

Kem-31.113 FYSIKAALINEN KEMIA - TERMODYNAMIIKKA**Osatentti 2****16.12.2002**

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

Fysikaalinen kemia - termodynamiikka samalla kertaa kokonaan tenttiville valitaan osasta 1 tehtävät 2, 5, 6 ja osasta 2 tehtävät 1, 4 ja 6.

1.

Molekyylietyyliketonin (MEK) neste-höyrytasapainosta tunnetaan seuraavat koetulokset 75 °C lämpötilassa:

$$\Delta_{\text{vap}}H = 31602 \text{ J mol}^{-1}; \quad V^L(L-V \text{ tasap.}) = 96,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\ln(p/p_{\text{bar}}) = 43,552 - \frac{5622,7K}{T} - 4,7050 \ln(T/K)$$

Tasapainohöyry oletetaan ns. heikosti reaaliseksi kaasuksi, jolle on voimassa viriaaliyhtälö muodossa $V_m = RT/p + B$.

Laske yo. koetuloksista metyylietyyliketoni-höyryn toinen viriaalikerroin B.

2.

PVC-polymeeri liukenee sykloheksanoniin (liuotin). Lämpötilassa 25 °C liuos, jossa oli 2g PVC liuotettuna 1 dm³ sykloheksanoniin aiheutti osmoottisen paineen puhtaan sykloheksanonin suhteen. Osmoottinen paine mitattiin vain liuotinta läpäisevän membraanin yli, jolloin liuospuolella (sykloheksanoni + PVC) kapillaariputkessa ko. liuoksen nousukorkeudeksi mitattiin 0,85 cm. Ko. olosuhteissa on sykloheksanonin tiheys 0,98 g cm⁻³.

Olettaen liuos ideaalisen laimeaksi PVC:n suhteen laske PVC:n moolimassa.

3.

a) Johda yhtälö, josta voidaan laskea kahden komponentin neste-höyrytasapainomittauksista komponenttien aktiivisuuskertoimet f_i ($i=1,2$) liuosfaasissa mooliosuuden x_1 (x_2) funktiona. Käytä ideaaliliuosta vertailuliuoksena. (Atkins: Raoultin lakiin verrattuna) eli $f_i = 1$, kun $x_i = 1$ ($i=1,2$). Esitä tekemäsi olettamukset!

b) Neste-höyrytasapainomittauksista systeemissä asetoni (1) + metanoli (2) on 57,2 °C lämpötilassa saatu mm. seuraavat koetulokset

x_1	1,00	0,400	0
y_1	1,00	0,516	0
p/torr	786	760	551

Laske molempien komponenttien aktiivisuuskertoimet liuosfaasin mooliosuudessa $x_1=0,400$. (y_1 on ko. liuoksen kanssa tasapainossa olevan höyryfaasin koostumus, mooliosuus komponentin 1 suhteen).

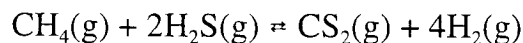
4.

$$p = \frac{M}{m} = Pa$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{M}{\rho} = \frac{M}{\rho} = \frac{M}{\rho}$$

4.

J.R. Petherbridge et al (Phys.Chem.Chem.Phys. 4(2000)5199-5206) tutkivat reaktiota

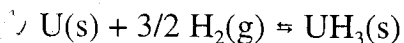


selvittäessään rikin merkitystä timantin valmistuksessa CVD (chemical vapor deposition)-menetelmällä.

Laske yo. reaktion tasapainovakio K lämpötilassa 900 °C.

5.

Reaktiossa



laskettiin mittaustuloksista lämpötilavälillä 450 K ... 715 K vetykaasun tasapainopaineelle seuraava lämpötilariippuvuus

$$\ln(p/\text{Pa}) = 69,32 - \frac{1,464 \cdot 10^4}{T/\text{K}} - 5,65 \ln(T/\text{K})$$

Taulukkoarvojen asemasta käytetään yhdisteelle $\text{CS}_2(\text{g})$ seuraavia arvoja:

$\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{g}, 298\text{K}) = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{CS}_2, \text{g}, 298\text{K}) = 238 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ja $C_p(\text{CS}_2, \text{g}) = 53 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. *6,65 - molaaliteetti*

- Laske sopivia oletuksia käyttäen yo. reaktion standardiselle entalpialle ΔH_m° keskimääräinen arvo lämpötilavälillä 450 K ... 715 K.
- Mikä on ko. reaktion lämpökapasiteetti $\Delta_r C_{pm}(T)$ a)-kohdan lämpötilavälillä?

6.

Sinkkikloridin keskiaktiivisuuskertoimen γ_{\pm} määrittäminen on tehty vesiliuoksessa koostumuksessa 1 mol/kg lämpötilassa 25 °C käyttäen sähkökemiallista kennoa. Ko. kennoon valittiin sinkkielektrodi $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ ja hopea-hopeakloridi-elektrodi $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$, jotka sijoitettiin ko. sinkkikloridiliuokseen 1 mol/kg lämpötilassa 25 °C.

- Esitä yo. kennoa vastaava kennokaavio, jossa sinkkielektrodi on vasemmanpuoleisena elektrodina.
- Sinkkikloridin keskiaktiivisuuserroin $\gamma_{\pm} = 0,320$ liuoksessa 1 mol/kg. Laske tällöin a)-kohdan kennokaaviota vastaavan kennon sähkömotorinen voima ko. lämpötilassa ja 1 atm paineessa.