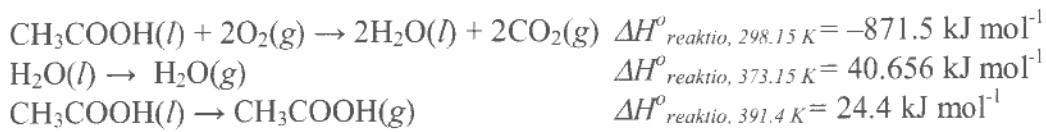


- 2.50 mol ideaalikaasua, jonka lämpökapasiteetti $C_{V,m} = 3/2R$, on lämpötilassa $T = 450$ K ja paineessa $P = 1.00$ bar. Kaasu laajenee reversiibelisti ja adiabaattisesti kunnes sen tilavuus kahdentuu. Laske q , w , ΔU , ΔH , ΔS , $\Delta S_{surroundings}$, and ΔS_{total} , kun ympäristön lämpötila on 300 K.
- Laske reaktioentalpia $\Delta H^\circ_{reaction, 391.4K}$ reaktiolle: $\text{CH}_3\text{COOH}(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(g) + 2\text{CO}_2(g)$ annettujen tietojen perusteella.



Lämpötilasta riippumattomat lämpökapasiteetit:

Substance	$\text{CH}_3\text{COOH}(l)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$C_{P,m}/R$	14.9	3.53	4.46	9.055	4.038

- Kun reaktio $\text{Fe}_2\text{N}(s) + 3/2\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(s) + \text{NH}_3(g)$ asettuu tasapainoon kokonaispaineessa 1 bar ja 700 K lämpötilassa saadaan kaasufaasin koostumukseksi $\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}} = 2.165$. Reaktion alussa kaasufaasissa oli vain $\text{H}_2(g)$:ta ja $\text{Fe}_2\text{N}(s)$ on ylimäärin.
 - Laske K_P 700 K lämpötilassa.
 - laske reaktion $\Delta G^\circ_{reaction}$ 298.15 K lämpötilassa, olettaen sen reaktioentalpian $\Delta H^\circ_{reaction} = -42.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ olevan vakio kyseisellä lämpötilavälillä.
- Rikkidioksidin $\text{SO}_2(g)$ molaarinen lämpökapasiteetti $C_{P,m}$ lämpötilavälillä $300 \text{ K} < 1700 \text{ K}$ on muotoa: $\frac{C_{P,m}}{R} = 3.093 + 6.967 \times 10^{-3} T - 45.81 \times 10^{-7} T^2 + 1.035 \times 10^{-9} T^3$
Oleta rikkidioksidin käyttäytyvän ideaalikaasun tavoin ja laske q , w , ΔU ja ΔH , kun 1 mol rikkidioksidia lämmitetään lämpötilasta 75° lämpötilaan 1350°C 1 bar vakio paineessa. Selitä työn työn etumerkki.
- Tarkastele faasitransitio reaktiota $\text{Sn}(s, \text{harmaa}) \rightleftharpoons \text{Sn}(s, \text{valkoinen})$. Nämä kaksi faasia ovat tasapainossa keskenään 1 bar paineessa ja 18°C lämpötilassa. Harmaan ja valkoisen tinan tiheydet ovat 5750 ja 7280 kg m^{-3} ja $\Delta S_{transition} = 8.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Laske missä lämpötilassa nämä faasit ovat tasapainossa 200 bar paineessa.
 - 20.0 g vesihöyryä, $\text{H}_2\text{O}(g)$, 373 K lämpötilassa johdetaan 250 g nestemäistä vettä $\text{H}_2\text{O}(l)$ 300 K lämpötilassa ja 1 atm paineessa. Laske loppulämpötila, kun tasapaino on asettunut. Oleta, että veden lämpökapasiteetti $C_{P,m} = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ on lämpötilasta riippumaton kyseisellä lämpötilavälillä. Veden normaali höyrystymislämpö $\Delta H_{vaporization}$ on $40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$

Viimeinen tehtävä ja atomimassoja kääntöpuolella.

6. a) Kaasumaisen metaanin liukenemista bentseeniin voidaan kuvata Henryn lain avulla. Henryn lain vakio tälle systeemille on 4.27×10^5 Torr. Laske metaanin molaalinen liukoisuus bentseeniin 25°C lämpötilassa ja 750 Torr paineessa. Bentseenin höyrynpaine on 94.6 Torr.

b) Käyttäen hyväksi Debye–Hückelin rajalakeja laske keskiaktiivisuuskerrroin, γ_{\pm} , 5.0×10^{-3} molaaliselle $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Oleta suolan dissosioituvan täysin.

Atomimassoja:

H $1.0079 \text{ g mol}^{-1}$
C 12.01 g mol^{-1}
O 16.00 g mol^{-1}
Sn $118.71 \text{ g mol}^{-1}$

Length

meter (SI unit)	m	
centimeter	cm	cm = 10 ⁻² m
ångström	Å	= 10 ⁻¹⁰ m
micron	μ	= 10 ⁻⁶ m

Volume

cubic meter (SI unit)	m ³	
liter	L	= dm ³ = 10 ⁻³ m ³

Mass

kilogram (SI unit)	kg	
gram	g	10 ⁻² kg

Energy

joule (SI unit)	J	
erg	erg	= 10 ⁻⁷ J
rydberg	Ry	= 2.17987 × 10 ⁻¹⁸ J
electron volt	eV	= 1.60218 × 10 ⁻¹⁹ J
inverse centimeter	cm ⁻¹	= 1.98645 × 10 ⁻²³ J
calorie (thermochemical)	Cal	= 4.184 J
liter atmosphere	l atm	= 101.325 J

Pressure

pascal (SI unit)	Pa	
atmosphere	atm	= 101325 Pa
bar	bar	= 10 ⁵ Pa
torr	Torr	= 133.322 Pa
pounds per square inch	psi	= 6.894757 × 10 ³ J

Power

watt (SI unit)	W	
Horsepower	hp	= 745.7 W

Angle

radian (SI unit)	rad	
degree	°	= $\frac{2\pi}{360}$ rad = $\left(\frac{1}{57.29578}\right)$ rad

Electrical dipole moment

C m (SI unit)		
Debye	D	= 3.33564 × 10 ⁻³⁰ Cm

Atomic mass constant	amu	1.6605402 × 10 ⁻²⁷ kg
Avogadro's constant	N _A	6.0221367 × 10 ²³ mol ⁻¹
Bohr magneton	μ _B = eħ/2m _e	9.2740154 × 10 ⁻²⁴ J ⁻¹
Bohr radius	a ₀ = 4πε ₀ ħ ² /m _e e ²	5.29177249 × 10 ⁻¹¹ m
Boltzmann constant	k _B	1.380658 × 10 ⁻²³ JK ⁻¹
Electron rest mass	k _B /hc	0.695038 cm ⁻¹ K ⁻¹
Faraday constant	m _e	9.1093897 × 10 ⁻³¹ kg
Gravitational constant	F	9.6485309 × 10 ⁴ Cmol ⁻¹
Standard acceleration of gravity	G	6.67259 × 10 ⁻¹¹ m ³ kg ⁻¹ s ⁻²
Molar gas constant	G _n	9.80665 ms ⁻²
	R	8.3145101 JK ⁻¹ mol ⁻¹
		0.0831451 dm ³ bark ⁻¹ mol ⁻¹
		0.0820578 dm ³ atmK ⁻¹ mol ⁻¹
Molar volume, ideal gas (1 bar, 0°C)		22.71198 L mol ⁻¹
(1 atm, 0°C)		22.41409 L mol ⁻¹
Nuclear magneton	μ _N = e ħ/2m _p	5.0507866 × 10 ⁻²⁷ JT ⁻¹
Permittivity of vacuum	ε ₀	8.854187816 × 10 ⁻¹² C ² J ⁻¹ m ⁻¹
Planck constant	h	6.6260755 × 10 ⁻³⁴ Js
	ħ	1.05457266 × 10 ⁻²⁷ Js
Proton charge	e	1.60217733 × 10 ⁻¹⁹ C
Proton magnetogyric ratio	γ _p	2.67522128 × 10 ⁸ s ⁻¹ T ⁻¹
Proton rest mass	m _p	1.6726231 × 10 ⁻²⁷ kg
Rydberg constant	R _∞ = m _e e ⁴ /8ε ₀ ² h ²	2.1798736 × 10 ⁻¹⁸ J
		10973731.534 m ⁻¹
Rydberg constant for H	R _H	109677.581 cm ⁻¹
Speed of light in vacuum	c	2.99792458 × 10 ⁸ ms ⁻¹
Stefan-Boltzmann constant	σ = 2π ⁵ k _B ⁴ /15h ³ c ²	5.67051 × 10 ⁻⁸ Jm ⁻² K ⁻⁴ s ⁻¹

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

$$\Delta U = q + w \quad C_{P,V} = \frac{q}{\Delta T} \quad C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad w = -P_{\text{external}}\Delta V \quad w = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$C_P - C_V = nR \text{ tai } C_{P,m} - C_{V,m} = R \quad H \equiv U + PV$$

$$\Delta H = q_P = C_P(T_f - T_i) \quad \Delta U = q_V = C_V(T_f - T_i) \quad \Delta H = q_P \quad \Delta U = q_V$$

Ideaalikaasujen reversiibeli adiabaattinen laajeneminen: $C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -(\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \text{ tai yhtäpitävästi } \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1-\gamma}$$

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \quad \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

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: $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

$$\Delta H_P = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T) dT$$

$$\Delta H_P = C_P \Delta T = n C_{P,m} \Delta T$$

$$C_P = C_V + TV \frac{\beta^2}{\kappa} \text{ tai } C_{P,m} = C_{V,m} + TV_m \frac{\beta^2}{\kappa}$$

$$\mu_{J-T} = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

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

$$\varepsilon = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{q_{\text{ab}}} = \frac{T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} = 1 - \frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} < 1$$

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{reversible}}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \frac{1}{T} q_{\text{reversible}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \int \frac{n C_{V,m} dT}{T} \approx n C_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T} = \int \frac{nC_{p,m}dT}{T} \approx nC_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{\beta}{\kappa} (V_f - V_i)$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta dP$$

$$\Delta S^\circ_R = \sum_i v_i S^\circ_i$$

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C^\circ_p}{T'} dT'$$

Luku 6. Kemiallinen tasapaino

$$A = U - TS$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ ja } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ ja } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \text{ ja } \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ ja } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H(T_1) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$\Delta S_{mixing} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mixing}}{\partial T}\right)_P = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta G^\circ_{reaction} = \sum_i v_i \Delta G^\circ_{f,i}$$

$$G(T, P) = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V dP = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P \frac{nRT}{P'} dP' = G^\circ(T) + nRT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Luku 7. Reaalikaasujen ominaisuudet

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{PV_m}{RT}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{\sqrt{T} V (V + nb)}$$

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$$

$$K_f = \frac{\left(\frac{f_{NH_3}}{f^\circ}\right)}{\left(\frac{f_{N_2}}{f^\circ}\right)^{1/2} \left(\frac{f_{H_2}}{f^\circ}\right)^{3/2}} = \frac{\left(\frac{\gamma_{NH_3} P_{NH_3}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{\gamma_{N_2} P_{N_2}}{P^\circ}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_{H_2} P_{H_2}}{P^\circ}\right)^{3/2}} = K_P \frac{\gamma_{NH_3}}{(\gamma_{N_2})^{1/2} (\gamma_{H_2})^{3/2}}$$

Luku 8. Faasidiagrammit

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

$$\int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m^{vaporization}}{R} \times \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = - \frac{\Delta H_m^{vaporization}}{R} \times \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

$$\Delta G_{reaction} = \Delta G^\circ_{reaction} + \gamma RT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + \delta RT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - \alpha RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - \beta RT \ln \frac{P_B}{P^\circ}$$

$$\Delta G_{reaction} = \Delta G^\circ_{reaction} + RT \ln Q_P \quad Q_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^\gamma \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^\beta}$$

$$\ln K_P = - \frac{\Delta G^\circ_{reaction}}{RT}$$

$$\ln K_P(T_f) = \ln K_P(298.15 \text{ K}) - \frac{\Delta H^\circ_{reaction}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{x_C^{eq} P}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{x_D^{eq} P}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{x_A^{eq} P}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{x_B^{eq} P}{P^\circ}\right)^b} = \frac{(x_C^{eq})^c (x_D^{eq})^d}{(x_A^{eq})^a (x_B^{eq})^b} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b} = K_x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta v}$$

$$K_x = K_P \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\Delta v}$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{c^{eq}}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{c^d}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{c^a}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{c^b}{c^\circ}\right)^b} \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \quad K_c = K_P \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{-\Delta v}$$

Luku 9. Ideaali- ja reaaliliuokset

Raoultin laki: $P_i = x_i P_i^*$

Daltonin osapainelaki: $y_i = \frac{P_i}{P_{total}}$

Kemiallinen potentiaali: $\mu_i^{solution} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} = \mu_i^* + RT \ln a_i$

Gibbs - Duhem yhtälö: $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ T, P vakioita

Jäätymispisteen alenema: $\Delta T_f = - \frac{R M_{solvent} T_{fusion}^2}{\Delta H_{fusion,m}} m_{solute} = - K_f m_{solute}$

Kiehumispisteen kohoama: $\Delta T_b = \frac{R M_{solvent} T_{vaporization}^2}{\Delta H_{vaporization,m}} m_{solute} = K_b m_{solute}$

Osmoottinen paine: $\pi = \frac{n_{solute} RT}{V}$

Partiaallinen moolitilavuus: $\bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$ $V = n_1 \bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) + n_2 \bar{V}_2(P, T, n_1, n_2)$

Aktiivisuus: $a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i x_i$

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 $s = \frac{1}{\nu_+} m_+ = \frac{1}{\nu_-} m_-$