

- (6p)** 2.25 mol ideaalikaasua, jonka lämpökapasiteetti  $C_{V,m} = 3/2R$ , on lämpötilassa  $T = 435$  K ja paineessa  $P = 0.500$  bar. Kaasua puristetaan kokoon reversiibelisti ja isotermisesti kunnes sen paine on 1.00 bar. Laske  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{surr}$ , ja  $\Delta S_{total}$  kun ympäristön lämpötila pysyy 290 K lämpötilassa.
- (6p)**  $Pb(s)$  standardientropia  $S^\circ = 64.80$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> 298.15 K lämpötilassa. Lyijyn sulamispiste on 600.55 K ja sulamisentalpia 4770 J mol<sup>-1</sup>. Kiinteän lyijyn lämpökapasiteetti noudattaa yhtälöä:

$$\frac{C_{P,m}(Pb,s)}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 22.13 + 0.01172 \frac{T}{\text{K}} + 1.00 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2}$$

ja nestemäisen lyijyn yhtälöä:

$$\frac{C_{P,m}(Pb,l)}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}} = 32.51 - 0.00301 \frac{T}{\text{K}}$$

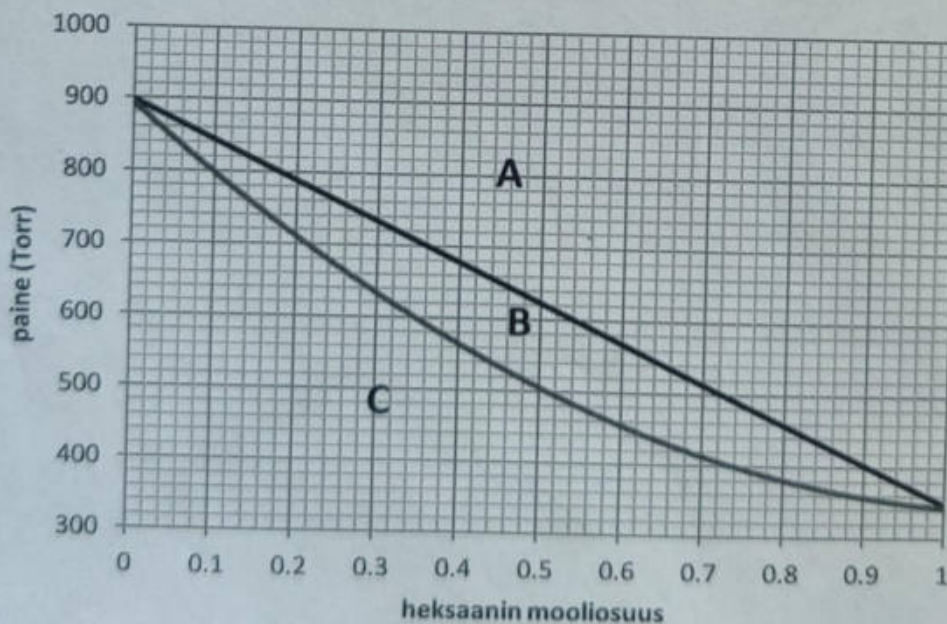
Laske nestemäisen lyijyn  $Pb(l)$  entropia 500°C lämpötilassa ja 1 bar paineessa.

- (6p)** Tarkastellaan reaktiota  $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$ . Alussa reaktioastiassa vain  $C_2H_6(g)$  lämpötilassa 1000 K ja 1 bar kokonaispaineessa. Tasapainossa seoksen koostumus mooliprosentteina on  $H_2(g)$ : 26%,  $C_2H_4(g)$ : 26%, and  $C_2H_6(g)$ : 48%.
  - Laske  $K_P$  lämpötilassa 1000 K.
  - Kun  $\Delta H_R^\circ = 137.0$  kJ mol<sup>-1</sup> on lämpötilasta riippumaton, laske  $\Delta G_R^\circ$  lämpötilassa 298.15 K.
  - Laske  $\Delta A_R^\circ$  lämpötilassa 298.15 K.
- (3p)** Nestemäisen heptaanin moolitilavuus 20 °C lämpötilassa ja 101 325 Pa paineessa on  $V_m = 146.6$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> ja sen isoterminen puristuvuus  $\kappa = 1.4 \times 10^{-9}$  Pa<sup>-1</sup>. Mikä on heptaanin moolitilavuus 20 °C lämpötilassa ja  $5 \times 10^6$  Pa paineessa?
- (3p)** Veden normaali sulamispiste on 273.15 K ja  $\Delta H_{fusion}^\circ = 6010$  J mol<sup>-1</sup>. Kuinka paljon veden sulamispiste alenee 200 bar paineessa? Oleta, että nestemäisen veden ja jään tiheydet pysyvät vakioina ja ovat 997 and 917 kg m<sup>-3</sup>, vastaavasti.  $M(H_2O) = 18.02$  g mol<sup>-1</sup>.
- (3p)** Kryptonin höyrynpaine noudattaa alla annettua yhtälöä. Kiinteälle kryptonille  $a = 10065$  ja  $b = 7.1770$  ja nestemäiselle kryptonille  $a = 9377.0$  ja  $b = 6.92387$ . Laske kryptonin kolmoispuoleen lämpötila ja paine.

$$\log_{10} \frac{P}{\text{Torr}} = b - 0.05223 \frac{a}{T}$$

JATKUU KÄÄNTÖPUOLELLA!

7. (3p) Käyttäen hyväksi Debye–Hückelin rajalakia laske keskiaktiivisuuskerron,  $\gamma_{\pm}$ ,  $3.0 \times 10^{-3}$  molaaliselle  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Oleta suolan dissosioituvan täysin.
8. (3p) Piirrä aineen X *PT*-faasidiagrammi seuraavien tietojen perusteella:
- nestekiehuu 1 bar paineessa 200 K lämpötilassa ja 2 bar paineessa 300 K lämpötilassa
  - alle 200 K lämpötiloissa kiinteä aine ei sulaa vaan sublimoituu
  - 400 K korkeammilla lämpötiloilla ei pystytä määrittämään kiehumispistettä
  - kiinteä aine 1 bar paineessa sulaa lämpötilassa 205 K
9. (3p) Alla olevassa kuvassa on esitetty kahden orgaanisen liuottimen, heksaanin ja heptaanin, binäärisen seoksen höyrynpaine-koostumus diagrammi 70 °C lämpötilassa.
- Mitä faaseja on läsnä kirjainten A, B ja C osoittamissa kohdissa?
  - Seos käyttäytyy lähes ideaalisesti. Mitä tämä tarkoittaa ja miten se näkyy kuvaajassa?
  - Kun seos sisältää 1 mol sekä heksaania että heptaania, missä höyrynpaineessa seos alkaa kiehua? Mikä on tällöin heksaanin mooliosuus neste- ja höyryfaaseissa?



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

$\Delta U = q + w$	$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{external} dV$	$w = -P_{external} \Delta V$
$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta H = C_p \Delta T$	$\Delta U = C_v \Delta T$
$C_p - C_v = nR$ tai $C_{p,m} - C_{v,m} = R$		$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$
Ideaalikaasujen reversiibeli adiabaattinen laajeneminen: $C_v \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$		
$\ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) = (1 - \gamma) \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$ eli $\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma}$	$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$	$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$

**Luku 3. Tilan funktioiden merkitys: sisäenergia ja entalpia**

Tilavuuden terminen laajenemiskerroin: $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$			$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$	$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -C_p \mu_{J-T}$
Isoterminen puristuvuus: $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$		$C_p = C_v + TV \frac{\beta^2}{\kappa}$ tai $C_{p,m} = C_{v,m} + TV_m \frac{\beta^2}{\kappa}$		
$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m}(T) dT$		$\Delta H_P = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{p,m}(T) dT$		
Sisäinen paine: $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$				

**Luku 4. Termokemia**

$\Delta H^\circ_R = \sum_i \nu_i \Delta H^\circ_{f,i}$	$\Delta H^\circ_{R,T_2} = \Delta H^\circ_{R,T_1} + n \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT$	$\Delta C_{p,R}(T') = \sum_i \nu_i C_{p,i}(T')$
$\Delta U_R = q_{sys} = -q_{surr} = -C_{calorimeter} \Delta T$		$\Delta H^\circ_R = \Delta U^\circ_R + \Delta n_g RT$

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

$\varepsilon = \frac{ w_{cycle} }{q_{ab}} = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} = 1 - \frac{T_{cold}}{T_{hot}} < 1$	$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T}$
$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i}$

$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV$	$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta dP$	$\Delta S_{trans} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}}$
$\Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T_{surr}}$	$\Delta S^{\circ}_R = \sum_i \nu_i S^{\circ}_i$	$\Delta S^{\circ}_{R,T_2} = \Delta S^{\circ}_{R,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C^{\circ}_P}{T} dT$

**Luku 6. Kemiallinen tasapaino**

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$dU = TdS - PdV$	
$dH = TdS + VdP$	$dA = -SdT - PdV$	$dG = -SdT + VdP$	
$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ ja } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ ja } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$	
$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \text{ ja } \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$	
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ ja } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta$	$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i}$	$G = \sum_i n_i \mu_i$
$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H(T_1) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$	$\Delta G^{\circ}_R = \sum_i \nu_i \Delta G^{\circ}_{f,i}$	$\Delta G_{mixing} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$	
$\Delta S_{mixing} = -nR \sum_i x_i \ln x_i$	$\Delta G_R = \Delta G^{\circ}_R + RT \ln Q_P$	$G(T, P) = G^{\circ}(T) + \int_{P^{\circ}}^P V dP'$	
Reaktiolle $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ : $\Delta G_R = \Delta G^{\circ}_R + cRT \ln \frac{P_C}{P^{\circ}} + dRT \ln \frac{P_D}{P^{\circ}} - aRT \ln \frac{P_A}{P^{\circ}} - bRT \ln \frac{P_B}{P^{\circ}}$			
$Q_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P^{\circ}}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^{\circ}}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^{\circ}}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^{\circ}}\right)^b}$	$K_P = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^{\circ}}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^{\circ}}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^{\circ}}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^{\circ}}\right)^b}$	$K_x = K_P \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{-\Delta \nu}$	$K_c = K_P \left(\frac{c^{\circ}RT}{P^{\circ}}\right)^{-\Delta \nu}$
$\Delta G^{\circ}_R = -RT \ln K_P$	$\ln K_P(T_f) = \ln K_P(T_i) - \frac{\Delta H^{\circ}_{reaction}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$		

**Luku 7. Reaalikaasujen ominaisuudet**

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

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

### Luku 8. Faasidiagrammit

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

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

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

### Luku 9. Ideaali- ja reaaliliuokset

Raoultin laki: $P_i = x_i P_i^*$	Henryn laki: $P_i = x_i k_H^i$	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: $a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i x_i$
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: $\Delta T_f = -K_f m_{solute}$	Kiehumispisteen kohoama: $\Delta T_b = K_b m_{solute}$	
Partiaallinen moolitilavuus: $\bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$ $V = n_1 \bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) + n_2 \bar{V}_2(P, T, n_1, n_2)$		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

Aktiivisuus: $a_i = m_i \gamma_i$	Keskiaktiivisuuskerroin: $\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-}$	$v = v_+ + v_-$
Ionivahvuus: $I = \frac{m}{2} \sum (v_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2)$		
Keskiaktiivisuuskerroin vesiliuoksessa 25 °C lämpötilassa: $\log \gamma_{\pm} = -0.5092  z_+ z_-  \sqrt{I}$ tai $\ln \gamma_{\pm} = -1.173  z_+ z_-  \sqrt{I}$		
Ionin aktiivisuuskerroin 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: $A_{v_+} B_{v_-} \rightarrow v_+ A^{z_+} + v_- A^{z_-}$ liukoisuustulo on $K_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$ ja liukoisuus $s = \frac{1}{v_+} m_+ = \frac{1}{v_-} m_-$		

<b>Length</b>		
meter (SI unit)	m	
centimeter	cm	$\text{cm} = 10^{-2} \text{ m}$
ångström	Å	$= 10^{-10} \text{ m}$
micron	$\mu$	$= 10^{-6} \text{ m}$
<b>Volume</b>		
cubic meter (SI unit)	$\text{m}^3$	
liter	L	$= \text{dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
<b>Mass</b>		
kilogram (SI unit)	kg	
gram	g	$10^{-3} \text{ kg}$
<b>Energy</b>		
joule (SI unit)	J	
electron volt	eV	$= 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$
inverse centimeter	$\text{cm}^{-1}$	$= 1.98645 \times 10^{-23} \text{ J}$
calorie (thermochemical)	Cal	$= 4.184 \text{ J}$
<b>Pressure</b>		
pascal (SI unit)	Pa	
atmosphere	atm	$= 101325 \text{ Pa}$
bar	bar	$= 10^5 \text{ Pa}$
torr	Torr	$= 133.322 \text{ Pa}$
pounds per square inch	psi	$= 6.894757 \times 10^3 \text{ Pa}$
<b>Power</b>		
watt (SI unit)	W	
Horsepower	hp	$= 745.7 \text{ W}$
<b>Values of Selected Physical constants</b>		
Atomic mass constant	amu	$1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Avogadro's constant	$N_A$	$6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B$	$1.380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
	$k_B/hc$	$0.695038 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Faraday constant	$F$	$9.6485309 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$
Gravitational constant	$G$	$6.67259 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Standard acceleration of gravity	$G_n$	$9.80665 \text{ ms}^{-2}$
Molar gas constant	$R$	$8.3145101 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Molar volume, ideal gas		
(1 bar, 0°C)		$22.71198 \text{ L mol}^{-1}$
(1 atm, 0°C)		$22.41409 \text{ L mol}^{-1}$
Permittivity of vacuum	$\epsilon_0$	$8.854187816 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Planck constant	$h$	$6.6260755 \times 10^{-34} \text{ Js}$
	$\hbar$	$1.05457266 \times 10^{-27} \text{ Js}$
Proton charge	$e$	$1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$
Speed of light in vacuum	$c$	$2.99792458 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$