

**Kem-31.102 FYSIKAALINEN KEMIA, MAK**  
**Kem-31.105 FYSIKAALISEN KEMIAN PERUSTEET, PUU**  
**1. välikoe 14.3.2005**

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. **Kiinnittäkää myös huomiota vastausten siisteyteen ja luettavuuteen.**

1.

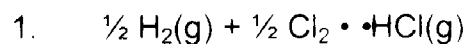
Tietyissä tilanteissa työskenneltäessä on työtilan suurin sallittu CO<sub>2</sub>-pitoisuus 9 g m<sup>-3</sup>. Laske, minkä ajan kuluttua tämä pitoisuus saavutetaan 150 m<sup>3</sup> huoneessa, jossa työskentelee 10 henkilöä.

Oletetaan, että jokainen työntekijä hengittää ulos 0,4 dm<sup>3</sup> hiilidioksidia minuutissa (mitattuna 37 °C lämpötilassa ja 101 kPa paineessa). Työhuoneessa ei ole ilmanvaihtoa. CO<sub>2</sub> oletetaan ideaalikaasuksi.

2.

a)

Laske reaktion



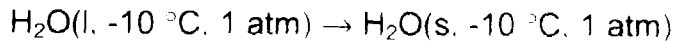
reaktioentalpia lämpötilassa 298 K seuraavista tiedoista:

	$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$
2. $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) + \text{aq} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$	- 159.6
3. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + \text{aq} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$	+ 16.4
4. $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 1\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$	- 46.2
5. $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	- 315.0

b)

Laske reaktion 1. reaktioentalpia lämpötilassa 1000 K, kun reagoivien aineiden lämpökapasiteetit oletetaan lämpötilasta riippumattomiksi vakioiksi.

3.

100.0 g alijäähtynyttä vettä jäätyy lämpötilassa  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja paineessa 1 atm:Laske systeemin entropian muutos  $\Delta S$ .

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \quad C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 38.0\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H_m^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{ K}) = 6.01\text{ kJ mol}^{-1}$$

4.

Kiinteän ja nestemäisen uraanitetrakloridin,  $\text{UCl}_4$ , höyrynpaineet noudattavat yhtälöitä:

$$\log_{10} \frac{p(\text{UCl}_4, \text{s})}{\text{atm}} = 10.43 - 10412 \cdot \frac{\text{K}}{T}$$

$$\log_{10} \frac{p(\text{UCl}_4, \text{l})}{\text{atm}} = 7.24 - 7649 \cdot \frac{\text{K}}{T}$$

- Missä lämpötilassa ja paineessa ovat uraanitetrakloridin kaikki kolme olomuotoa keskenään tasapainossa?
- Onko uraanitetrakloridilla stabiilia nestemäistä olomuotoa 1 atm paineessa? Perustele vastauksesi.
- Laske uraanitetrakloridin sulamisentalpia kolmoispisteen ympäristössä.

5.

Kloroformin ja etyylietterin muodostaman liuoksen kanssa tasapainossa olevassa höyryssä mitattiin liuoksen,  $x_{\text{kloroformi}}$ , ja höyryn,  $y_{\text{kloroformi}}$ , koostumuksen funktiona tasapainohöyrynpaineen,  $p$ , arvoja lämpötilassa  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  seuraavasti:

$x_{\text{kloroformi}}$	1	0.700	0
$y_{\text{kloroformi}}$	1	0.603	0
$p / \text{atm}$	0.188	0.198	0.522

Laajemman koesarjan tulosten perusteella laskettiin etyylietterin Henryn lain vakioksi  $K_x = 0.163\text{ atm}$  kloroformissa.Laske kloroformin ja etyylietterin aktiivisuuskertoimet  $f_{\text{kloroformi}}$  ja  $\gamma_{\text{etyylietteri}}$  mooliosuuskannassa  $y_0$  koetuloksista kloroformin mooliosuudessa

$$x_{\text{kloroformi}} = 0.700.$$

Vertailuseoksena on ideaalisen laimea liuos, jossa liuenneena aineena on etyylietteri.

**Kem-31.102 FYSIKAALINEN KEMIA, MAK**  
**Kem-31.105 FYSIKAALISEN KEMIAN PERUSTEET, PUU**  
**1. välikoe 14.3.2005, ratkaisut**

1.

CO<sub>2</sub>-tuotto minuutissa:

$$V(\text{CO}_2) = 10 \cdot 0.4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} = 4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$w(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = [p \cdot V(\text{CO}_2) / (R \cdot T)] \cdot M(\text{CO}_2) \quad \text{ol. CO}_2 \text{ ideaalikaasu}$$

Sallittu massa CO<sub>2</sub> on V<sub>huone</sub> · ρ<sub>maks</sub>

$$\Rightarrow w(\text{CO}_2) \cdot t = V_{\text{huone}} \cdot \rho_{\text{maks}}$$

$$t = V_{\text{huone}} \cdot \rho_{\text{maks}} / w(\text{CO}_2) = V_{\text{huone}} \cdot \rho_{\text{maks}} \cdot R \cdot T / [p \cdot V(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)]$$

$$= 150 \text{ m}^3 \cdot 9 \text{ g m}^{-3} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310.15 \text{ K} / [101 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \cdot 44 \text{ g mol}^{-1}]$$

$$= \mathbf{196 \text{ min} = 3 \text{ h } 16 \text{ min}}$$

2.

a)

Yhtälöt: [- 2. + 3. - 4. + 5.]  $\Rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) = [- (-159.6) + 16.4 - (-46.2) + (-315.0)] \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{-92.8 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

b)

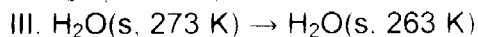
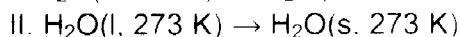
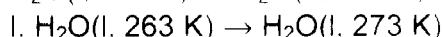
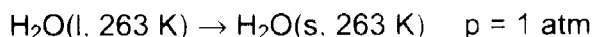
$$\Delta_r H_m^\circ(1000 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\circ(298 \text{ K}) + \Delta C_p \cdot (1000 - 298) \text{ K}$$

Taulukoista:

$$\Delta C_p = C_p(\text{HCl}) - \frac{1}{2} \cdot C_p(\text{H}_2) - \frac{1}{2} \cdot C_p(\text{Cl}_2) = [29 - \frac{1}{2} \cdot 29 - \frac{1}{2} \cdot 34] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -2.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ(1000 \text{ K}) = -92.8 \text{ kJ mol}^{-1} - 2.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (1000 - 298) \text{ K} = \mathbf{-94.6 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

3.



$$\Delta S = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} + \Delta S_{\text{III}}$$

$$\Delta S = [C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot \ln(273 \text{ K}/263 \text{ K}) + (-\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ)/273 \text{ K} + C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \cdot \ln(263 \text{ K}/273 \text{ K})] \cdot n_{\text{vesi}}$$

$$\Delta S = [75.3 \cdot \ln(273/263) - 6010/273 + 38.0 \cdot \ln(263/273)] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 100.0 \text{ g} / 18.015 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= \mathbf{-114.5 \text{ J K}^{-1}}$$

4.

a)

Kolmoispisteessä neste, kiinteä, höyry tasapainossa  $\Rightarrow$  höyrypaineikäyrät leikkaavat

$$\Rightarrow p(\text{UCl}_4, \text{s}) = p(\text{UCl}_4, \text{l}) = p_{\text{tr}}$$

$$10.43 - 10412 \cdot \text{K}/T_{\text{tr}} = 7.24 - 7649 \cdot \text{K}/T_{\text{tr}} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{tr}} = \mathbf{866 \text{ K}}$$

$$\log_{10}(p_{\text{tr}}/\text{atm}) = 10.43 - 10412/866 = -1.593 \quad \Rightarrow \quad p_{\text{tr}} = \mathbf{0.026 \text{ atm}}$$

b)

Koska  $p_{\text{tr}} < 1 \text{ atm}$  on UCl<sub>4</sub>(l, 1 atm) stabiili

c)

Clausius-Clapeyron:

$$dp/dT = p \cdot \Delta H_m^\circ / (RT^2) \quad \Rightarrow \quad d \ln p / dT = \Delta H_m^\circ / (RT^2) \quad \Rightarrow \quad d \log_{10} p / dT = \Delta H_m^\circ / (\ln 10 \cdot RT^2)$$

kiinteä-höyrytasapaino:

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ = \ln 10 \cdot RT^2 \cdot (d \log_{10} p / dT) = \ln 10 \cdot RT^2 \cdot (10412 \text{ K}/T^2) = \ln 10 \cdot R \cdot 10412 \text{ K} = 199 \text{ kJ mol}^{-1}$$

neste-höyrytasapaino:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = \ln 10 \cdot RT^2 \cdot (d \log_{10} p / dT) = \ln 10 \cdot RT^2 \cdot (7649 \text{ K}/T^2) = \ln 10 \cdot R \cdot 7649 \text{ K} = 146 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ = \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ - \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = (199 - 146) \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{53 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

**Kem-31.102 FYSIKAALINEN KEMIA, MAK**  
**Kem-31.105 FYSIKAALISEN KEMIAN PERUSTEET, PUU**  
**1. välikoe 14.3.2005, ratkaisut**

5.

Liuotin (kloroformi):

$$p_K = a_K \cdot p_K^* = f_K \cdot x_K \cdot p_K^*$$

$$f_K = p_K / (x_K \cdot p_K^*) = y_K \cdot p / (x_K \cdot p_K^*) = 0,603 \cdot 0,198 \text{ atm} / (0,700 \cdot 0,188 \text{ atm}) = \mathbf{0,907}$$

Liuennut aine (etyylieetteri):

$$p_E = K_x \cdot a_E = K_x \cdot \gamma_E \cdot x_E$$

$$\gamma_E = p_E / (K_x \cdot x_E) = (1 - y_K) \cdot p / (K_x \cdot (-x_K)) = (1 - 0,603) \cdot 0,198 \text{ atm} / (0,163 \text{ atm} \cdot (1 - 0,700)) = \mathbf{1,607}$$