

Kem-31.113 FYSIKAALINEN KEMIA - TERMODYNAMIIKKA

Osatentti 2 11.1.2001 Atkinsin mukaan

Tenttipaperiin on merkittävä:

1. Sukunimi (myös entinen) sekä etunimet (puhuttelunimi allev.) joka paperiin
2. Osasto ja opiskelijanumero
3. Tentittävä aine ja tentin päivämäärä

Tehtävissä tarvittavat termodynaamisten suureiden lukuarvot etsitään monisteesta G. Fabricius, et al., Fysikaalisen kemian taulukoita, Otatieto, moniste no 548.

HUOM! Merkitse selvästi tenttipaperille sen tehtävän numero, jonka ratkaisua käsittelet!
Fysikaalinen kemia - termodynamiikka samalla kertaa kokonaan tenttiville valitaan osasta 1 tehtävät 2, 5, 6 ja osasta 2 tehtävät 3, 4 ja 6.

1.

Ammoniakin $\text{NH}_3(\ell)$ höyrynpaineelle on mitattu lämpötilan funktiona seuraavia arvoja:

$t/^\circ\text{C}$	4,7	25,7	50,1	78,9
p/atm	5	10	20	40

- a) Mikä on ammoniakin höyrystymisentalpian arvo yo. koetulosten perusteella?
- b) Mikä on ammoniakin normaalikiehumispiste (1 atm paineessa)?

2.

Vesi (1) + K_2SO_4 (2) liuoksessa 298 K lämpötilassa on mitattu kaliumsulfaatin partiaalisiksi moolitilavuudeksi

$$V_2/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 32,280 + 18,216 b^{1/2},$$

jossa b on K_2SO_4 :n molaalisuuden numeerinen arvo ($b \equiv m_2/m^\ominus$; $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$).

Johda yhtälö veden partiaaliselle moolitilavuudelle $V_1 = f(b)$ lähtien Gibbs-Duhemin yhtälöstä. Puhtaan veden moolitilavuus on ko. olosuhteissa $18,079 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

3.

$\text{H}_2\text{O}(1) + \text{NH}_3(2)$ liuoksen osapaineille p_1 ja p_2 on koetuloksista laskettu 20°C lämpötilassa seuraavat arvot

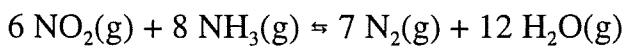
x_2	0	0,05	0,20
p_1/atm	0,0245	0,0232	0,0191
p_2/atm	0	0,0564	0,2912

- a) Laske ammoniakkin (2) aktiivisuuskerroin γ_2 liuoskoostumuksessa $x_2 = 0,20$, kun ammoniakille käytetään ideaalisen laimeaa liuosta vertailuliuksena ($\gamma_2 = 1$, kun $x_2 \rightarrow 0$).
- b) Laske veden aktiivisuuskerroin f_1 a)-kohdan liuoskoostumuksessa.

4.

Typen oksidien poistamiseen savukaasuista voidaan käyttää ns. SNCR-menetelmää (selective noncatalytic reduction), jossa käytetään apuna lähtöaineena ammoniakkikaasua.

Laske yo. mukaisen reaktion



tasapainovakio K lämpötilassa 975°C .

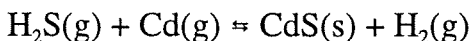
$$\Delta_r G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

$$H = H^0 + \int_0^T C_p dT$$

$$S = S^0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

5.

Reaktiolle



on tasapainomittauksista laskettu lämpötila-alueella $750 \dots 950 \text{ K}$ sen standardinen Gibbsin energia

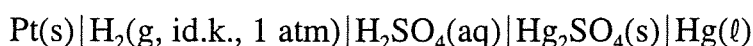
$$\Delta_r G^\circ(\text{T})/(\text{J mol}^{-1}) = -209200 - 28 \cdot (\text{T}/\text{K}) \cdot \ln(\text{T}/\text{K}) + 356(\text{T}/\text{K})$$

Laske

- a) reaktion standardinen entalpia $\Delta_r H^\circ(\text{T})$ ja
- b) standardinen entropia $\Delta_r S^\circ(\text{T})$.

6.

Kennon



sähkömotoriseksi voimaksi mitattiin $0,61201 \text{ V}$ lämpötilassa 25°C , kun rikkihapon molaalisuus oli 4 mol/kg .

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K_a$$

Laske rikkihapon keskiaktiivisuuskerroin γ_{\pm} yo. kokeen perusteella olettaen rikkihapon täydellisesti dissosioituneeksi.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^\circ}$$

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+ \gamma_-$$

- a) standardinen entalpia ΔH° sekä
- b) standardinen entropia ΔS° .

4.

Metallin lämpökapasiteetti voidaan määrittää kalorimetrillä (engl. ns. drop calorimeter) pudottamalla tietyssä lämpötilassa oleva metallipala kalorimetrissä olevaan veteen ja mittaamalla veden lämpötila ennen ja jälkeen metallikappaleen pudottamista.

Kokeessa pudotettiin $70,0^\circ\text{C}$ lämpötilassa oleva $45,0\text{ g}$ metallipala veteen, jonka massa oli $24,0\text{ g}$ ja lämpötila $10,0^\circ\text{C}$. Tällöin mitattiin termisesti eristetyssä kalorimetrissä tasapainotilassa lämpötilaksi $20,0^\circ\text{C}$. Koe suoritettiin vakiopaineessa.

- a) Laske ko. metallin ominaislämpökapasiteetti kokeen tuloksista.
- b) Kuinka suuri lämpömäärä siirtyi kokeen aikana metallista veteen?

5.

Kun vakiomäärään $n_1 = 0,7\text{ mol}$ vettä lisättiin ainemäärä n_2 etanolia 20°C lämpötilassa, saatiin ko. liuoksen tiheysmittauksista liuoksen tilavuudelle funktiomuoto

$$V/\text{cm}^3 = 23,462 + 56,720 (n_2/\text{mol}) \quad T, p, n_1 \text{ vakiot}$$

- a) Laske etanolin partiaalinen moolitilavuus \bar{V}_2 liuoksessa, jossa etanolin mooliosuus on $x_2 = 0,300$. Yhtälö on voimassa tilavuudelle, kun $0,2\text{ mol} < n_2 < 0,4\text{ mol}$.
- b) Mikä on edellä olevien tietojen perusteella liuoksen kokonaistilavuus V ?

6.

Laske osittaisderivaatan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

arvo reaaliikaasulle, jolle on voimassa viriaaliyhtälö

$$p\bar{V} = RT + B_2(T)p, \text{ jossa } B_2(T) \text{ on toinen viriaalikerroin.}$$

4.

Kun 0,6018 g naftaleenia $C_{10}H_8(s)$ ($128,2 \text{ g mol}^{-1}$) poltettiin adiabaattisessa pommikalorimetrissa, mitattiin lämpötilan kasvuksi 2,035 K. Samanaikaisesti havaittiin, että naftaleenin "syttyttämiseen" käytettyä johdinlankaa oli palanut (hapettunut) 0,0142 g. Samassa kalorimetrissa suoritettiin kalibrointikoe, jossa 0,5742 g bentsoehappoa ja 0,0121 g johdinlankaa paloi ja kalorimetrin lämpötila nousi 1,270 K. Tiedetään, että bentsoehapolle on $\Delta u(\text{palam.}) = -26,434 \text{ kJ/g}$ ja johdinlangalle $\Delta u(\text{palam.}) = -6,28 \text{ kJ/g}$.

- Laske adiabaattisen pommikalorimetrin lämpökapasiteetti C_{kal} yo. kalibrointikokeesta.
- Mikä on naftaleenin moolinen palamisentalpia $\Delta H_c^\circ(C_{10}H_8, s)$ kokeen keskimääräisessä lämpötilassa 298 K?

5.

Vesi(1) + Metanoli(2) liuos sisältää 72,06 g H_2O ja 192,25 g CH_3OH . Liuoksen tiheys ($25 \text{ }^\circ\text{C}$; 1 bar) on $0,8607 \text{ g cm}^{-3}$.

Ko. liuoksessa on veden partiaalinen moolitilavuus $\bar{V}(H_2O) = 16,488 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Laske samassa liuoksessa metanolin partiaalinen moolitilavuus $\bar{V}(CH_3OH)$.

6.

Osoita, että yhden aineen systeemissä (ainemäärä vakio) on voimassa

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

Esitä lähtökohdat, välivaiheet ja tulostukseen päätyminen selvästi tenttipaperillasi!