

Vastausaikaa on neljä tuntia. Tentissä saa olla kirjoitusvälineiden lisäksi laskin, kokeen mukana jaettava taulukkolista ja A4-kokoinen lunttilappu, jossa tekstiä saa olla molemmilla puolilla. Kirjoita nimesi ja opiskelijanumerosi jokaiselle vastauspaperille. **HUOM! Laske jokainen tehtävä erilliselle konseptille.**

## 1. Boudouardin reaktiota



käytetään grafiittilevyjen ja hiilinanoputkien valmistuksessa. Termodynaamisista taulukoista tunnetaan seuraavat arvot lämpötilassa 298 K ja paineessa 1 bar:

$$\Delta_f G^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}] = -394,36 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{ja} \quad \Delta_f G^\circ[\text{CO(g)}] = -137,17 \text{ kJ mol}^{-1} .$$

Vastaa perustellen seuraaviin kysymyksiin.

- Mikä on grafiitin C(s) muodostumisen Gibbsin energia  $\Delta_f G^\circ[\text{C(s)}]$ ? Miksi?
- Laske reaktion Gibbsin energian muutos ja tasapainovakio.
- Kirjoita reaktion tasapainovakio aktiivisuuksien avulla. Mitä voit sanoa yhtälössä esiintyvien kiinteiden aineiden ja kaasujen aktiivisuuksista?
- Mitä voit sanoa reaktion entropian muutoksesta? Perustelee, mitä reaktion tasapainolle tapahtuu, jos lämpötila kasvaa suureksi.

$$(1,5 \text{ p.} + 2,0 \text{ p.} + 3,0 \text{ p.} + 1,5 \text{ p.} = 8,0 \text{ p.})$$

## 2. Termodynamiikan kurssin jälkeen teekkari on päättänyt lähteä etsimään itseään Himalajan vuoristoon. Vastaa huolellisesti perustellen seuraaviin kysymyksiin:

- Selitä höyrynpaineen käsite. Miten höyrynpaine liittyy kiehumiseen?
- Aamumeditaation jälkeen teekkari tarvitsee puurovettä. Selitä höyrynpaineen avulla, mitä tapahtuu veden kiehumispisteelle Himalajalla.
- Ennen puurohiutaleiden lisäystä teekkari pudottaa veteen hippusen Himalajan suola. Selitä huolella kemiallisen potentiaalin käsitteeseen nojautuen, mitä veden kiehumispisteelle tapahtuu suolan lisäyksen seurauksena. Piirrä kuva.
- Millä suureella voisit kvantitatiivisesti kuvata, kuinka hyvin kattilassa syntyvä vesihöyry noudattaa ideaalista käyttäytymistä? Esittele yksi tapa, jolla kaasun paineen epäideaalinen käyttäytyminen voidaan huomioida.

$$(1,5 \text{ p.} + 1,5 \text{ p.} + 3,0 \text{ p.} + 2,0 \text{ p.} = 8,0 \text{ p.})$$

3. Tarkastellaan bentseenin ja tolueenin liuosta, jossa molempia aineita on merkittävä määrä. Bentseenin höyrynpaine on 135,5 kPa lämpötilassa 90 °C ja 179,2 kPa lämpötilassa 100 °C. Tolueenin höyrynpaine on 54,0 kPa lämpötilassa 90 °C ja 74,3 kPa lämpötilassa 100 °C. Bentseenin kiehumispiste normaalipaineessa (101,3 kPa) on 80,1 °C ja tolueenin 110,6 °C.

- Bentseenin osittaishöyrynpaine on 90,2 kPa seoksessa, jossa sen mooliosuus on 0,5 lämpötilassa 100 °C. Tolueenin osittaishöyrynpaine samassa seoksessa on 37,3 kPa. Laske aineiden 1. aktiivisuuserroin sopimuksen mukaiset aktiivisuuskertoimet. Millaisen liuoksen bentseeni ja tolueeni tämän perusteella muodostavat? Mitä lakia bentseenin ja tolueenin osittaishöyrynpaineet liuoksessa noudattavat?
- Selitä a)-kohdassa saamasi tulos molekyylitasolla.
- Laske tolueenin ja bentseenin mooliosuudet liuoksessa, jonka kokonaishöyrynpaine on 101,3 kPa lämpötilassa 90 °C.
- Laske aineiden mooliosuudet höyryfaasissa edellä mainitussa tapauksessa. Onko tuloksesi mielekäs puhtaiden aineiden höyrynpaineiden valossa?

(2,0 p. + 1,0 p. + 2,0 p. + 2,0 p. = 7,0 p.)

4. Bentseenin,  $C_6H_6$ , kolmoispisteessä paine on 4,8 kPa ja lämpötila 5,50 °C. Kolmoispisteen läheisyydessä sublimoitumalentapia on 41,4 kJ mol<sup>-1</sup> ja höyrystymisentapia puolestaan 30,8 kJ mol<sup>-1</sup>. Kiinteän bentseenin tiheys on 0,891 g cm<sup>-3</sup> ja nesteen 0,879 g cm<sup>-3</sup>

- Selvitä bentseenin sulamisentapia kolmoispisteen läheisyydessä.
- Mitä voit sanoa sulamisen Gibbsin energiasta faasitasapainossa? Miten tämän perusteella sulamisentapia ja -entropia liittyvät toisiinsa?
- Clapeyronin yhtälö on

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S_m}{\Delta_{\text{trs}} V_m},$$

missä  $\Delta_{\text{trs}} S_m$  on faasimuutoksen moolinen entropian muutos ja  $\Delta_{\text{trs}} V_m$  on moolitilavuuden muutos. Johda Clapeyronin yhtälöstä lähtien yhtälö

$$p = p_{\text{tr}} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{\Delta_{\text{fus}} V_m} \ln \left( \frac{T}{T_{\text{tr}}} \right)$$

bentseenin sulamispaineelle ja -lämpötilalle. Yhtälössä  $p_{\text{tr}}$  on kolmoispisteen paine ja  $T_{\text{tr}}$  on kolmoispisteen lämpötila. Muista perustella käyttämäsi approksimaatiot.

- Selvitä bentseenin sulamispiste normaaliolosuhteissa c)-kohdan yhtälön avulla. Onko saamasi tulos mielekäs?

(1,0 p. + 1,0 p. + 2,0 p. + 3,0 p. = 7,0 p.)