} = k[\mathrm{NO}]\cdot[\mathrm{O_3}]$$

$[\mathrm{NO}]_o = [\mathrm{O_3}]_o \;\Rightarrow$ joka hetki $[\mathrm{NO}] = [\mathrm{O_3}] \;\Rightarrow\; -\frac{d[\mathrm{O_3}]}{dt} = k[\mathrm{O_3}]^2$

$$\int_{[\mathrm{O_3}]_o}^{[\mathrm{O_3}]} \frac{d[\mathrm{O_3}]}{[\mathrm{O_3}]^2} = -\int_0^t k\,dt \quad\Rightarrow\quad \frac{1}{[\mathrm{O_3}]} - \frac{1}{[\mathrm{O_3}]_o} = kt$$

$$[\mathrm{O_3}] = \left(kt + \frac{1}{[\mathrm{O_3}]_o}\right)^{-1} = \left(1{,}3\cdot10^{6}\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}\cdot 2{,}0\ \mathrm{s} + \frac{1}{1\cdot10^{-6}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right)^{-1} = \mathbf{2{,}8\cdot10^{-7}\ mol\ dm^{-3}}$$

2.

K_b:n laskeminen difenyyliliuoksesta:

$$m_{\text{difenyyli}} = \frac{n_{\text{difenyyli}}}{w_{\text{tolueeni}}} = \frac{5{,}00\ \mathrm{g}/154\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}{0{,}100\ \mathrm{kg}}$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{\Delta T_{b,\text{difenyyli}}}{m_{\text{difenyyli}}} = \frac{(111{,}68-110{,}60)\mathrm{K}\cdot 0{,}100\ \mathrm{kg}}{\left(5{,}00\ \mathrm{g}/154{,}21\ \mathrm{g\,mol^{-1}}\right)} = 3{,}331\ \mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$$

Aineen X moolimassan laskeminen:

$$m_{\mathrm{X}} = \frac{n_{\mathrm{X}}}{w_{\text{tolueeni}}} = \frac{6{,}00\ \mathrm{g}/M_{\mathrm{X}}}{0{,}200\ \mathrm{kg}} = \frac{\Delta T_{b,X}}{K_b}$$

$$M_X = \frac{6{,}00\ \mathrm{g}\cdot K_b}{0{,}200\ \mathrm{kg}\cdot\Delta T_{b,X}} = \frac{6{,}00\ \mathrm{g}\cdot 3{,}331\ \mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}}{0{,}200\ \mathrm{kg}\cdot(112{,}00-110{,}60)\mathrm{K}} = \mathbf{71{,}4\ g\ mol^{-1}}$$

3.

Tasapaino (Cd+Zn)-sula $\Leftrightarrow$ (Cd+Zn)-höyry

Sulassa $x_{\mathrm{Zn}} = 0{,}35$ ja $x_{\mathrm{Cd}} = 0{,}65$

$\log_{10}\gamma_{\mathrm{Zn}} = 0{,}38\cdot0{,}65^2 - 0{,}13\cdot0{,}65^3 = 0{,}125 \;\Rightarrow\; \gamma_{\mathrm{Zn}} = 1{,}3335$

Reaaliseos: $a_{\mathrm{Zn}} = \frac{P_{\mathrm{Zn}}}{P^{\bullet}_{\mathrm{Zn}}} = \gamma_{\mathrm{Zn}} x_{\mathrm{Zn}}$

$$P_{\mathrm{Zn}} = \gamma_{\mathrm{Zn}}\cdot x_{\mathrm{Zn}}\cdot P^{\bullet}_{\mathrm{Zn}} = 1{,}3335\cdot0{,}35\cdot3{,}25\cdot10^{-4}\ \mathrm{bar} = \mathbf{1{,}52\cdot10^{-4}\ bar}$$

4.

a)
Kennokaavio:
$Ag(s)\,|\,Ag^+(aq)\,||\,I^-(aq)\,|\,AgI(s)\,|\,Ag(s)\,|$

Elektrodireaktiot:
VE: $Ag(s) \Leftrightarrow Ag^+(aq) + e^-$
OE: $AgI(s) + e^- \Leftrightarrow Ag(s) + I^-(aq)$ $\quad n = 1$

Kennoreaktio:
$AgI(s) \Leftrightarrow Ag^+(aq) + I^-(aq)$

b)
Kennoreaktiosta

$$\Delta G_{R,m} = \sum_i \nu_i \mu_i = \mu^o_{Ag^+} + RT \ln a_{Ag^+} + \mu^o_{I^-} + RT \ln a_{I^-} - \mu^o_{AgI} = \Delta G^o_{r,m} + RT \ln\left(a_{Ag^+} \cdot a_{I^-}\right)$$

Sähkökem. tasapainossa $\Delta G_{R,m} = -nFE$ ja $\Delta G°_{R,m} = -nFE°$
$\Rightarrow$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln\left(a_{Ag^+} \cdot a_{I^-}\right)$$

c)
Kemiallisessa tasapainossa $\Delta G_{R,m} = 0$ ja $E = 0$, joten

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln\left(a_{Ag^+} \cdot a_{I^-}\right)_{eq} = E^o - \frac{RT}{nF} \ln K_{sp} = 0$$

$$E = E^o_{OE} + \left(-E^o_{VE}\right) = -0{,}1522\,V + \left(-0{,}7991 V\right) = -0{,}9513\,V$$

$$K_{sp} = \exp\left(\frac{nFE^o}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485\,C\,mol^{-1} \cdot \left(-0{,}9513\,V\right)}{8{,}314\,JK^{-1}mol^{-1} \cdot 298\,K}\right) = \exp\left(-37{,}05\right) = \mathbf{8{,}3{\cdot}10^{-17}}$$

5.

$BaSO_4(s) \Leftrightarrow Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

$BaSO_4$:n liukoisuus $c = c_{Ba^{2+}} = c_{SO_4^{2-}}$

$$K_{sp} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = \left(\frac{\gamma_+ \cdot c_{Ba^{2+}}}{c^o}\right) \cdot \left(\frac{\gamma_- \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c^o}\right) = \gamma_\pm^2 \cdot \left(\frac{c_{Ba^{2+}}}{c^o}\right) \cdot \left(\frac{c_{SO_4^{2-}}}{c^o}\right) \approx \left(\frac{c_{Ba^{2+}}}{c^o}\right) \cdot \left(\frac{c_{SO_4^{2-}}}{c_o}\right) = \left(\frac{c}{c^o}\right)^2$$

$$c = c^o \cdot \sqrt{K_{sp}} = 1 mol\,dm^{-3} \cdot \sqrt{1{,}10 \cdot 10^{-10}} = 1{,}049 \cdot 10^{-5}\,mol\,dm^{-3} = 1{,}049 \cdot 10^{-2}\,mol\,m^{-3}$$

$\Lambda^o_{m,BaSO_4}$ = (127,26 + 160,04) S cm^2 mol^{-1} = 287,30 S cm^2 mol^{-1} = 2,8730·10^{-2} S m^2 mol^{-1}

$\kappa = c \cdot \Lambda_m \approx c \cdot \Lambda^o_m$ koska liukoisuus pieni

$$\kappa = 1{,}049 \cdot 10^{-2}\,mol\ m^{-3} \cdot 2{,}8730 \cdot 10^{-2}\,S\ m^2\ mol^{-1} = \mathbf{3{,}014{\cdot}10^{-4}\ S\ m^{-1}}$$