

Kem-31.114 Fysikaalinen kemia - Dynamiikka
Tentti 6.9.2000

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.
Kiinnittäkää myös huomiota vastaustenne siisteyteen ja luettavuuteen, opettaja ei osaa tulkita riimu- eikä nuolenpätkirjoitusta.

1. a) Kalsiumfluoridi on hyvin niukkaliukoista, liukoisuustulo on vain $4 \times 10^{-11} \text{ M}^3$. Laske tämän perusteella kylläisen liuoksen johtokyky.
b) 1.0 mM etikkahappoliuoksen johtokyky on $48.5 \mu\text{S cm}^{-1}$. Mikä on hapon dissosioitumisaste ja happovakion arvo tämän perusteella?

Molaariset johtokyvyt:

$$\text{Ca}^{2+}: 119.00 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1},$$

$$\text{F}^{-}: 55.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1},$$

$$\text{H}^{+}: 349.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}, \text{ ja}$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^{-}: 40.90 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

2. Pienen pallomaisen katalyyttipartikkelin, jonka säde on a , pinnalla tapahtuu 1. kertaluvun heterogeeninen reaktio, jonka nopeus r on

$$r = k c^s.$$

k on reaktion nopeusvakio (cm s^{-1}) ja c^s reagenssin konsentraatio partikkelin pinnalla; reagenssin bulkkonsentraatio on c^b . Jotta reaktio tapahtuisi, täytyy reagenssin saapua partikkelin pinnalle, mikä tapahtuu diffuusiolla. Stationääritilassa diffuusionopeus J on sama kuin reaktionopeus, eli $J = r$. Pallosymmetrisessä tapauksessa diffuusioyhtälön (Fickin 2.laki) ratkaisu stationääritilassa on

$$c(x) = A + \frac{B}{x}$$

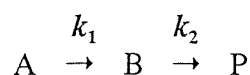
jossa c on konsentraatio, x etäisyys partikkelin pinnalta, ja A ja B reunaehdoista ratkaistavia vakioita. Miten reaktionopeus riippuu partikkelikoosta reunaehdoilla

$$c(x \rightarrow \infty) = c^b,$$

$$c(x = a) = c^s?$$

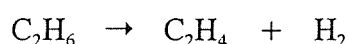
Millä ehdoilla reaktionopeus on diffuusion tai reaktiokinetiikan kontrolloima? Ohje: eliminoi c^s yhtälöistä, sitä ei pystytä mittaamaan.

3. Tarkastellaan kahta peräkkäistä 1. kertaluvun reaktiota



kun $[B]_0 = [P]_0 = 0$. Johda $[A]$, $[B]$ ja $[P]$ ajan funktiona. Ohje: Käytä differentiaaliyhtälöiden ratkaisussa taulukkokirjaa apuna. Hahmottele kuvaajat kvalitatiivisesti. Lisäpiste: Entä jos $k_1 = k_2$?

4. Seurattaessa etaanin hajoamista

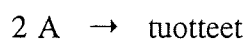


873 K:n lämpötilassa todettiin kokonaispaineen p muuttuvan ajan funktiona seuraavasti:

t / s	0	60	120	180	240	300
p / mmHg	483	506	527	548	567	586

Osoita, että reaktio on 1. kertalukua, ja laske reaktion nopeusvakio kaikkien havaintojen perusteella. Ohje: Ilmaise etaanin paine alkupaineen ja kokonaispaineen avulla.

5. Kaasufaasireaktio



on toisen kertaluvun reaktio. Kun alkukonsentraatio $[A]_0 = 0.1 \text{ M}$, 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

a) reaktionopeusvakiot molemmissa lämpötiloissa

b) reaktion aktivoitumisenergia, E_a , ja Arrheniuksen frekvenssitekijä A (= Arrheniuksen yhtälön 'vakio').