

KE-31.2100 FYSIKAALINEN KEMIA II
Tentti 30.10.2006

Tehtävissä tarvittavat termodynaamisten suureiden lukuarvot etsitään monisteesta G. Fabricius, et al., Fysikaalisen kemian taulukoita, Otatieto, moniste no 548.

HUOM! Ratkaisut on perusteltava ja kaikki tehtävissä esille tulevat suureet määriteltävä. **Kiinnittäkää myös huomiota vastaustenne siisteyteen ja luettavuuteen.**

(1)

Aktiivisuuskertoimet γ_i sulassa uraani (U) + hopea (Ag) lämpötilassa 1400 K tunnetaan sulan mooliosuuksien funktiona seuraavasti

$$\ln(\gamma_{Ag}) = 2,83 \cdot (x_U)^2; \quad \ln(\gamma_U) = 3,50 \cdot (x_{Ag})^2 \quad \text{vertailuseoksena on ideaaliseos}$$

Laske reaalisen sulafaasin kokonaishöyrynpaine P uraanin mooliosuudessa $x_U = 0,035$, kun tunnetaan sulan puhtaiden komponenttien höyrynpaineet 1400 K lämpötilassa: $P_{Ag}^* = 8,0 \cdot 10^{-5}$ atm ja $P_U^* = 5,7 \cdot 10^{-13}$ atm.

$$7,7 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$$

(2)

Sähkökemiallisessa kennossa on $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb} - \text{elektrodi}$ ja $\text{F}^- | \text{PbF}_2 | \text{Pb} - \text{elektrodi}$ lämpötilassa 25 °C.

- Mikä on näistä kahdesta elektrodista muodostuvan kennon kennoreaktio?
- Johda ko. kennoreaktion ΔG :n ja sähkömotorisen voiman lauseke.
- Laske saadun lausekkeen avulla PbF_2 :n liukoisuustulo.

$$E^\circ_{\text{F}^- | \text{PbF}_2 | \text{Pb}} = -0,3503 \text{ V}$$

$$\underline{\underline{2,4 \cdot 10^{-8}}}$$

(3)

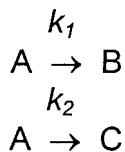
Lämpötilassa 25 °C johtokykykennon resistanssi on 250 Ω , kun kennossa on 0,02 mol dm⁻³ KCl-liuosta, ja 10⁵ Ω , kun kennossa on 6·10⁻⁵ mol dm⁻³ NH₄OH liuosta. 0,02 mol dm⁻³ KCl-liuoksen konduktiivisuus κ on 2,77·10⁻³ S cm⁻¹.

Laske

- kennovakio ja 0,6925 cm⁻¹
- ammoniumhydroksidin, NH₄OH, dissosioitumisaste 6·10⁻⁵ mol dm⁻³ liuoksessa. 42%

X

Aine A hajoaa samanaikaisesti kahdella tavalla



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[C]}$$

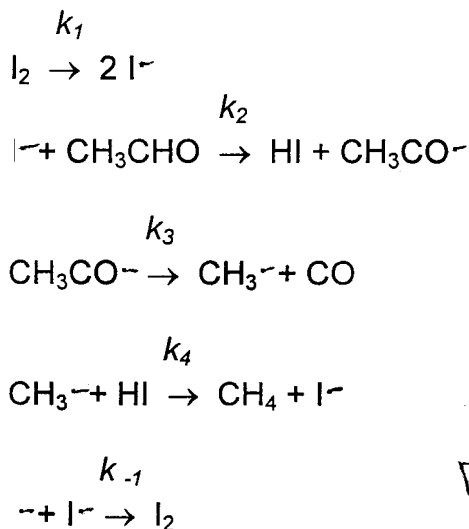
$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A]$$

jossa molemmat reaktiot ovat ensimmäistä kertalukua ja niiden nopeuskertoimet ovat $k_1 = 0,05 \text{ min}^{-1}$ ja $k_2 = 0,008 \text{ min}^{-1}$.

- a) Kuinka suuret ovat aineiden B ja C konsentraatiot lopussa, jos alussa on vain ainetta A konsentraationa 2 mol dm^{-3} ja A:n konsentraatio lopussa on nolla? $[B] = 1,724 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ $[C] = 0,276 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$
- b) Missä ajassa puolet aineesta A on reagoinut?
- c) Missä ajassa B on saavuttanut puolet lopullisesta konsentraatiosta?
- d) Missä ajassa C on saavuttanut puolet lopullisesta konsentraatiosta?
- } 12 min

9

Jodin katalysoimalle asetaldehydin, CH_3CHO , hajoamisreaktiolle on esitetty seuraava (yksinkertaistettu) mekanismi:



$$R = \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{k_2[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{I}^-]}{k_{-1}[\text{I}_2]}$$

Johda lauseke asetaldehydin hajoamisnopeudelle käyttämällä vakiotilaoletusta I^- :n, CH_3CO^- :n ja CH_3^- :n suhteen.

$$K_{sp} = e^A$$

$$\ln K_{sp} = A$$

$$\log K_{sp} = \frac{\ln K_{sp}}{\ln 10} = \frac{A}{\ln 10}$$

$$K_{sp} = 10^{\frac{A}{\ln 10}}$$