

- 0.500 mol ideaalikaasua, jonka $C_{V,m} = 3/2R$ on paineessa $P = 3.25$ bar ja lämpötilassa $T = 300$ K.
 - Laske loppulämpötila, kun kaasu laajenee reversiibelisti ja adiabaattisesti loppupaineeseen $P = 1.00$ bar.
 - Laske loppulämpötila, kun kaasu laajenee adiabaattisesti ulkoista painetta $P = 1.00$ bar vastaan loppupaineeseen $P = 1.00$ bar.
 - Selitä saamasi tulokset: miksi arvot eroavat tai eivät eroa toisistaan?
- Laske muodostumisentalpia rautasulfidille, $\text{FeS}_2(s)$, 300°C lämpötilassa alla olevan taulukon 25°C lämpötilassa annettujen tietojen perusteella. Oleta lämpökapasiteettien olevan lämpötilasta riippumattomia. Reaktion $2\text{FeS}_2(s) + 11/2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 4\text{SO}_2(g)$, reaktioentalpia $\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = -1655 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Substance	Fe(s)	FeS ₂ (s)	Fe ₂ O ₃ (s)	S(rhombic)	SO ₂ (g)
ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)			-824.2		-296.81
$C_{P,m}/R$	3.02	7.48		2.72	

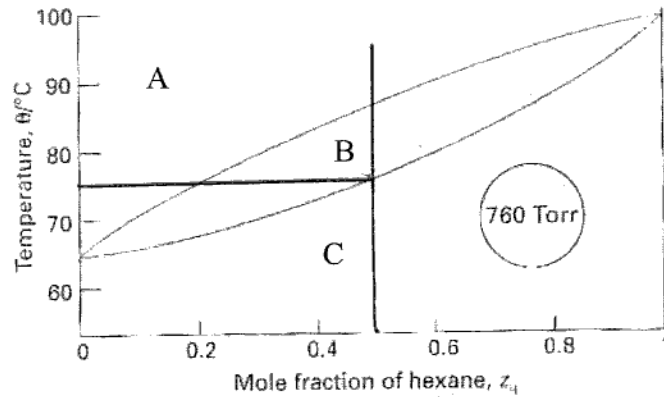
- 2.50 mol ideaalikaasua, jonka lämpökapasiteetti $C_{V,m} = 3/2R$, on lämpötilassa $T = 450$ K ja paineessa $P = 0.500$ bar. Kaasua puristetaan kokoon reversiibelisti ja isotermisesti kunnes sen paine on 1.00 bar. Laske q , w , ΔU , ΔH , ΔS , $\Delta S_{\text{surroundings}}$, and ΔS_{total} , kun ympäristön lämpötila on 300 K.
- Laske reaktion $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ tasapainovakio 298.15 K lämpötilassa.
 - Missä lämpötilassa tasapainovakio saa arvon $K_p = 5.00 \times 10^3$? Oleta, että $\Delta H^\circ_{\text{reaction}}$ on lämpötilasta riippumaton.

Aine	CO(g)	H ₂ O(l)	CO ₂ (g)
ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	-110.5	-285.8	-393.5
ΔG°_f (kJ mol ⁻¹)	-137.2	-237.1	-394.4

- Veden höyrystymislämpö ΔH_{vap} on $40.656 \text{ kJ mol}^{-1}$ ja normaali kiehumispiste on 373.15 K. Laske veden kiehumispiste 5500 m korkuisella vuorella, missä normaali ilmanpaine on 380 Torr.
- Käyttäen hyväksi Debye–Hückelin rajalakia laske keskiaktiivisuuserroin, γ_{\pm} , 5.0×10^{-3} molaaliselle $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Oleta suolan dissosioituvan täysin.
 - Hopeakloridi AgCl on niukkaliukoinen suola. Mittausten mukaan liunneen hopeakloridin konsentraatio kylläisessä vesiliuoksessa 25°C lämpötilassa on $1.274 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Oleta, että Debye–Hückelin rajalaki on voimassa ja laske hopeakloridin liukoisuustulo.

6. a) Amalgaami, jossa 1.152 g metallia on liuotettu 100.0 g elohopeaa, lämmitetään kiehuvaan. Tällöin elohopean osapaine on 754.1 Torr ja kokonaispaine on 768.8 Torr. Mikä on liuotetun metallin moolimassa? $M_{\text{Hg}} = 200.59 \text{ g mol}^{-1}$

b) Alla olevassa kuvassa on esitetty heksaanin ja heptaanin binäärisen seoksen kiehumispiste-koostumus diagrammi 760 Torr paineessa. (I) Mitä faaseja on läsnä kuvan kohdissa A, B ja C? (II) Kun seos sisältää 1 mol sekä heksaani että heptaania, missä lämpötilassa seos alkaa kiehua 760 Torr paineessa? Mikä on tällöin heksaanin mooliosuus neste- ja höyryfaaseissa? (III) Mikä on lämpötila kun (II)-kohdan seosta on jäljellä enää yksi pisara? Mikä on tällöin heksaanin mooliosuus neste- ja höyryfaaseissa?



Luku 2. Lämpö, työ, sisäenergia, entalpia ja termodynamiikan 1. Pääsääntö

$\Delta U = q + w$	$C_{P,V} = \frac{q}{\Delta T}$	$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	
$C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	$w = -P_{\text{external}}\Delta V$	$w = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	
$C_P - C_V = nR$ tai $C_{P,m} - C_{V,m} = R$		$H \equiv U + PV$	
$\Delta H = q_P = C_P(T_f - T_i)$	$\Delta U = q_V = C_V(T_f - T_i)$	$\Delta H = q_P$	$\Delta U = q_V$
Ideaalikaasujen reversiibeli adiabaattinen laajeneminen: $C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$			
$\ln \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -(\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ tai yhtäpitävästi $\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1-\gamma}$		$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$	$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

Luku 3. Tilan funktioiden merkitys: sisäenergia ja entalpia

Tilavuuden terminen laajenemiskerroin: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	
Isoterminen puristuvuus: $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	$\mu_{J-T} = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$
$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$	$\Delta H_P = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T) dT$
$\Delta H_P = C_P \Delta T = n C_{P,m} \Delta T$	$C_P = C_V + TV \frac{\beta^2}{\kappa}$ tai $C_{P,m} = C_{V,m} + TV_m \frac{\beta^2}{\kappa}$

Luku 4. Termokemia

$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = \sum_i \nu_i \Delta H^\circ_{f,i}$	$\Delta C_P(T') = \sum_i \nu_i C_{P,i}(T')$	$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = \Delta U^\circ_{\text{reaction}} + \Delta nRT$
--	---	--

Luku 5. Entropia sekä termodynamiikan 2. ja 3. Pääsääntö

$\varepsilon = \frac{ w_{\text{cycle}} }{q_{ab}} = \frac{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} = 1 - \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} < 1$	$dS \equiv \frac{dq_{\text{reversible}}}{T}$
$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \frac{1}{T} q_{\text{reversible}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \int \frac{n C_{V,m} dT}{T} \approx n C_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$

$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T} = \int \frac{nC_{P,m}dT}{T} \approx nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$	
$\Delta S = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{\beta}{\kappa} (V_f - V_i)$	
$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta dP$	$\Delta S^\circ_R = \sum_i \nu_i S^\circ_i$	$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C^\circ_P}{T'} dT'$

Luku 6. Kemiallinen tasapaino

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$	$G = H - TS = U + PV - TS$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$dU = TdS - PdV$	$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$	
$dA = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV$		$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP$
$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ ja } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ ja } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$
$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \text{ ja } \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ ja } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta$	$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right)$
$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H(T_1) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i}$	$G = \sum_i n_i \mu_i$
$\Delta S_{mixing} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mixing}}{\partial T}\right)_P = -nR \sum_i x_i \ln x_i$		$\Delta G^\circ_{reaction} = \sum_i \nu_i \Delta G^\circ_{f,i}$
$G(T, P) = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V dP' = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P \frac{nRT}{P'} dP' = G^\circ(T) + nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$		
$\Delta G_{reaction} = \Delta G^\circ_{reaction} + \gamma RT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + \delta RT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - \alpha RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - \beta RT \ln \frac{P_B}{P^\circ}$		
$\Delta G_{reaction} = \Delta G^\circ_{reaction} + RT \ln Q_P$		$Q_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^\gamma \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^\beta}$

$\ln K_P = -\frac{\Delta G^\circ_{\text{reaction}}}{RT}$	$K_x = K_P \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\Delta v}$
$\ln K_P(T_f) = \ln K_P(T_i) - \frac{\Delta H^\circ_{\text{reaction}}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$	
$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{x_C^{eq} P}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{x_D^{eq} P}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{x_A^{eq} P}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{x_B^{eq} P}{P^\circ}\right)^b} = \frac{(x_C^{eq})^c (x_D^{eq})^d}{(x_A^{eq})^a (x_B^{eq})^b} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b} = K_x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta v}$	
$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{c_C^{eq}}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{c_D}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{c_A^{eq}}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{c_B^{eq}}{c^\circ}\right)^b} \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{\Delta v}$	$K_c = K_P \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{-\Delta v}$

Luku 7. Reaalikaasujen ominaisuudet

$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$	$z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{PV_m}{RT}$	$T_B = \frac{a}{Rb}$
$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{\sqrt{T} V (V + nb)}$	$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$	
$K_f = \frac{\left(\frac{f_{NH_3}}{f^\circ}\right)}{\left(\frac{f_{N_2}}{f^\circ}\right)^{1/2} \left(\frac{f_{H_2}}{f^\circ}\right)^{3/2}} = \frac{\left(\frac{\gamma_{NH_3} P_{NH_3}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{\gamma_{N_2} P_{N_2}}{P^\circ}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_{H_2} P_{H_2}}{P^\circ}\right)^{3/2}} = K_P \frac{\gamma_{NH_3}}{(\gamma_{N_2})^{1/2} (\gamma_{H_2})^{3/2}}$		

Luku 8. Faasidiagrammit

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$	$\int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m^{vaporization}}{R} \times \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^2}$	$\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m^{vaporization}}{R} \times \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$
---	--	--

Luku 9. Ideaali- ja reaaliliuokset

Raoultin laki: $P_i = x_i P_i^*$	Daltonin osapainelaki: $y_i = \frac{P_i}{P_{total}}$
Kemiallinen potentiaali: $\mu_i^{solution} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} = \mu_i^* + RT \ln a_i$	Aktiivisuus: $a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i x_i$
Kemiallinen potentiaali: $\mu_i^{solution} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} = \mu_i^* + RT \ln a_i$	
Gibbs – Duhem yhtälö: $\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad T, P \text{ vakioita}$	Osmoottinen paine: $\pi = \frac{n_{solute} RT}{V}$
Jäätymispisteen alenema: $\Delta T_f = -\frac{RM_{solvent} T_{fusion}^2}{\Delta H_{fusion,m}} m_{solute} = -K_f m_{solute}$	
Kiehumispisteen kohoama: $\Delta T_b = \frac{RM_{solvent} T_{vaporization}^2}{\Delta H_{vaporization,m}} m_{solute} = K_b m_{solute}$	
Partiaalin moolitilavuus: $\bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$ $V = n_1 \bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) + n_2 \bar{V}_2(P, T, n_1, n_2)$	
Tasapainovakio: $K = \prod_i (a_i^{eq})^{v_j} = \prod_i (\gamma_i^{eq})^{v_j} \left(\frac{c_i^{eq}}{c^\circ} \right)^{v_j}$	

Luku 10. Elektrolyyttiliuokset

Elektrolyytin keskimääräinen kemiallinen potentiaali: $\mu_{\pm} = \frac{\mu_{solute}}{\nu} = \frac{\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-}{\nu} = \mu^\circ_{\pm} + RT \ln a_{\pm}$	
Keskiaktiivisuus: $a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$ tai $a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$	$\nu = \nu_+ + \nu_-$
Keskiaktiivisuuserroin: $\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$	Keskimolaalisuus: $m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}$
Ionivahvuus: $I = \frac{m}{2} \sum (v_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2)$	
Keskiaktiivisuuserroin vesiliuoksessa 25 °C lämpötilassa: $\log \gamma_{\pm} = -0.5092 z_+ z_- \sqrt{I}$ tai $\ln \gamma_{\pm} = -1.173 z_+ z_- \sqrt{I}$	
Ionin aktiivisuuserroin vesiliuoksessa 25 °C lämpötilassa: $\log \gamma_i = -0.5092 (z_i)^2 \sqrt{I}$ tai $\ln \gamma_i = -1.173 (z_i)^2 \sqrt{I}$	
Reaktiolle: $A_{\nu_+} B_{\nu_-} \rightarrow \nu_+ A^{z_+} + \nu_- A^{z_-}$	
liukoisuustulo on $K_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$ ja liukoisuus $s = \frac{1}{\nu_+} m_+ = \frac{1}{\nu_-} m_-$	

