

Kem-31.114 Fysikaalinen kemia - Dynamiikka
Tentti 18.12.2000

Tenttipaperiin on merkittävä:

1. Sukunimi (myös entinen) sekä etunimet puhuttelunimi alleviivattuna joka paperiin
2. Osasto ja opiskelijanumero
3. Tentittävä aine ja tentin päivämäärä

HUOM! Ratkaisut on perusteltava ja kaikki tehtävissä esille tulevat suureet määriteltävä. Kiinnittäkäämyös huomiota vastaustenne siisteyteen ja luettavuuteen, opettaja ei osaa tulkita riimu- eikä nuolenpääkirjoitusta.

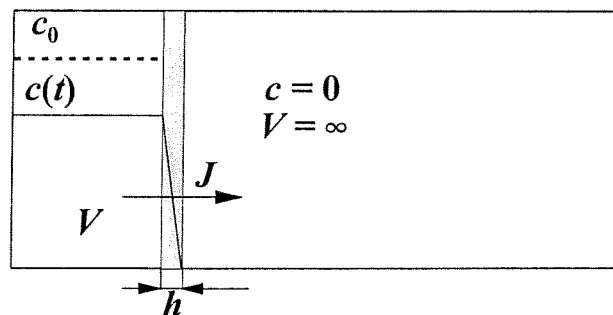
1. 25 °C:ssa oli kyllästetyn talliumbromidiliuoksen konduktiivisuus $295.2 \mu\text{S cm}^{-1}$. Käytetyn veden konduktiivisuus oli $0.2 \mu\text{S cm}^{-1}$. Laske TlBr:n liukoisuustulo, kun Tl^+ - ja Br^- -ionien molaariset konduktiivisuudet ovat 74.7 ja $78.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Vertaa tulosta arvoon, joka saadaan termodynaamisesti laskemalla Gibbsin vapaan muodostumisenergian taulukkoarvojen avulla, jotka ovat seuraavat:

$$\Delta G_{f, \text{Tl}^+}^{\theta}(\text{aq}) = -32.63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f, \text{Br}^-}^{\theta}(\text{aq}) = -102.93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

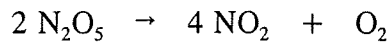
$$\Delta G_{f, \text{TlBr}}^{\theta}(\text{s}) = -166.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Lääkeaineen annostelu ihon lävitse (transdermaali annostelu) voidaan kuvata seuraavalla kaaviolla:

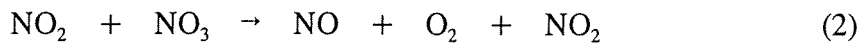


Vasemmalla oleva tila $V = 5 \text{ ml}$ kuvaa lääkelaaustaria, ja oikealla oleva äärettömän suuri tila verenkiertoa. Välissä on annostelua rajoittava membraani, *stratum corneum*, jonka paksuus on $h = 100 \mu\text{m}$. Lääkkeen alkukonsentraatio laastarissa on $c_0 = 100 \mu\text{g ml}^{-1}$, ja diffuusiokerroin membraanissa $D = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Kuinka kauan kestää, ennen kuin annostelunopeus on pienentynyt puoleen alkuperäisestä? Konsentraatioprofiili on membraanissa lineaarinen. Laastarin annostelupinta-ala on 10 cm^2 .

3. Kaasufaasireaktion

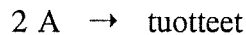


mekanismiksi on todettu



Selvitä reaktion nopeuslaki $r = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$ käyttämällä vakiotila-approksimaatiota väli-
tuotteille NO_3 ja NO . Mikä on reaktion kertaluku?

4. Kaasufaasireaktio



on toisen kertaluvun reaktio. Kun alkukonsentraatio $[\text{A}]_0 = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, ovat reaktion puoliintumisajat 25 ja 35 °C lämpötiloissa seuraavat:

$$T = 25 \text{ °C}: t_{1/2} = 60 \text{ min}$$

$$T = 35 \text{ °C}: t_{1/2} = 30 \text{ min}$$

Laske

- reaktionopeusvakiot molemmissa lämpötiloissa
- reaktion aktivoitumisenergia, E_a , ja Arrheniuksen frekvenssitekijä A (= Arrheniuksen yhtälön 'vakio').

5. Mitkä ovat seuraavien teorioiden periaatteet ja oletukset?

- kaasujen kineettinen teoria
- kaasujen törmäysteoria l. 'hard sphere gas' -malli ja reaktionopeus tämän teorian avulla
- siirtymätila- eli aktivoitujen kompleksien teoria

Kuinka hyvin kohta b) toimii käytännössä? Syyt mahdollisiin poikkeamiin kokeellisista arvoista? Kohdan c) vaikeudet? Matemaattisia kaavoja ei tarvitse muistaa, sanallinen mutta selkeä esitys riittää.