

CHEM-A2250 Fysikaalinen kemia BIO-IT:lle
Tentti 12.01.2016

Tehtävissä tarvittavat termodynamiosten 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.

Laske reaktion



termodynamiainen tasapainovakio K lämpötilassa $1025 \text{ } ^\circ\text{C}$ käyttäen tarvittavia termodynamiosten suureiden taulukkoarvoja. Oleta reaktioon osallistuvien aineiden C_P :t lämpötilasta riippumattomiksi vakioiksi.

2.

Typpioksidin, NO, kiinteän olomuodon höyrynpaine on kolmoispisteen läheisyydessä muotoa

$$\ln\left(\frac{P^{\text{solid}}}{\text{mmHg}}\right) = 23,136 - 1975 \cdot \frac{K}{T}$$

ja nestemäisen olomuodon vastaavasti

$$\ln\left(\frac{P^{\text{liquid}}}{\text{mmHg}}\right) = 19,434 - 1568 \cdot \frac{K}{T}$$

Laske

- typpioksidin kolmoispisteen lämpötila T^{triple} ja höyrynpaine P^{triple} .
- typpioksidin höyrystymisentalpia ΔH_m^{vap} , sulamisentalpia ΔH_m^{fus} ja sublimoitumisentalpia ΔH_m^{sub} .

3.

Laske $0,250 \text{ mol dm}^{-3}$ 1-butanoli-vesiliuoksen suhteellinen pintaylimääräkonsentraatio seuraavista koetuloksista $20,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ lämpötilassa:

$C_{1\text{-butanol}} / \text{mol dm}^{-3}$	0,0977	0,193	0,384	0,711
$10^3 \gamma / \text{N m}^{-1}$	56,03	48,08	40,38	28,57

Mitä voit päätellä 1-butanolin käyttäytymisestä saadun tuloksen perusteella?

4.

Laske lyijysulfaatin PbSO_4 liukoisuustulo K_s lämpötilassa 298 K käyttäen sopivia elektrodeja ja yhdistämällä ne kennokaavioksi.

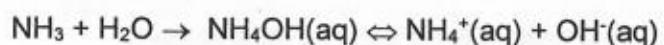
- Kirjoita kennokaavio ja kennoreaktio.
- Laske liukoisuustulon arvo.

KÄÄNNÄ!

5.

Konduktiivisuuskennon resistanssiksi mitattiin 189Ω kennon ollessa täytettynä $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl-liuoksella lämpötilassa 25°C .

Kun sama kenno täytettiin $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NH₃-liuoksella, mitattiin samoissa olosuhteissa kennon resistanssiksi 2460Ω . Laske reaktion (alleviiv.)



tasapainovakion K_c arvo yo. mittaustuloksista.

Ionien molaariset konduktiivisuudet voidaan olettaa pitoisuudesta riippumattomiksi.

CHEM-A2250 Fysikaalinen kemian BioIT:lle Kaavoja

$$dW_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

KÄÄNNÄ!

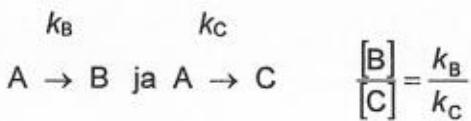
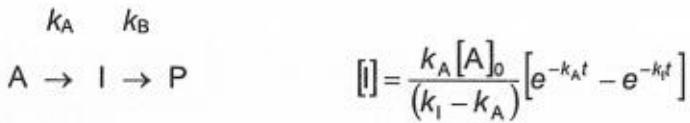
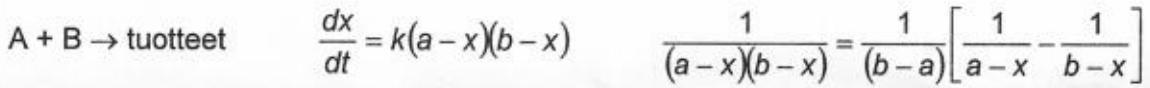
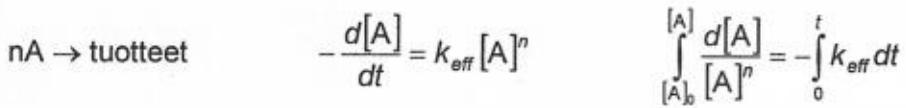
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

$$\ln \frac{P_{\text{höyry}}^{\text{pisara}}}{P^*} = \frac{V_m^{\text{neste}}}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{r} \quad \text{ja} \quad \ln \frac{P_{\text{höyry}}^{\text{kupla}}}{P^*} = - \frac{V_m^{\text{neste}}}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{r}$$

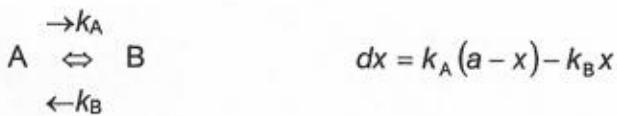
$$\gamma_{\text{SV}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cdot \cos \theta$$

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r \rho_{\text{neste}} g}$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln \left(\frac{c_2}{c^o} \right)} \right)_T = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T$$



$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$



$$R_{\text{happo-emäs}} = (k_o + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-]) \cdot [A]$$

$$R_o = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_2 [\text{S}]_o [\text{E}]_o}{[\text{S}]_o + K_m}$$

$$R_{\text{cat}} = k_p \cdot \theta = k_p \cdot \frac{KP_A}{1+KP_A}$$

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

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

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

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

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

$$P_i = a_i \cdot P_i^* \quad P_{\text{solute}} = a_{\text{solute}} \cdot k_H$$

$$\Delta G_{\text{R,m}} = \sum_i v_i \mu_i \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i$$

$$a_{\text{solute}} = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad a_i = \gamma_i \cdot \frac{m_i}{m^0} \quad \gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-} \quad \ln \gamma_{\pm} = -1,173 \cdot |z_+ \cdot z_-| \sqrt{\frac{l}{\text{mol kg}^{-1}}}$$

$$l = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 m_i$$

$$\Delta G_{\text{R,m}} = -nFE \quad \Delta G_{\text{R,m}}^0 = -nFE^0$$

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

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad \Lambda_m^0 = \sum_i v_i \lambda_i^0 \quad a_i = \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^0}$$

$$J_x = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$