

Kem-31.113 FYSIKAALINEN KEMIA- TERMODYNAMIIKKA

Osatentti 2

18.3.2002

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.

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

1.

Johnston ja Marshall (J.Am.Chem.Soc. 62(1940)1382) määrittivät nikkelimetallin höyrynpaineen lämpötilavälillä 1300K-1600K kuumentamalla induktiivisesti nikkelimetallirengasta vakuuissa ja mittaamalla nikkelin höyrystymisnopeuden. Mittaustulostensa perusteella he esittivät mm. seuraavia arvoja nikkelin höyrynpaineen lämpötilariippuvuudelle.

T/K	1307	1415	1583
p/atm	$6,00 \cdot 10^{-10}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$4,63 \cdot 10^{-7}$

Laske yo. tulosten perusteella nikkelin sublimoitumisentalpian keskimääräinen arvo kokeen lämpötila-alueella. Käytä sopivia oletuksia.

2.

Kahden komponentin, heptametyylitrisiloksaani (lyh. HMT) (1) + tolueeni (2) neste-höyrytasapainolle 343,15 K lämpötilassa on mitattu mm. seuraavat arvot

x_1	y_1	p/kPa
0	0	27,447
0,6659	0,3386	15,920
1	1	8,395

x_1 on HMT:n mooliosuus liuoksessa ja y_1 sen mooliosuus tasapainohöyryssä.

- a) Johda yhtälö, josta voidaan laskea liuosfaasissa komponenttien 1 ja 2 aktiivisuuskertoimet f_i (ideaaliliuos vertailuliuksena) Esitä sitten ja nimeä tenttipaperilla selvästi aktiivisuuskertoimen laskemiseen tarvittavan yhtälön johdossa käytetyt suureet ja tehdyt oletukset.
- b) Laske sitten komponenttien ($i=1,2$) aktiivisuuskertoimet f_i liuosfaasissa, kun $x_1=0,6659$.

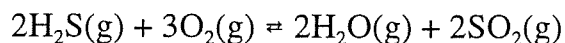
3.

Etanoli (1) + bentseeni (2) muodostavat liuoksen, jolla esiintyy neste-höyry tasapainossa atseotrooppipiste eli maksimihöyrynpaine $p-x_1$ faasidiagrammilla (T vakio) liuoksen koostumuksella $x_1 = 0,36$.

Piirrä paine = f (mooliosuus x_1) koordinaatistoon ko. systeemin faasitasapainokäyrät ja nimeä ne faasit, jotka esiintyvät tasapainotiloissa ko. faasidiagrammin eri alueilla. Merkitse myös faasidiagrammiin atseotrooppipisteen paikka sekä kahden tasapainossa (L = V) olevan faasin koostumukset.

4.

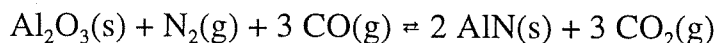
Laske reaktion



tasapainovakio K lämpötilassa 1025 °C.

5.

T. Shimoo et al. (J.Mat.Sci. 31(1996)5113-5118) tutkivat mm. alumiininitridin valmistamista reaktiolla



käyttäen reaktiossa vakio osapainetta typelle eli $p(\text{N}_2)=9,09 \cdot 10^4 \text{Pa}$ tutkitulla lämpötila-alueella 1773 K ... 1973 K.

- a) Laske reaktiolle tasapainossa suhteen $p(\text{CO}_2)/p(\text{CO})$ arvo lämpötiloissa 1773 K ja 1973 K, kun tiedetään, että yo. reaktiolle on ko. lämpötilavälillä $\Delta G^\circ(\text{T})/(\text{J mol}^{-1}) = 190250 + 159,91 \text{ T/K}$.
- b) Mitkä ovat yo. reaktion standardiset mooliset suureet ΔH_m° ja ΔS_m° lämpötilavälillä 1773 K ... 1973 K?

6.

Ao. kennokaaviota vastaavan sähkökemiallisen kennon ($T=298,15\text{ K}$)

$\text{Pt}|\text{Pb(s)}|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{ mol/kg, aq})|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{PbO}_2(\text{s})|\text{Pt}$

kennoreaktiolle on kalorimetrisista mittauksista saatu $\Delta_r H = -364,113\text{ kJ mol}^{-1}$ ja

$\Delta_r S = 21,230\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Kennon standardinen sähkömotorinen voima on $E^\circ=2,040\text{ V}$.

Laske annetuista koetuloksista kennoliuoksessa 1 mol/kg rikkihapon

keskiaktiivisuuskerroin γ_{\pm} olettaen rikkihappo täydellisesti dissosioituneeksi. Oleta

kennoliuos niin laimeaksi, että siinä veden aktiivisuus $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.