

Vastausaikaa on **neljä tuntia**. Vastaukset tallennetaan MyCoursesin tentin palautuslaatikkoon Tentit-osiossa. **Kaikki vastaukset tallennetaan yhtenä PDF-tiedostona palautuslaatikkoon!** Voit esimerkiksi kirjoittaa vastauksesi käsin paperille ja palauttaa laatikkoon kuvat/skannatut vastaukset PDF-tiedostona ennen koeajan umpeutumista.

1. Suljetun ja tyhjiöksi imetyn astian pohjalle laitetaan ylimäärin kiinteää kalsiumsulfidia,  $\text{CaS(s)}$ , sekä kalsiumsulfaattia,  $\text{CaSO}_4\text{(s)}$ , ja astian lämpötila nostetaan arvoon 1270 K. Kiinteät aineet reagoivat muodostaen kaasufaasiin rikkidioksidia seuraavan reaktion mukaisesti:



Taulukko 1: Termodynaamista dataa 298,15 K lämpötilassa ja 1 bar paineessa.

	$\Delta_f H_m^\circ(i) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\circ(i) / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ(i) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CaS(s)	-482	-477	56
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1434	-1322	107
CaO(s)	-635	-604	40
SO <sub>2</sub> (g)	-297	-300	248

- a) Laske reaktion Gibbsin energian ja tasapainovakion arvot 298 K lämpötilassa ja 1 bar paineessa.
- b) Laske reaktion entropian ja entalpian arvot 298 K lämpötilassa ja 1 bar paineessa. Mitä voit näiden perusteella sanoa yleisesti reaktion spontaaniudesta vakiopaineessa ja lämpötilassa?
- c) Kirjoita reaktion tasapainovakion lauseke aktiivisuuksien avulla. Mitä voit sanoa siinä esiintyvistä aktiivisuuksista? Miten  $\text{SO}_2\text{(g)}$ :n osapaine riippuu tasapainovakiosta?
- d) Edellisen kohdan perusteella tasapainotilanteessa 1270 K lämpötilassa astian paine vakiintuu tiettyyn arvoon. Mikä on tämä arvo?

(2,0 p. + 2,0 p. + 2,0 p. + 4,0 p. = 10,0 p.)

2. Tarkastellaan veden kiehumista tavallista ilmanpainetta alhaisemmissa paineissa. Veden höyrystymisentalpia on  $40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- a) Kuinka alhaiseksi on ulkoinen paine saatava, jotta 1 litra puhdasta vettä kiehuisi 50 °C lämpötilassa?
- b) Mitä voit sanoa nesteen ja höyryn kemiallisista potentiaaleista veden kiehumispisteessä? Selitä huolellisesti kemiallisen potentiaalin avulla, miten paineen alentaminen voi saada veden kiehumaan jo 50 °C lämpötilassa.
- c) Mitä tapahtuu veden höyrynpaineelle, jos veteen lisätään 6 g ruokasuolaa? Muuttaako ruokasuolan lisääminen siis a)-kohdan vastausta? Miten? Perustele vastauksesi huolellisesti.
- d) Millä aktiivisuuserroinsovimuksella kuvaisit muodostunutta liuosta?

- e) Miten c)-kohdan vastaus muuttuisi, jos ruokasuolan sijaan veteen lisättäisiinkin 6 g sakkaroosia  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ?

(3,0 p. + 3,0 p. + 2,0 p. + 1,0 p. + 1,0 p. = 10,0 p.)

3. Teekkari on unohtanut lasisen kolapullonsa Hawajjin hiekkarannalle. Tavoitteena on laskea entropian ja entalpian muutos prosessille, jossa sekä kolan paine että lämpötila muuttuvat.

- a) Yhdistämällä entalpian määritelmä termodynamiikan fundamentaaliyhtälöön,  $dU = TdS - pdV$ , näytä, että entalpialle pätee yhtälö

$$dH = TdS + Vdp$$

- b) Muodosta entalpian ja entropian kokonaisdifferentiaalit, kun valitaan  $H = H(T,p)$  ja  $S = S(T,p)$ . Miksi valinta kannattaa tehdä näin? Mitä voit sanoa kummassakin tapauksessa differentiaaleissa esiintyvistä osittaisderivaatoista lämpötilan suhteen?
- c) Sovella Maxwellin yhtälöitä näyttääksesi, että b)-kohdan ongelmallisille osittaisderivaatoille paineen suhteen pätee

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\alpha V.$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\alpha VT + V,$$

missä lämpölaajenemiskerroin on määritelty yhtälöllä  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ . *Vihje:* Jälkimmäisessä kannattaa hyödyntää a)-kohdassa entalpialle saatua tulosta ja jakaa vakio-  
lämpötilassa puolittain  $dp$ :llä.

- d) Arvioi kokonaisdifferentiaalien avulla  $\Delta H$  ja  $\Delta S$ , kun pullollinen (25 mol) kolaa siirtyy tilasta, jossa  $p = 1$  atm ja  $T = 20$  °C, tilaan, jossa  $p = 5$  atm ja  $T = 30$  °C. Mittausten avulla on voitu määrittää, että vedelle  $C_{p,m} = 75,29$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\alpha = 3,04 \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup> ja  $\rho = 0,997$  g cm<sup>-3</sup>. Tilavuuden voidaan prosessissa olettaa pysyvän vakiona.
- e) Mitä voit tehtävän perusteella sanoa entalpian ja entropian paine ja lämpötilariippuvuuksien suhteellisista merkityksestä  $\Delta H$ :n ja  $\Delta S$ :n arvoissa?

(1,0 p. + 2,5 p. + 2,0 p. + 3,5 p. + 1,0 p. = 10,0 p.)