

CHEM-C2200 Kemiallinen termodynamiikka
Tentti 16.02.2015

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.

1.

Paljonko energiaa kuluu kun 1 kg jäätä lämpötilassa -10 °C lämmitetään vesihöyryksi, jonka lämpötila on 110 °C ?

$$C_p(\text{jää}) = 1,975\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$$

$$C_p(\text{vesi}) = 4,185\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$$

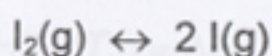
$$C_p(\text{vesihöyry}) = 1,860\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$$

$$\Delta H^{\text{fus}}(273,15\text{ K}) = 333,5\text{ J g}^{-1}$$

$$\Delta H^{\text{vap}}(373,15\text{ K}) = 2257\text{ J g}^{-1}$$

2.

Tarkastellaan reaktiota



- Laske reaktion $\Delta H^{\circ}_{\text{R,m}}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{R,m}}$ ja K_p lämpötilassa $298,15\text{ K}$.
- Laske K_p lämpötilassa 1000 K olettaen, että $\Delta H^{\circ}_{\text{R,m}}$ on vakio.
- Laske lämpötila jossa K_p on $1,000$ olettaen, että $\Delta H^{\circ}_{\text{R,m}}$ on vakio.

3.

Nestemäisen dietyylieetterin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, höyrynpaine on $13,33\text{ kPa}$ lämpötilassa $-11,5\text{ °C}$ ja $53,33\text{ kPa}$ lämpötilassa $17,9\text{ °C}$.

Laske

- moolinen höyrystymisentalpia ΔH_m^{vap} ,
- normaali kiehumispiste (eli kiehumispiste 1 atm paineessa) T_b sekä
- moolinen höyrystymisentropia ΔS_m^{vap} kiehumispisteessä.

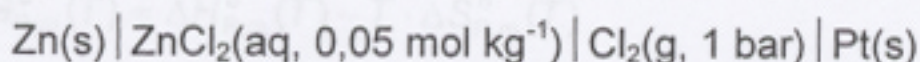
Oleta ΔH_m^{vap} lämpötilasta riippumattomaksi.

4.

Lämpötilassa 25 °C on kaliumkloridin vesiliuoksen molaalisuus $4,800\text{ mol kg}^{-1}$. Tämän liuoksen höyrynpaine on $0,0262\text{ atm}$, kun taas puhtaan veden höyrynpaine on $0,0313\text{ atm}$ samassa lämpötilassa 25 °C . Laske ko. elektrolyyttiliuoksessa veden aktiivisuus ja aktiivisuuserroin.

5.

Laske kennon



sähkömotorinen voima E lämpötilassa 25 °C . Kennoliuoksessa on sinkkikloridin keskiaktiivisuuserroin $\gamma_{\pm} = 0,556$. Oleta kloorikaasu ideaalikaasuksi.

Kaavoja:

$$dw_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}dV = -PdV$$

$$\Delta U = q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \quad \text{ja} \quad \Delta H = q_P = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu_{J-T}$$

$$\Delta H_{R,m}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{f,m}^\circ(i)$$

$$\Delta H_{R,m}^\circ = \Delta U_{R,m}^\circ + RT \cdot \Delta \nu_g$$

$$\Delta H_{R,m}^\circ(T_f) = \Delta H_{R,m}^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta C_{P,m}^\circ dT$$

$$\Delta C_{P,m}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot C_{P,m}^\circ(i)$$

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{R,m}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot S_m^\circ(i)$$

$$\Delta S_{R,m}^\circ(T_f) = \Delta S_{R,m}^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta C_{P,m}^\circ dT}{T}$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = \Delta H \quad \text{ja} \quad \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_{R,m}^\circ}{RT^2} \quad \text{kun } P \text{ on vakio}$$

$$\Delta G_{R,m}^\circ = -RT \cdot \ln K_P$$

$$\Delta G_{R,m}^\circ(T) = \Delta H_{R,m}^\circ(T) - T \cdot \Delta S_{R,m}^\circ(T)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad \text{ja} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta H_m}{RT^2}$$

KÄÄNNÄ!

$$P_i = x_i \cdot P_i^* \quad \mu_i^{\text{solution}} = \mu_i^* + RT \cdot \ln x_i$$

$$\ln x_{\text{solvent}} = \frac{-\Delta G_m^{\text{fus}}}{RT} = \frac{-\Delta H_m^{\text{fus}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f^*} \right)$$

$$T - T_f^* = -K_f m_{\text{solute}}$$

$$\ln x_{\text{solvent}} = \frac{\Delta G_m^{\text{vap}}}{RT} = \frac{\Delta H_m^{\text{vap}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b^*} \right)$$

$$T - T_b^* = K_b m_{\text{solute}}$$

$$-RT \cdot \ln x_{\text{solvent}} = \int_P^{P+\pi} V_m^* dP$$

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad \bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$P_i = a_i \cdot P_i^*$$

$$P_{\text{solute}} = a_{\text{solute}} \cdot k_H$$

$$\Delta G_{R,m} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \cdot \ln a_i$$

$$a_{\text{solute}} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad a_i = \gamma_i \cdot \frac{m_i}{m^{\circ}} \quad \gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \quad \ln \gamma_{\pm} = -1,173 |z_+ z_-| \sqrt{\frac{I}{\text{mol kg}^{-1}}} \quad I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 m_i$$

$$\Delta G_{R,m} = -nFE$$

$$K = (Q)_{\text{eq}} = \prod (a_i)_{\text{eq}}^{\nu_i}$$

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad \Lambda_m^{\circ} = \sum_i \nu_i \lambda_i^{\circ} \quad a_i = \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^{\circ}}$$

$$J_x = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$