



# FÜÜSIKALISE KEEMIA HARJUTUSÜLESANDED

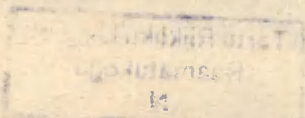
1982

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Anorgaanilise keemia kateeder

---

# FÜÜSIKALISE KEEMIA HARJUTUSÜLESANDED



---

TARTU 1982

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna  
nõukogus 22. juunil 1981.a.

Koostanud V. Past, H. Keis

Käesolev väljaanne abistab üliõpilasi füüsikalise keemia kursuse omandamisel. Raamatu tuuma moodustavad keemiaosakonna füüsikalise keemia seminariülesanded, kuid ta on kasutatav ka teistel erialadel, kus õpitakse füüsikalist keemiat. Arvutustes kasutatakse rahvusvahelist mõõtühikute süsteemi (SI). Kõik tüüpilised lahendusviisid on esitatud näidisülesannetes. Mõnede ülesannete lähteandmed või arvutusgraafikud tuleb võtta käsiraamatutest.

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu  
N

I p e a t ü k k  
G A A S I D E S E A D U S E D J A  
O L E K U V Õ R R A N D I D

---

Ideaalgaasi käitumist kirjeldatakse tema termilise olekuvõrrandi

$$pV = RT \quad (I, 1)$$

või kalorilise olekuvõrrandi

$$\frac{dU}{dT} = C_V \quad (I, 2)$$

alusel, millest tuletuvad ideaalgaasi põhilised seadused. Ideaalgaaside segu käitumist iseloomustavad veel osarõhkude ja osaruumalade seadused:

$$p = \sum p_i \quad (I, 3)$$

ja

$$v = \sum v_i \quad (I, 4)$$

Gaaside kineetiline teooria annab ideaalgaasi jaoks avaldise

$$pV = \frac{1}{3} M\bar{u}^2, \quad (I, 5)$$

kus  $\bar{u}^2$  on gaasimolekulide ruutkeskmine kiirus. Võrrandist (I, 5) tuletatakse siseenergia avaldis:

$$U = \frac{3}{2} RT + U_0 \quad (I, 6)$$

ja viimasest

$$C_V = \frac{3}{2} R. \quad (I, 7)$$

Molaarse soojusmahtuvuse  $C_V$  väljenduses esinev 3 arvestab gaasimolekuli kulgliikumise vabadusastmeid. Kahe- ja mitmeatomiliste gaaside korral tuleb  $C_V$  arvutamisel arvestada ka pöörd- ja võnkliikumise vabadusastmeid. Klassikalises gaaside soojusmahtuvuste teoorias võetakse igale pöördliikumise vabadusastmele langev  $C_V$  osa võrdseks  $\frac{1}{2} R$ -ga. Võnkliikumise vabadusastmete arvestamine toimub soojusmahtuvuste kvantteoorias tuletatud Einsteini võrrandi alusel.

Mitteideaalsete gaaside korral kasutatakse erinevaid olekuvõrrandeid, kuna puudub universaalne kõikide gaaside käitumist täpselt kirjeldav sõltuvus. Enam tuntud on järgmised reaalgaside olekuvõrrandid:

a) van der Waalsi võrrand:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT, \quad (\text{I}, 8)$$

milles

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{kr}^2}{P_{kr}},$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_{kr}}{P_{kr}};$$

b) Berthelot' võrrand:

$$pV = RT \left[ 1 + \frac{9pT_{kr}}{128 T p_{kr}} \left( 1 - 6 \frac{T_{kr}^2}{T^2} \right) \right]; \quad (\text{I}, 9)$$

c) Beattie-Bridgmani võrrand:

$$pV^2 = R' (V + B) - A, \quad (\text{I}, 10)$$

kus

$$A = A_0 \left( 1 - \frac{a}{V} \right),$$

$$B = B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right),$$

$$R' = R \left( 1 - \frac{c}{VT^3} \right).$$

$A_0$ ,  $B_0$ ,  $b$ ,  $c$  on gaasile iseloomulikud konstandid.

Gaasi olekuvõrrandit võib väljendada samuti kujul

$$pV = zRT. \quad (\text{I}, 11)$$

$z$  on gaasi kokkusurumistegur, mis leitakse katseandmetest.  $z$  lintustatud määramine tugineb vastavate olekute printsiibi rakendamisele. Võrrandites (I, 8) ja (I, 11) tähistab  $V$  moolruumala.

## 1. IDEAALGAAS

### Näited.

1. Mitu  $\text{dm}^3$  etüüni võib temperatuuril  $17^\circ\text{C}$  ja rõhul  $96\text{ kPa}$  saada  $1,6\text{ kg}$ -st puhtast kaltsiumkarbiidist?

L a h e n d u s .

Stöhhioomeetrilisest võrrandist leiame, et  $1,6\text{ kg}$ -st  $\text{CaC}_2$ -st saadakse  $25$  mooli  $\text{C}_2\text{H}_2$ , mille ruumala

$$V = \frac{25 \cdot 8,314 \cdot 290}{96} = 627,9 \text{ dm}^3 .$$

2.  $0,716\text{ g}$  ainet empiirilise valemiga  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$  võtab auruna enda alla temperatuuril  $200^\circ\text{C}$  ja rõhul  $101,3\text{ kPa}$  ruumala  $242,6\text{ cm}^3$ . Leida aine molekuli tegelik valem.

L a h e n d u s .

Ideaalgaaasi olekuvõrrandist leiame aine molekulmassi:

$$M = \frac{pRT}{pV} = \frac{0,716 \cdot 8,314 \cdot 473}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 242,6 \cdot 10^{-6}} = 114,6 .$$

Seega aine molekuli tõeline valem on  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  e.  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$  (kapronhape).

3. Milline peaks olema  $\text{CO}$  rõhk, et tema tihedus oleks võrdne  $\text{CO}_2$  tihedusega samal temperatuuril ja normaalrõhul?

L a h e n d u s .

Avaldame ideaalgaaasi olekuvõrrandist rõhu ja gaasi tiheduse sõltuvuse:

$$p = \frac{F}{V} \cdot \frac{RT}{M} = d \cdot \frac{RT}{M} .$$

Seega  $T = \text{const}$  korral

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}}} ,$$

millest  $p_{\text{CO}} = \frac{44}{28} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,59 \cdot 10^5 \text{ Pa} .$

4. Broomiaurude tihedus hapniku suhtes on  $4$  (temperatuuril  $1000^\circ\text{C}$ ). Leida broomiaurude dissotsiatsioonaste.

L a h e n d u s .

Arvude tihedusest leiame näilise molekulmassi:

$$M' = 4 \cdot 32 = 128 .$$

Kui  $M$  on aine mittedissotsieerunud vormi molekulmass,  $\alpha$  - dissotsiatsiooniate ja  $\nu$  - molekuli dissotsieerumisel tekkinud osakeste arv, siis aine massi jäävuse seaduse järgi

$$M = M' [(1 - \alpha) + \nu\alpha] .$$

Antud ülesande tingimuste kohaselt viimase võrrandi põhjal

$$\alpha = \frac{160 - 128}{128} = 0,25 .$$

5.  $5 \text{ cm}^3$  lämmastikku rõhul  $0,2 \text{ MPa}$ ,  $2 \text{ cm}^3$  hapnikku rõhul  $0,25 \text{ MPa}$  ja  $3 \text{ cm}^3$  süsihappegaasi rõhul  $0,5 \text{ MPa}$  segatakse omavahel. Arvutada üldine rõhk ja osarõhud, kui segu ruumala on  $15 \text{ cm}^3$ .

L a h e n d u s .

Püsival temperatuuril on ideaalgaasidele kehtiv seos

$$pV = p_1V_1 + p_2V_2 + p_3V_3 ,$$

millest üldrõhk on  $p = 0,2 \text{ MPa}$  ja osarõhud võrduvad  $p_{N_2} = 0,067$ ,  $p_{O_2} = 0,033$ ,  $p_{CO_2} = 0,1 \text{ MPa}$ .

6. Arvutada hapniku molekulide ruutkeskmine kiirus temperatuuril  $20^\circ\text{C}$ .

L a h e n d u s .

Gaaside molekulaarkineetilise teooria põhivõrrandist

$$\bar{u} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2} = \left( \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 294}{32} \right)^{1/2} = 4,78 \cdot 10^4 \text{ cm/s} .$$

7. Aparatuuri praost difundeerub ühe tunni jooksul väl- ja  $1 \text{ dm}^3$  hapnikku. Millise aja jooksul difundeerub samast praost  $1 \text{ dm}^3$  heeliumi, kui gaasi temperatuur ja rõhkude vahe on sama.

L a h e n d u s .

Kui gaasi rõhk ja temperatuur difusioonil ei muutu, siis teatud gaasihulga difundeerumiseks vajalik aeg on võrdeline molekulmassi ruutjuurega, millest

$$t = \sqrt{32 : 4} = 0,35 \text{ tundi} .$$

8. Arvutada lämmastikoksiidi molaarne soojusmahtuvus  $C_V$  temperatuuril  $1600^\circ\text{C}$ . Aatomite võnkliikumise energia arvestamiseks molekulis kasutatakse Einsteini võrrandit.

L a h e n d u s .

Ideaalgaaasi molaarset soojusmahtuvust väljendab võrrand

$$C_V = \frac{3 + n}{2} R + \sum_i \varphi_i \left( \frac{\beta \nu_i}{T} \right) ,$$

kus  $n$  on molekuli pöörliikumise vabadusastme arv,  $i$  - võnkliikumise vabadusastme arv (kaheaatomiliste molekulide korral  $n = 2$  ja  $i = 1$ ).  $\varphi$  tähistab Einsteini funktsiooni:

$$\varphi = R \left( \frac{\beta \nu}{T} \right)^2 \frac{\exp(\beta \nu / T)}{(\exp^{\beta \nu / T} - 1)^2} ,$$

milles suurust  $\beta \nu = h \nu / k_B$  nimetatakse iseloomulikuks temperatuuriks. Iseloomuliku temperatuuri määrab antud sidemele iseloomulik omavõnkesagedus  $\nu$ , mille väärtused leitakse spektraalandmetest. NO jaoks on  $\beta \nu = 2705^\circ\text{K}$ .

Einsteini funktsiooni väärtused antud "taandatud" temperatuuri  $T/\beta \nu$  korral on antud sellekohastes tabelites (vt. 16/, 19/).

Antud ülesande tingimustes  $\beta \nu / T = 1,444$ , millele vastab  $\varphi = 7,00 \text{ J/mol.K}$ .

Otsitav soojusmahtuvus

$$C_V = \frac{3+2}{2} \cdot 8,314 + 7,00 = 27,8 \text{ J/mol.K} .$$

Saadud tulemus erineb mõnevõrra katseliselt määratust. Kõrvalekaldumise põhjustavad lihtsustused teoreetilises arvutuses, mis ei võta arvesse võnkumiste mitteharmonilisust ega elektrontasemet e ergastumist.

## Ülesanded.

1. Gaas täidab rõhul 76 kPa ja temperatuuril 87 °C ruumala 120 cm<sup>3</sup>. Viia gaasi ruumala normaaltingimustele.

Vastus: 68 cm<sup>3</sup>.

2. Määrata lämmastiku hulk, mis täidab ruumala 5 dm<sup>3</sup> temperatuuril 10 °C ja rõhul 202,6 kPa.

Vastus: 12,07 g.

3. 1,724 g gaasi ruumala on temperatuuril 17 °C 624 cm<sup>3</sup>. Arvutada gaasi molekulmass, kui rõhk on 0,1 MPa.

Vastus: 64.

4. Mitu korda suureneb gaasi rõhk tema soojendamisel 25 °C kuni 100 °C-ni, kui gaasi ruumala on konstantne?

Vastus: 1,25 korda.

5. Milline on 10 g metaani ruumala tingimustes 27 °C ja 0,2 MPa?

Vastus: 7,7 dm<sup>3</sup>.

6. Gasomeetris on vesiniku ja lämmastiku segu temperatuuril 30 °C. Segus on 0,95 mooli lämmastikku, kusjuures vesiniku partsiaalrõhk segus on 50,6 kPa. Leida üldrõhk gasomeetris, kui gaaside segu ruumala on 8 dm<sup>3</sup>.

Vastus: 350 kPa.

7. Kui palju süsihappegaasi (mooli ja g) mahub temperatuuril 15 °C ja rõhu all 253 kPa ballooni, mille ruumala on 100 l?

Vastus: 10,6 mooli, 466,4 g.

8. Benseeni küllastatud auru rõhk temperatuuril 20 °C on 9,9 kPa. Leida benseeni aurude kaaluline hulk ruumis, mille maht on 200 m<sup>3</sup>.

Vastus: 63,81 kg.

9. 40-liitrise mahuga gaasiballoon kaalub tühjalt 64 kg. Kui palju kaalub see balloon argooniga täidetult, kui gaasi rõhk balloonis on 15,2 MPa ja temperatuur 15 °C? Kuidas muutub argooni rõhk, kui balloon viia ruumi, mille temperatuur on 25 °C?

Vastus: 73,8 kg, 15,72 MPa.

10. Järve põhjas oleva gaasimullikese diameeter temperatuuril  $5^{\circ}\text{C}$  ja rõhul  $0,3\text{ MPa}$  on  $1\text{ cm}$ . Arvutada selle gaasimullikese diameeter tõusmisel veepinnale, kus temperatuur on  $25^{\circ}\text{C}$  ja rõhk  $0,1\text{ MPa}$ .

Vastus:  $1,48\text{ cm}$ .

11.  $5\text{ g}$  heeliumi ja argooni segu ruumala on  $10\text{ dm}^3$  temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$  ja rõhul  $0,1\text{ MPa}$ . Määrata segu koostis massiprotsentides.

Vastus:  $73,4\% \text{ He}$ .

12. Arvutage veeauruga küllastatud õhu tihedus temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$ . Vee aururõhk on  $3,16\text{ kPa}$ . Kuiva ja süsihappesivaba õhu koostis on (ruumalaprotsentides)  $78,1\% \text{ N}_2$ ,  $21,0\% \text{ O}_2$  ja  $0,9\% \text{ Ar}$ .

Vastus:  $1,169\text{ g/dm}^3$ .

13. Tabelis on antud mingi gaasi tihedus  $d$  erinevatel rõhkudel  $p$  ja temperatuuril  $300\text{ K}$ .

$p, \text{ kPa}$	$40,5$	$81$	$101$
$d, \text{ g/dm}^3$	$1,512$	$3,088$	$3,900$

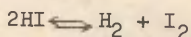
Arvutada gaasi molekulmass valemist  $M = RT \lim_{(p \rightarrow 0)} \frac{d}{p}$ .

Vastus:  $91,09$ .

14. Temperatuuril  $800^{\circ}\text{C}$  ja rõhul  $100\text{ kPa}$  on gaasi tihedus  $0,44764\text{ kg/m}^3$ . Millise gaasiga on tegemist?

Vastus: argoon.

15.  $2,4$  mooli  $\text{HI}$  ruumala on  $v\text{ dm}^3$ . Kuumutamisel  $\text{HI}$  dissotsieerub võrrandi



järgi. Dissotsiatsiooniaste on  $25\%$ . Leida iga komponendi osarõhk süsteemis, kui segu üldine rõhk on  $96\text{ kPa}$ .

Vastus:  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 12\text{ kPa}$ ,  $p_{\text{HI}} = 72\text{ kPa}$ .

16.  $\text{SO}_3$  dissotsieerub osaliselt  $\text{SO}_2$ -ks. Ühe  $\text{dm}^3$  tasakaalusegu mass on temperatuuril  $627^{\circ}\text{C}$  ja rõhul  $0,1\text{ MPa}$   $0,94\text{ g}$ . Arvutada iga segus oleva gaasi osarõhk.

Vastus:  $60, 27, 13\text{ kPa}$ .

17. Süsivesinikuaurude tihedus on  $2,55 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  temperatuuril  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ja rõhul  $101,3 \text{ kPa}$ . Leida selle aine molekulmass ja valem.

Vastus:  $78, \text{C}_6\text{H}_6$ .

18. Vesiniku ja lämmastiku segu täidab rõhul  $355 \text{ kPa}$  ja temperatuuril  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ruumala  $25 \text{ dm}^3$ . Vesiniku on  $0,864$  mooli. Leida lämmastiku mass.

Vastus:  $76,4 \text{ g}$ .

19. Gaasihoidlas on maksimaalne temperatuur suvel  $+42 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ja minimaalne talvel  $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Leida, kui palju rohkem metaani mahub talvel gaasihoidlasse mahuga  $2000 \text{ m}^3$ , kui rõhk on kogu aeg  $104 \text{ kPa}$ .

Vastus:  $376 \text{ kg}$ .

20. 8-liitrisest hapnikuballoonist voolas hapnik rõhult  $12,2 \text{ MPa}$  reservuaari, mis oli täidetud õhuga rõhul  $98,6 \text{ kPa}$  ja temperatuuril  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Reservuaari maht oli  $75 \text{ m}^3$ . Arvutada üldine rõhk reservuaaris ja lämmastiku ning hapniku osaruumalad.

Vastus:  $0,10 \text{ MPa}$ ,  $58,5$  ja  $16,5 \text{ m}^3$ .

21.  $2,325 \text{ g N}_2\text{O}_4$  ruumala temperatuuril  $22,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ja rõhul  $58,78 \text{ kPa}$  on  $1296 \text{ cm}^3$ . Leida dissotsiatsiooniaste.

Vastus:  $0,227$ .

22. Arvutada vesiniku ja kloori molekulide ruutkeskmised kiirused  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  juures.

Vastus:  $1845, 310 \text{ m/s}$ .

23. Millisel temperatuuril on vesiniku molekulide ruutkeskmine kiirus  $2 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ .

Vastus:  $47,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

24. Gaaside molekulaarkineetilise teooria alusel arvutada lämmastiku ja väävelvesiniku erisoojusmahtuvused  $C_p$ .

Vastus:  $1,04$  ja  $0,98 \text{ J/K} \cdot \text{g}$ .

25. Arvutada hapniku molekulide keskmine aritmeetiline ja ruutkeskmine kiirus ning kõige tõenäolisem kiirus temperatuuril  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Vastus:  $7,6 \cdot 10^4$ ;  $8,25 \cdot 10^4$ ;  $6,4 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ .

26. Arvutada broomi molekuli keskmine põrgete arv, üldine põrgete arv ja löökide arv  $1 \text{ cm}^2$  anuma seinale 1 s jooksul rõhul 10 MPa, temperatuuril  $50^\circ \text{C}$  ja ruumalal  $500 \text{ cm}^3$ . Millisel rõhul on broomi molekulide vaba tee pikkus 1 cm?

Vastus:  $8,05 \cdot 10^{11}$ ;  $9,1 \cdot 10^{32}$ ;  $1,18 \cdot 10^{25}$ ;  $0,266 \text{ Pa}$ .

27. Arvutada hapniku molaarne soojustahtuvus  $C_v$  temperatuuridel  $5000^\circ \text{C}$  ja  $1000^\circ \text{C}$ , arvestades aatomite võnkliikumise energiat (võnkumist lugeda harmooniliseks),  $\beta v = 2224$ .

Vastus:  $25,1$  ja  $27,2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ .

28. Leida süsihappegaasi soojustahtuvus  $C_p$  temperatuuril  $800^\circ \text{C}$ . Aatomite võnkliikumise energia arvutamisel kasutada kvantteooria võrrandit. Milline on soojustahtuvuse arvutamise viga molekulaarkineetilise teooriast?

Ülesande lahendamisel arvestada, et igale võnkliikumise vabadusastmele vastab oma sagedus ja oma iseloomulik temperatuur, mis on antud tabelites (vt. /9/).  $\text{CO}_2$  molekul on lineaarne. Neljast võnkliikumise vabadusastmest langevad kaks astet kokku (molekul on kahekordselt kõõdunud).

Seetõttu

$$C_v = \frac{3+n}{2} R + 2 \varphi_1 \left( \frac{\beta v_1}{T} \right) + \varphi_2 \left( \frac{\beta v_2}{T} \right) + \varphi_3 \left( \frac{\beta v_3}{T} \right).$$

Tabelist  $\beta v_1 = 968$ ,  $\beta v_2 = 1944$ ,  $\beta v_3 = 3448$ .

Vastus:  $C_p = 54,76 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ .

## 2. REAALGAASID

### Näited.

9. Arvutada 1 mooli vesiniku rõhk, kui gaas võtab enda alla ruumala  $0,448 \text{ dm}^3$  temperatuuril  $273 \text{ K}$ .

L a h e n d u s .

Arvutus ideaalgaasi olekuvõrrandi põhjal annab suuruse

$$p = \frac{8,314 \cdot 273}{0,448 \cdot 10^{-3}} = 50,65 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

mis erineb katselisest suurusest  $52,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Parema tu-

lemuse annab van der Waalsi võrrandi kasutamine:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

milles konstandid  $a = 1,95 \cdot 10^4 \text{ Pa (dm}^3/\text{mol)}^2$  ja  $b = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{mol}$ . Asendades van der Waalsi võrrandis, saame

$$p = \frac{8,314 \cdot 273}{(0,448-0,023)} 10^3 - \frac{1,95 \cdot 10^4}{(0,448)^2} = 52,43 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

10. Arvutada 1 mooli kloori ruumala temperatuuril  $200^\circ\text{C}$  ja rõhul 200 MPa. Kasutada vastavate olekute printsiipi.

L a h e n d u s .

Gaasi olekuvõrrandi võib väljendada kujul (I 11). Gaasi kokkusurumistegur  $z$  allub vastavate olekute printsiibile,  $z = f(\bar{v})$  graafikud on toodud kirjanduses/ 6/.

Kloori korral  $p_{kr} = 7,61 \text{ MPa}$  ja  $t_{kr} = 144^\circ\text{C}$ . Arvutame taandatud parameetrid:  $\bar{v} = 26,3$  ja  $\bar{v} = 1,13$ . Graafikult leiame  $z = 2,7$ , millest moolruumala

$$v = \frac{2,7 \cdot 8,314 \cdot 473}{2 \cdot 10^8} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.$$

Ülesanded.

29.  $2,83 \text{ m}^3$  ammoniaaki rõhul 100 kPa ja temperatuuril  $20^\circ\text{C}$  surutakse kokku ruumalani  $0,225 \text{ m}^3$  temperatuuril  $30^\circ\text{C}$ . Arvutada van der Waalsi võrrandist kokkusurumiseks vajalik rõhk.

Vastus: 1100 kPa.

30. Veeauru kriitilised parameetrid on  $t_{kr} = 374,15^\circ\text{C}$  ja  $p_{kr} = 22,13 \text{ MPa}$ . Arvutada konstandid  $a$  ja  $b$ .

Vastus:  $a = 5,53 \cdot 10^4$ ;  $b = 30,6$ .

31. Arvutada 1 g metaani ruumala temperatuuril  $5^\circ\text{C}$  ja rõhul 7,2 MPa. Arvutus teostada vastavate olekute printsiibi alusel, kriitilised parameetrid võrduvad  $190,7 \text{ K}$  ja  $4,64 \text{ Pa}$ .

Vastus:  $18,6 \text{ cm}^3$ .

32.  $\text{CO}_2$  kokkusurumistegur  $z = pV/nRT$  on tingimustel  $273 \text{ K}$  ja  $10 \text{ MPa}$  võrdne 0,2007. Arvutage 0,1 mooli gaasiruumala nendes tingimustes: a) ideaalgaasi olekuvõrrandist ja b) kokkusurumisteguri abil.

Vastus:  $22,4 \text{ cm}^3$ ;  $4,50 \text{ cm}^3$ .

33. Lämmastiku ruumala ja kokkusurumistegur on vastavalt  $1 \text{ dm}^3$  ja  $1,95$  (tingimustes  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $80 \text{ MPa}$ ). Arvutada gaasi ruumala  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $20 \text{ MPa}$  juures, kui kokkusurumistegur on sel juhul  $1,10$ .

Vastus:  $3,77 \text{ dm}^3$ .

34. Leida  $10 \text{ kg}$  kloori ruumala rõhu all  $0,86 \text{ MPa}$  ja temperatuuril  $32 \text{ }^\circ\text{C}$ : a) van der Waalsi võrrandi abil ja b) kokkusurumistegurit kasutades. Kriitiliste parameetrite väärtused on  $p_{kr} = 7,71 \text{ MPa}$  ja  $t_{kr} = 144 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vastus: a)  $710 \text{ dm}^3$ , b)  $687 \text{ dm}^3$ .

35. Kasutades Beattie-Bridgemani võrrandit (I, 10) arvutada n-butaani rõhk temperatuuril  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , kui tema tiheus  $d = 0,001 \text{ mol/cm}^3$  ja võrrandi konstantidel on järgmised väärtused:  $A_0 = 17,794$ ,  $a = 0,1216$ ,  $B_0 = 0,2462$ ,  $b = 0,09423$ ,  $c = 3,5 \cdot 10^6$ . Tulemust võrrelda eksperimentaalselt määratud suurusega  $p = 3,60 \text{ MPa}$ .

Vastus:  $3,605 \text{ MPa}$ .

36. Sidudes Daltoni partsiaalrõhkude seaduse van der Waalsi võrrandiga, arvutada  $0,25$  mooli lämmastiku ja  $0,75$  mooli vesiniku segu rõhk, kui gaaside segu ruumala on  $0,082 \text{ dm}^3$  ja temperatuur on  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vastus:  $39,9 \text{ MPa}$ .

37. Näidata, et mõõdukatel ja madalatel rõhkudel võib van der Waalsi võrrandi kirjutada kujul

$$pV = RT + \alpha p,$$

kus  $\alpha = b - \frac{a}{RT}$ .

38. Gaasi termilise paisumisteguri  $\alpha$  väärtus väga madalal rõhul on  $3,661 \cdot 10^{-3}$ . Arvutada Gay-Lussaci võrrandist  $V_t = V_0(1 + \alpha t)$  absoluutne nulltemperatuur  $^\circ\text{C}$ .

Vastus:  $-273,16 \text{ }^\circ\text{C}$ .

II p e a t ü k k  
T E R M O D Ü N A A M I K A A L U S E D

---

Termodünaamika I seadus esitatakse matemaatiliselt võrrandiga

$$dU = \partial q - \partial w . \quad (II,1)$$

Süsteemi töö välisjõudude vastu seisneb tavaliselt paisumistöös:

$$\partial w = p dV . \quad (II,2)$$

Süsteemi ja väliskeskkonna vahel vahetatud soojushulka saab avaldada soojusmahtuvuse ja temperatuuri muudu korrutisena:

$$\partial q = G dT , \quad (II,3)$$

kui soojusvahetus viib süsteemi jahtumisele või soojenemisele.  $\partial q$  võib olla seotud ka aine faasilise muundumise varjatud soojusefektiga tingimustes  $T = \text{const}$ .

Ideaalgaasi korral avaldub võrrand (II,1) kujul

$$\partial q = C_v dT + p dV , \quad (II,4)$$

millest on lihtne teha järeldusi töö, soojuse ja siseenergia muutuse vahekorra kohta ideaalgaasi mitmesugustel protsessidel.

Termodünaamika II seaduse matemaatilise väljendamise aluseks on Carnot' ringprotsessi kasuteguri avaldis:

$$\eta = \frac{w}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (II,5)$$

või entroopia diferentsiaalavaldis:

$$dS = \frac{\partial q}{T} . \quad (II,6)$$

Viimase avaldise integraalsete vormide kasutamisel põhineb entroopia muutuse arvutamine mitmesuguste protsesside korral.

Termodünaamika I ja II seaduse alusel defineeritakse rida termodünaamilisi abifunktsioone - termodünaamilisi potentsiaale:  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  jt. Termodünaamiliste potentsiaalide

kasutamisel arvutusteks lähtutakse diferentsiaalavaldistest:

$$dU = TdS - pdV, \quad (\text{II},7)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{kus } H = U + pV), \quad (\text{II},8)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (\text{kus } F = U - TS), \quad (\text{II},9)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (\text{kus } G = F + pV). \quad (\text{II},10)$$

Termodünaamilised arvutused on kõige lihtsamad puhastest ainetest koosnevate süsteemide korral, kus ei ole tarvis arvesse võtta süsteemi keemilist koostist termodünaamilise parameetrina. Individuaalsete ainete termodünaamiliste protsesside arvutamisele ongi pühendatud käesolev peatükk. Homogeensete süsteemide kõrval käsitletakse ka mitmesuguseid faasilise muundumise protsesse heterogeensetes ühekomponendilistes süsteemides. Kahe faasi tasakaalu iseloomustamiseks nendes süsteemides tuletatakse termodünaamika I ja II seadusest ja tasakaalutingimustest üldine Clausiuse-Claudeyroni võrrand:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}. \quad (\text{II},11)$$

Aurustumis- ja sublimatsiooniprotsessi korral on üldist võrrandit (II,11) võimalik esitada erikujul

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (\text{II},12)$$

mida saab otseselt integreerida. Orienteeruvateks arvutusteks võib kasutada poolempiirilisi võrrandeid. Näiteks Trountoni võrrand:

$$\lambda = 89 \cdot T_{\text{keem}}. \quad (\text{II},13)$$

## 1. TERMODÜNAAMIKA I SEADUS

### Näited.

1. Leida siseenergia ja entalpia muut 20 g etanooli aurustumisel keemistemperatuuril. Etanooli aurustumissoojus on 858 J/g ja auru eriruumala 607 cm<sup>3</sup>/g.

### L a h e n d u s .

Termodünaamika esimese seaduse järgi võrduvad etanooli isobaarilise aurustumise siseenergia ja entalpia:

$$\Delta U = q - p\Delta V = 20 \cdot 858 - 1 \cdot 0,607 \cdot 20 \frac{8,31}{0,082} = 15930 \text{ J} ,$$

$$\Delta H = q = 17160 \text{ J} .$$

Seejuures võib vedela etanooli ruumala jätta arvestamata.

2. Alumiiniumi erisoojusmahtuvust väljendab võrrand

$$C = 0,7657 = 4,586 \cdot 10^{-4} T .$$

Alumiiniumi sulamistemperatuur on  $659^{\circ}\text{C}$  ja sulamissoojus  $386,6 \text{ J/g}$ . Arvutada soojushulk, mis on vajalik 500 g metalli sulatamiseks, kui algtemperatuur on  $25^{\circ}\text{C}$ .

L a h e n d u s .

Otsitav soojushulk leitakse metalli soojendamiseks kuuni  $659^{\circ}\text{C}$ -ni kulunud soojusest ja sulamissoojusest.

Soojendamissoojuse arvutame:

$$q_1 = \int_{298}^{932} (0,7657 + 4,586 \cdot 10^{-4} T) dT =$$

$$= (0,7657 T + \frac{1}{2} 4,586 \cdot 10^{-4} T^2) \Big|_{298}^{932} = 664 \text{ J} .$$

Üldine soojuse kulu 500 g metalli sulatamiseks on

$$q = 500 (664,0 + 386,6) = 525300 \text{ J} .$$

3. Normaalarõhul on jää sulamissoojus võrdne  $6,014 \text{ kJ/mol}$ . Vee ja jää tihedus  $0^{\circ}\text{C}$  juures on vastavalt  $1,00$  ja  $0,917 \text{ g/cm}^3$ . Kui suure täpsusega on jää sulamisprotsessil  $\Delta U = \Delta H$ .

L a h e n d u s .

Jää sulamisel  $P, T = \text{const}$  juures

$$\Delta H = 6,014 \text{ kJ/mol ja } \Delta U = \Delta H - P\Delta V .$$

Arvutame jää sulamistöo suuruse  $P\Delta V$ :

$$P\Delta V = 1,013 \cdot 10^5 \left(1 - \frac{1}{0,917}\right) 18 \cdot 10^{-6} = -0,164 \text{ J} .$$

Järgnevalt leiame relatiivse arvutusvea:

$$= \frac{0,164 \cdot 100}{6,014 \cdot 1000} = 2,7 \cdot 10^{-3} \% .$$

Ülesanded.

1.  $0,85\text{-m}^3$  mahuga vesitermostaadi temperatuuri hoitakse konstantsena  $25^{\circ}\text{C}$  juures, juhtides 22-oomise takistuse-

ga küttekehast läbi 3,1-A voolu. Mitme kraadi võrra langeb termostaadis temperatuur 30 minuti möödumisel pärast küttevoolu väljalülitamist?

Vastus:  $0,107^{\circ}$ .

2. Laboratoorne kalorimeeter oli täidetud 3 kg õliga, mille erisoojust sooviti määrata. Läbi kalorimeetrise paigutatud küttekeha juhiti voolu 12 minuti vältel, seejuures tõusis kalorimeetri temperatuur  $18^{\circ}$ . Pingelangus küttekehal oli 43 V, voolutugevus 6 A. Varem oli määratud kalorimeetri vesiväärtus. Selgus, et see oli 3120 J/K. Arvutada õli erisoojusmahtuvus.

Vastus: 2,4 J/g K.

3. 2 mooli gaasi paisub püsival rõhul 101,3 kPa ja algtemperatuuril  $20^{\circ}\text{C}$  kahekordse ruumalani. Seejuures neeldub 502 J soojust. Leida  $\Delta U$  ja  $\Delta H$ .

Vastus:  $\Delta U = -4400 \text{ J}$ .

4. 0,5 g gaasi paisumistöö on 10 J. Seejuures võetakse gaasilt soojust 10 cal. Kuidas muutub gaasi siseenergia teostatud protsessi tulemusena?

Vastus:  $-103,7 \text{ J/g}$ .

5. Kui suur on vee siseenergia ja entalpia erinevus kolmikpunktis, milles  $t = 0,01^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 631 \text{ Pa}$ , vee eriruumala  $v = 1,0002 \text{ cm}^3/\text{g}$ ?

Vastus:  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol}$ .

6. Ammoniaagi kokkusurutavuse uurimisel ( $t = \text{const}$  juures) saadi järgmised andmed:

$P \cdot 10^{-5} (\text{Pa})$	125,4	181,0	228,0	313,9	380,0
$V (\text{cm}^3)$	310,0	200,0	150,0	100,0	80,0

Leida töö, mis on vajalik 1 mooli  $\text{NH}_3$  isotermiliseks kokkusurumiseks rõhkude vahemikus 15 - 30 MPa.

Vastus: 1085 J.

7. Kui palju eraldub soojust  $112 \text{ m}^3$  gaasi jahutamisel temperatuuride vahemikus  $400^{\circ} - 200^{\circ}\text{C}$ , kui gaas on järg-

mise koostisega: 50 % H<sub>2</sub>, 16 % N<sub>2</sub>, 4 % CO ja 30 % CO<sub>2</sub> ja algrõhk on 101,3 kPa ?

Vastus: 8500 J.

8. Vesiniku moolsoojust väljendab võrrand:

$$C_p = 27,2 + 3,8 \cdot 10^{-3} T.$$

Leida 50 g vesiniku poolt neelatud soojushulk gaasi kuumutamisel püsival rõhul temperatuuride vahemikus 0 ° - 500 °C.

Vastus: 361,66 kJ.

9. Leida 6 g tolueni aurustumisprotsessi  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  ja  $\Delta H$ . Tolueni keemistemperatuur on 383 K ja aurustumissoojus 33,6 kJ/mol. Tolueniaurusid lugeda ideaalgaasiks ja vedela faasi ruumala mitte arvestada.

Vastus:  $w = 203$  J;  $\Delta U = 1987$  J.

## 2. TÖÖ, SOOJUS JA ENERGIA IDEAALGAASI PROTSESSIDE KORRAL

### Näited.

4. 3 g vesiniku rõhk on 0,5 MPa temperatuuril 0 °C. Gaas paisub isobaariliselt ruumalani 15 dm<sup>3</sup>. Arvutada paisumistöö ja gaasi poolt saadud soojushulk.

L a h e n d u s .

Arvutame gaasi temperatuuri pärast paisumist:

$$T_2 = \frac{pV_2}{nR} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{3 \cdot 8,31} = 601 \text{ K.}$$

Ideaalgaasi isobaarilise paisumisprotsessi töö leitakse seosest

$$w = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot (601 - 273) = 4090 \text{ J.}$$

Gaasi poolt paisumisel saadud soojushulk arvutatakse soojusmahtuvuse ja temperatuuride vahe korrutisest:

$$q = n C_p (T_2 - T_1) = 1,5 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,31 (601 - 273) = 14310 \text{ J.}$$

5. 1 mool õhku rõhul 1 atm ( $1,013 \cdot 10^5$  Pa) ja temperatuuril  $20^\circ\text{C}$  surutakse kokku isotermiliselt rõhuni 6 atm ja seejärel lastakse adiabaatiliselt paisuda esialgse rõhuni. Arvutada õhu temperatuur protsessi lõppemisel ning protsessi  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  ja  $\Delta H$ .

L a h e n d u s .

Süsteemi lõpptemperatuuri leiame adiabaadi võrrandist:

$$T_3 = T_2 \left( \frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 293 \cdot 6^{-\frac{0,4}{1,4}} = 176^\circ\text{K} .$$

Isotermiliseks protsessiks vajalik töö ( $\Delta U = \Delta H = 0$ )

$$w_1 = q_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -8,31 \cdot 293 \cdot \ln 6 = -4365 \text{ J} .$$

Adiabaatilisel paisumisel saadud töö

$$w_2 = C_V (n_2 - T_1) = \frac{5}{2} 8,31(293 - 176) = 2432 \text{ J} ,$$

seega  $\Delta U = -2432 \text{ J}$  ja  $\Delta H = \Delta U + R(T_3 - T_2) = -3405 \text{ J}$  .

Protsessi läbiviimiseks kulutatud töö

$$w = w_1 + w_2 = -1933 \text{ J} .$$

Ülesanded.

10. 50 g hapnikku paisub isotermiliselt ruumalani  $100 \text{ dm}^3$ . Algrõhk on 0,1 MPa ja temperatuur  $15^\circ\text{C}$ . Leida töö!

Vastus: 11,0 kJ.

11. Leida 10 g veeauru paisumistöö  $200^\circ\text{C}$  juures rõhult 0,5 MPa rõhuni 0,1 MPa.

Vastus: 3,5 kJ.

12.  $2 \text{ dm}^3$  lämmastikku  $0^\circ\text{C}$  ja 0,5 MPa juures paisub isotermiliselt rõhuni 0,1 MPa. Arvutada paisumistöö ning neeldunud soojus.

Vastus: 1629 J, 389,5 cal.

13.  $50\text{-dm}^3$  mahuga reservuaar on täidetud lämmastikuga temperatuuril  $10^\circ\text{C}$  ja rõhul 0,6 MPa. Arvutada maksimaalne soojushulk, mida võib anda gaasile, kui reservuaari seined peavad vastu rõhule kuni 2 MPa.

Vastus: 191,6 kJ.

14.  $5 \text{ m}^3$  veeauru soojendatakse konstantse ruumala juures kuni temperatuurini  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $C_v = 27,6 \text{ J/K.mol}$ ). Algolekus on veeauru rõhk  $0,03 \text{ MPa}$  ja temperatuur  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Leida kulutatud soojushulk.

Vastus:  $125,5 \text{ kJ}$ .

15. Paukgaasi plahvatustemperatuur leiti adiabaatilise kokkusurumise teel. Ühel katsel viis plahvatusele gaasi ruumala vähendamine  $377 \text{ cm}^3$  kuni  $30 \text{ cm}^3$ . Algtemperatuur oli  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  ja algrõhk  $0,1 \text{ MPa}$ . Leida plahvatuse temperatuur ja rõhk plahvatuse momendil.

Vastus:  $526 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3,4 \text{ MPa}$ .

16.  $5 \text{ g}$  lämmastikku algtemperatuuril  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ja rõhul  $0,2 \text{ MPa}$  paisub adiabaatiliselt rõhuni  $0,02 \text{ MPa}$ . Leida temperatuur pärast paisumist ja paisumistöö.

Vastus:  $142 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $489 \text{ J}$ .

17. Õhu adiabaatilisel kokkusurumisel tõuseb rõhk 10 korda. Mitu korda väheneb kokkusurumisel gaasi ruumala? Kui palju tuleb kulutada kokkusurumiseks tööd? Gaasi algolekut iseloomustavad parameetrite väärtused:  $0,1 \text{ MPa}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $1 \text{ dm}^3$ .

Vastus: 5 korda,  $238 \text{ J}$ .

18. Rõhul  $0,1 \text{ MPa}$  ja temperatuuril  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  on gaasi ruumala  $5 \text{ dm}^3$ . Pärast adiabaatilist paisumist on ruumala  $6 \text{ dm}^3$  ja temperatuur  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Leida gaasi soojusmahtuvused  $C_p$  ja  $C_v$ .

Vastus:  $C_p = \frac{7}{2} R$  ja  $C_v = \frac{5}{2} R$ .

19.  $100 \text{ g}$  lämmastikku oli võetud temperatuuril  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ja rõhul  $0,1 \text{ MPa}$ . Leida töö, soojus ja  $\Delta U$  ning  $\Delta H$  järgmiste protsesside korral:

- gaasi isothermilisel paisumisel ruumalani  $200 \text{ dm}^3$ ,
- gaasi rõhu isokoorigilisel tõstmisel  $1,5$  atmosfäärini,
- gaasi isobaarilisel paisumisel kahekordse ruumalani.

Vastused: a)  $7427 \text{ J}$ ; b)  $10142 \text{ J}$ ; c)  $28393 \text{ J}$ ;  $8104 \text{ J}$ .

### 3. RINGPROTSESSID

#### Näited.

6. 1 mool vesinikku ideaalse gaasina teostab pöörduva Carnot' ringprotsessi. Algtemperatuuril  $75^{\circ}\text{C}$  paisub gaas isotermiliselt kahekordse ruumalani ja seejärel adiabaatiliselt veel kahekordse ruumalani. Gaasi kokkusurumisel algul isotermiliselt ning seejärel adiabaatiliselt saavutatakse esialgne olek. Leida ringprotsessi töö ja kasutegur.

L a h e n d u s .

Eraldame ringprotsessis järgmised olekud: 1) lähteolek - temperatuur  $T_1 = 348^{\circ}\text{K}$ , ruumala  $V_1$ ; 2) olek pärast isotermilist paisumist -  $T_1 = 348^{\circ}\text{K}$ , ruumala  $2V_1$ ; 3) olek pärast adiabaatiliselt paisumist - temperatuur  $T_2$ , ruumala  $4V_1$ ; 4) olek pärast isotermilist kokkusurumist - temperatuur  $T_2$ , ruumala  $V'$ ; 5) olek pärast adiabaatiliselt kokkusurumist = lähteolek.

Ringprotsessi töö  $w = w_{1-2} + w_{3-4}$ , sest adiabaatiliste osaprotsesside tööd koonduvad:  $w_{2-3} + w_{4-5} = 0$ .

Isotermiliste osaprotsesside tööd avalduvad:

$$w_{1-2} = RT_1 \ln \frac{2V_1}{V_1} \quad \text{ja}$$

$$w_{3-4} = RT_2 \ln \frac{V'}{4V_1} .$$

Rakendades adiabaadi võrrandit leiame  $T_2$  ja  $V'$ :

$$T_2 = 348 \cdot 0,5^{0,4} = 263,8^{\circ}\text{K} ,$$

$$V' = \frac{V_1 \cdot 4V_1}{2V_1} = 2V_1 .$$

Asendades saame

$$w_{1-2} = 2020 \text{ J} \quad \text{ja}$$

$$w_{3-4} = -1530 \text{ J} ,$$

millest  $w = 490 \text{ J}$ .

Ringprotsessi kasuteguri võime leida kahel viisil:

$$\eta = \frac{w}{q_1} = \frac{w}{w_{1-2}}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

mis annavad  $\eta$  väärtuseks 24,2 %.

7. Ideaalne üheaatomiline gaas läbib pöörduvas ringprotsessis olekud 1, 2 ja 3. Protsessis 1...2 on  $P = 101,3 \text{ kPa} = \text{const}$ , protsessis 3...1 on  $V = \text{const}$  ja protsessis 2...3 on  $T = \text{const}$ . Gaasi algtemperatuur on 298 K. Arvutada  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  ja  $\Delta H$  kogu ringprotsessi ja selle osade jaoks.

L a h e n d u s .

Protsessis 1...2

$$w = P(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 24,4 \cdot 10^{-3} = 2478 \text{ J/mol,}$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \cdot 298 = 3716 \text{ J/mol,}$$

$$\Delta H = q = C_P(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot 298 = 6194 \text{ J/mol.}$$

Protsessis 2...3

$$q = w = RT \ln \frac{V_3}{V_2} = 8,31 \cdot 596 \ln 0,5 = -3435 \text{ J/mol,}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0.$$

Protsessis 3...1

$$w = 0,$$

$$q = \Delta U = C_V(T_1 - T_2) = \frac{3}{2} \cdot 8,31(-298) = -3716 \text{ J/mol,}$$

$$\Delta H = C_P(T_1 - T_2) = -6194 \text{ J/mol.}$$

Ringprotsessis

$$W_{\text{summ.}} = -957 \text{ J/mol,}$$

$$q_{\text{summ.}} = -957 \text{ J/mol,}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0.$$

Ülesanded.

20. Soojusmasin teostab Carnot' protsessi. Ta saab soojendajalt temperatuuril 100 °C soojushulga  $q_1$  ja annab ärs jahutajale temperatuuril 0 °C soojushulga  $q_2$ . Masin teeb tööd 83,6 kJ. Leida  $q_1$  ja  $q_2$ .

Vastus: 312,5 ja 228,9 kJ.

21. Ideaalne Carnot' soojusmasin, mis töötab temperatuuride vahemikus  $200^{\circ} - 300^{\circ}\text{K}$ , muudab tööks soojushulga  $200\text{ J}$ . Milline hulk soojust antakse ära reservuaarile  $200^{\circ}\text{K}$  juures?

Vastus:  $400\text{ J}$ .

22. Carnot' soojusmasin töötab temperatuuride vahel  $350^{\circ}$  ja  $50^{\circ}\text{C}$ . Masin annab  $8000\text{ J}$  tööd tsükli kohta. Kui palju soojust antakse masinale ning kui palju annab masin tagasi ühe tsükli jooksul?

Vastus:  $16620$  ja  $8620\text{ J}$ .

23.  $1\text{ mool}$  hapnikku teostab pöörduva Carnot' ringprotsessi. Algtemperatuuril  $100^{\circ}\text{C}$  paisub gaas isotermiliselt kahekordse ruumalani, siis adiabaatiliselt kolmekordse ruumalani, võrreldes esialgsega. Seejärel surutakse gaasi kokku isotermiliselt ja siis adiabaatiliselt, nii et protsessi lõpuks ta saavutab algoleku. Leida gaasi poolt sooritatud töö ning protsessi kasutegur.

Vastus:  $\eta = 15\%$ .

24. Õhk ideaalgaasina läbib pöörduva ringprotsessi vahel olekud 1, 2 ja 3, kusjuures osaprotsess  $1...2$  on isobaariline paisumine temperatuuriintervallis  $200 - 400\text{ K}$ ,  $2...3$  isotermiline kokkusurumine  $10\text{-lt } 20\text{ kPa}$ -ni ja  $3...1$  isokooriline  $P$  ja  $T$  vähenemine. Arvutada  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  ja  $\Delta H$  kogu ringprotsessi ning selle osade jaoks.

#### 4. ENTROOPIA

##### Näited.

8. Arvutada  $10\text{ g}$  lämmastiku entroopia muut tema soojendamisel temperatuurilt  $0^{\circ}\text{C}$  kuni temperatuurini  $100^{\circ}\text{C}$  a) püsiva rõhu ja b) püsiva ruumala juures. Lämmastik luge-da ideaalseks gaasiks.

L a h e n d u s .

Gaasi entroopia muudu arvutamiseks soojendamisel kasutame üldist seost:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T} .$$

1. Lämmastiku isobaarilisel soojendamisel

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{10}{28} \cdot \frac{7}{2} R \ln \frac{373}{273} = 3,22 \text{ J/K} .$$

2. Lämmastiku isokoorilisel soojendamisel

$$\Delta S_2 = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{10}{28} \cdot \frac{5}{2} R \ln \frac{373}{273} = 2,30 \text{ J/K} .$$

9. Teatud hulga argooni ruumala temperatuuril  $100^\circ\text{C}$  ja rõhul  $0,2 \text{ MPa}$  on  $2 \text{ dm}^3$ . Gaasi soojendamisel saab ta ruumala võrdseks  $8 \text{ dm}^3$ -ga ja rõhk  $1,2 \text{ MPa}$ -ga. Leida entroopia muut.

L a h e n d u s .

Argooni kui ideaalgaasi entroopia muudu leiame võrrandist

$$\begin{aligned} \Delta S &= n C_v \ln \frac{p_2}{p_1} + n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \frac{0,2 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{373 \cdot 2} (3 \ln \frac{1,2}{0,2} + 5 \ln \frac{8}{2}) = 6,74 \text{ J/K} . \end{aligned}$$

10. Metaani molaarse soojusmahtuvuse määrab võrrand

$$C_p = 28,16 + 4,27 \cdot 10^{-2}T - 4,678 \cdot 10^5 T^{-2} .$$

Arvutada  $1 \text{ dm}^3$  metaani entroopia  $800 \text{ K}$  ja normaalrõhu juures, kui  $\text{CH}_4$  standardne entroopia on  $186,19 \text{ J/K mol}$ .

L a h e n d u s .

Leiame entroopia muudu valemist

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT , \text{ seega} \\ \Delta S &= \int_{300}^{800} 28,16 \frac{dT}{T} + \int_{300}^{800} 4,27 \cdot 10^{-2} dT - \\ &- \int_{300}^{800} 4,678 \cdot 10^5 \frac{dT}{T^3} = 28,16 \ln \frac{800}{300} + \\ &+ 4,27 \cdot 10^{-2} \cdot 500 + \frac{1}{2} 4,678 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{800^2} - \frac{1}{300^2} \right) . \end{aligned}$$

Arvutamisel leiame:

$$\Delta S = 46,74 \text{ J/K.mol .}$$

Arvutame gaasi absoluutse entroopia 800 K juures:

$$S = 186,19 + 46,74 = 232,93 \text{ J/K.mol .}$$

Antud gaasihulga entroopia  $S_1$  arvutame moolide arvu kaudu:

$$n = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 800} = 0,0152 ,$$

$$S_1 = 0,0152 \cdot 232,93 = 3,55 \text{ J/K .}$$

11. Leida entroopia muut 1 mooli 10 °C juures võetud vee üleminekul auruks temperatuuril 100 °C ja rõhul 0,01 MPa. Vee aurustumissoojus temperatuuril 100 °C on 2255 J/g.

L a h e n d u s .

Vaatleme vee muundumise protsessi auruks kolmes staadiumis: vee isobaariline soojenemine temperatuurini 100 °C, vee aurustumine sellel temperatuuril ja aururõhu isotermiline vähenemine kuni 0,01 MPa. Entroopia muutude summa annabki kogu protsessi entroopia muudu:

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 18 \cdot 4,184 \ln \frac{373}{283} = 20,92 \text{ J/K.mol ,}$$

$$\Delta S_2 = \frac{A}{T} = \frac{2255 \cdot 18}{373} = 108,78 \text{ J/K.mol ,}$$

$$\Delta S_3 = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8,31 \ln \frac{1}{0,1} = 19,25 \text{ J/K.mol ,}$$

$$\Delta S = 148,95 \text{ J/K.mol .}$$

Ülesanded.

25. Leida 1 kg õhu kui ideaalgaasi entroopia muut soojendamisel temperatuuride vahemikus 30 - 100 °C, kui  $p = \text{const}$ .  
Vastus: 0,243 kJ/K .

26. Arvutada 1 mooli ideaalse üheaatomilise gaasi entroopia muut üleminekul standardtingimustest olekusse, millest  $t = 300$  °C ja  $p = 1$  MPa .

$$\text{Vastus: } -5,65 \text{ J/K.mol .}$$

27. Võttes  $\text{CO}_2$  moolsoojuse  $C_p$  võrdseks  $37 \text{ J/K}$  ja lugedes  $\text{CO}_2$  ideaalgaasiks, arvutada  $\text{CO}_2$  entroopia muut üleminekul standardtingimustest olekusse, milles  $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $p = 0,3 \text{ MPa}$ .

Vastus:  $-2,59 \text{ J/K.mol}$ .

28. Leida entroopia muut 1 mooli  $\text{N}_2$  üleminekul standardolekusse, milles  $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $V = 50 \text{ dm}^3$ .  $C_p$  lugeda võrdseks  $\frac{7}{2} R$ .

Vastus:  $15,56 \text{ J/K.mol}$ .

29. 1 mool õhku, mis oli võetud  $300 \text{ K}$  ja  $0,1 \text{ MPa}$  juures, suruti kokku isoentroopiliselt rõhuni  $1,0 \text{ MPa}$  ja seejärel isotermiliselt, vähendades seejuures entroopiat  $5,87 \text{ J/K.mol}$  võrra. Leida protsessi lõpus olekuparameetrid  $P_2$ ,  $V_2$  ja  $T_2$ .

Vastus:  $2,03 \text{ MPa}$ ;  $2,34 \text{ dm}^3$  ja  $579 \text{ K}$ .

30. Arvutada 1 mooli  $\text{CO}_2$  entroopia muut gaasi kuumutamisel atmosfäärirõhul  $0 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Arvestada molaarse soojusmahtuvuse sõltuvust temperatuurist vastavalt võrrandile

$$C_p = 44,14 + 9 \cdot 10^{-3}T - 8,5 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Vastus:  $68,7 \text{ J/K.mol}$ .

31. Mõnesuguse gaasi omadusi kirjeldavad võrrandid

$$C_v = a + bT + cT^2 \quad \text{ja} \\ p(V - B) = RT.$$

Tuletage avaldis entroopia muudu arvutamiseks 1 mooli gaasi üleminekul olekust 1 ( $T_1, V_1$ ) olekusse 2 ( $T_2, V_2$ ).

32. Anda avaldised entroopia muudu arvutamiseks 1 mooli ideaalgaasi paisumisprotsessides ruumalalt  $V_1$  ruumalani  $V_2$ , kui paisumine on a) pöörduv ja isotermiline, b) pöörduv ja adiabaatiline, c) vaba paisumine tühjusesse.

33. Uraani soojusmahtuvus temperatuuril  $20 \text{ K}$  on  $3,04 \text{ J/K.mol}$ . Kasutades Debye võrrandit  $C_v = aT^3$ , arvutada uraani absoluutne entroopia  $20 \text{ K}$  juures.

Vastus:  $1,01 \text{ J/K.mol}$ .

34. Teatava aine soojusmahtuvuse kohta on alljärgnevalt toodud andmed (J/K.mol):

temperatuuridel 0...50 K	$C_p = 1,6 \cdot 10^{-4} T^3$ ,
"-          50...150 K	$C_p(t) = 20,0$ ,
"-          150...400 K	$C_p(v) = 24,0$ .

Aine sulamistemperatuur on 150 K ja sulamissoojus 1200 J/mol.  
Arvutada vedela aine standardne entroopia.  
Vastus: 53,28 J/K.mol .

35. Aluminiumi keskmine erisoojusmahtuvus on 0,95 J/K.g. Kui palju muutub 100 g aluminiumi entroopia kuumutamisel temperatuurist 0 °C kuni temperatuurini 300 °C.

Vastus: 70,71 J/K.

36. Plii entroopia standardtingimustes on 649 J/K.mol. Määrata tahke plii entroopia sulamistemperatuuril 327 °C, kui ta soojusmahtuvus on määratud võrrandiga

$$C_{Pb} = 23,9 + 8,7 \cdot 10^{-3} T \text{ (J/K.mol).}$$

Vastus: 84,27 J/K.mol.

37. Leida entroopia muut 160 g tahke broomi muundumisel auruks. Broomi sulamissoojus tahkumistemperatuuril (-5,7 °C) on 67,74 J/g, aurustumissoojus keemistemperatuuril (59 °C) on 182,80 J/g. Vedela broomi keskmine erisoojusmahtuvus on 0,45 J/K.g.

Vastus: 144,3 J/K.

38. Kui palju muutub entroopia 10 g benseeni aurude üleviimisel keemistemperatuurilt (80 °C) ja rõhult 0,01 MPa vedelaks benseeniks temperatuuril 20 °C ja rõhul 0,1 MPa. Benseeni aurustumissoojus on 30,887 J/mol ja vedela benseeni keskmine erisoojusmahtuvus 1,80 J/K.g.

Vastus: -17,0 J/K.

39. Veeauru entroopia temperatuuril 200 °C ja rõhul 1 MPa on 183,3 J/K.mol. Leida vee entroopia keemistemperatuuril ja rõhul 0,1 MPa. Veeauru keskmine erisoojus ( $C_p$ ) antud temperatuuride vahemikus on 2,0 J/K.mol.

Vastus: 84,94 J/K.mol.

40. Kui palju muutub 10 g keemistemperatuuril võetud vee temperatuur ja entroopia 1 g jää ( $0^{\circ}\text{C}$  juures) lisamisel? Jää sulamissoojus on 334,7 J/g.

Vastus: 0,46 J/K.

41. 1 mool temperatuurini  $-10^{\circ}\text{C}$  allajahutatud vett soojendatakse temperatuurini  $0^{\circ}\text{C}$ , lastakse seal külmuda ja jahutatakse jää tagasi esialgse temperatuurini. Arvutada entroopia muutus vee mittepöörduval isotermilisel külmumisel  $\Delta S_{263}$  ja võrrelda seda vastava pöörduva protsessi entroopia muuduga  $\Delta S_{273}$ . Vee ja jää soojusmahtuvusi ning sulamissoojust lugeda temperatuurist sõltumatuks, nad on vastavalt 75,3 ja 37,7 J/K.mol ning 6008 J/mol.

Vastus:  $\Delta S_{263} = -20,67$ ;  $\Delta S_{273} = -22,05$  J/K.

## 5. TERMODÜNAAMILISED POTENTSIAALID

### Näited.

12. 1 mool hapnikku paisub isotermiliselt ( $T = 298$ ) ja pöörduvalt ruumalalt  $1\text{ m}^3$  ruumalani  $10\text{ m}^3$ . Leida termodünaamilised suurused  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  ja  $\Delta S$ .

L a h e n d u s .

Toodud andmetest, leiame termodünaamilised suurused:

$$\Delta F = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -5705 \text{ J/mol} ,$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = -5705 \text{ J/mol} ,$$

$$\Delta U = \Delta H = 0 ,$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 19,14 \text{ J/K.mol} .$$

13. Heptaani aurustumissoojus on 31,8 kJ/mol ja keemistemperatuur 371,6 K. Lugeses heptaani auru ideaalseks gaasiks, leida aurustumisprotsessi  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  ja  $\Delta S$ .

L a h e n d u s .

Auru ja vedeliku tasakaalu korral aurustub vedelik pöörduvalt  $p, T = \text{const}$  juures. Leiame otsitavad suurused:

$$\begin{aligned}
 w &= P(V_a - V_v) \approx RT = 3090 \text{ J/mol} , \\
 \Delta H &= q = 31,8 \cdot 10^3 \text{ J/mol} , \\
 \Delta U &= q - w = 28,7 \cdot 10^3 \text{ J/mol} , \\
 \Delta F &= -w = -3090 \text{ J/mol} , \\
 \Delta G &= 0 , \\
 \Delta S &= \frac{q}{T} = 85,95 \text{ J/K.mol} .
 \end{aligned}$$

14. Rombilise ja monokliinse väävli entroopiad on vastavalt 31,88 ja 32,55 J/K.mol ning põlemisentalpiad on vastavalt -296,81 ja -297,15 kJ/mol . Leida  $\Delta F$  ja  $\Delta G$  rombilise väävli muundumisprotsessis monokliinseks temperatuuril 298 K. Modifikatsioonide tiheduste erinevust võib mitte arvestada.

L a h e n d u s .

Muundumisprotsessi soojusefekti leiame põlemissoojusest:

$$\Delta H = -296,81 + 297,15 = 0,34 \text{ kJ/mol} ,$$

entroopiaefekti absoluutsetest entroopiatest:

$$\Delta S = 32,55 - 31,88 = 0,67 \text{ J/K.mol} .$$

Nendest suurustest saab leida  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 340 - 298 \cdot 0,67 = 140 \text{ J/mol} .$$

Antud tingimustes  $\Delta V \approx 0$  ja

$$\Delta F = \Delta G - P \Delta V \approx \Delta G .$$

15. Temperatuuril 268 K on tahke benseeni aururõhk 22,8 kPa, vedela allajahutatud benseeni aururõhk aga 26,4 kPa. Arvutada  $\Delta G$  allajahutatud benseeni tahkumisel ülaltoodud temperatuuril. Benseeni aurusid lugeda ideaalgaasiks.

L a h e n d u s .

Viime benseeni tahkumise protsessi mõtteliselt läbi kolmes staadiumis: 1) aurustame vedela benseeni pöördvalt, 2) laseme aurul paisuda kuni rõhuni, mis vastab tasakaalule tahke faasiga ja 3) kondenseerime auru tahkeks faasiks. Protsessi üldine  $\Delta G$  saadakse staadiumide  $\Delta G$ -de summeerimisel:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 .$$

Esimene ja kolmas staadium toimuvad tingimustes  $p = \text{const}$  ja  $T = \text{const}$ , mistõttu  $\Delta G_1 = \Delta G_3 = 0$  . Teine staadium

on ideaalgaasi paisumisprotsess, milles

$$\Delta G_2 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} .$$

Asendades aururõhkude väärtused,

$$\Delta G_2 = 8,31 \cdot 268 \ln \frac{22,8}{26,4} = -326,5 \text{ J/mol} ,$$

millest  $\Delta G = -326,5 \text{ J/mol}$ . Tulemus näitab vaadeldava protsessi mittepöörduvust.

### Ülesanded.

42. Leida Gibbssi energia muut 7 g lämmastiku kui ideaalgaasi kokkusurumisprotsessil temperatuuril  $27^\circ\text{C}$  ja rõhkude vahemikus 0,05...0,3 MPa.

Vastus: 1115,9 J.

43. Arvutada termodünaamilised suurused  $w$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  üheaatomilise ideaalgaasi pöörduval kokkusurumisel temperatuuril  $500^\circ\text{C}$  rõhult 5 kPa rõhuni 10 kPa.

Vastus:  $w = -4456 \text{ J}$ ;  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;

$$\Delta F = \Delta G = 4456 \text{ J} .$$

44. 1 mool ideaalgaasi paisub isotermiliselt ( $27^\circ\text{C}$ ) ja pöörduvalt algrõhult 1 MPa rõhuni 0,1 MPa. Arvutada termodünaamilised suurused  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  ja  $\Delta G$ .

Vastus:  $q = w = 5747$ ;  $\Delta F = \Delta G = -5747 \text{ J/mol}$ ;

$$\Delta S = 19,16 \text{ J/K} \cdot \text{mol} .$$

45. Arvutada eelmises ülesandes märgitud suurused 1 mooli ideaalgaasi mittepöörduval paisumisel evakueeritud mahutisse. Gaas paisub temperatuuril  $27^\circ\text{C}$  rõhult 1 MPa rõhuni 0,1 MPa.

Vastus:  $q = w = 0$ ,  $\Delta S = 19,16$ ;

$$\Delta F = \Delta G = -5747 \text{ J/mol} .$$

46. 1 mool auru kondenseeritakse veeks temperatuuril  $100^\circ\text{C}$ . Protsess on pöörduv, isotermiline ja isobaariline. Vee aurustumissoojus on 22,55 J/g. Arvutada termodünaamilised suurused  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$ .

Vastus:  $w = -\Delta F = -3100$ ;  $q = \Delta H = -40668$ ;

$$\Delta U = -37568 \text{ J/mol}; \Delta S = -108,8 \text{ J/K} \cdot \text{mol} .$$

47. Arvutada  $\Delta S$ ,  $\Delta U$  ja  $\Delta H$  protsessis, kus 1 mool vett ( $20^\circ\text{C}$ , 1 atm) muundub auruks ( $250^\circ\text{C}$ , 1 atm). On antud  $C_p(v) = 75,3$  ja  $C_p(a) = 36$  J/K.mol, aurustumissoojus  $100^\circ\text{C}$  juures on  $40,67$  kJ/mol.

Vastus:  $\Delta S = 139,2$  J/K.mol;  $\Delta H = 52,09$  kJ/mol  
ja  $\Delta U = 47,74$  kJ/mol.

48. Arvutada  $\Delta G$  grafiidi üleminekuprotsessil teemandiks. Grafiidi ja teemandi entroopiad on vastavalt  $5,74$  ja  $2,38$  J/K.mol ning teemandi põlemissoojus ületab grafiidi oma  $753$  J/mol võrra. Temperatuur on  $25^\circ\text{C}$ .

Vastus:  $1625,9$  J/mol.

49. Jää sulamissoojus temperatuuril  $0^\circ\text{C}$  on  $333,5$  J/g. Vee ja jää soojusmahtuvused on vastavalt  $4,2$  ja  $2,0$  J/K.mol. Leida  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  1 mooli allajahutatud vee muundumisel jääks temperatuuril  $-5^\circ\text{C}$ .

Vastus:  $\Delta S = -21,25$  J/K;  $\Delta H = -5816$  ja  $\Delta G = -109$  J/mol.

50. Arvutada  $\Delta G$  väärtus 1 mooli vee külmumisel temperatuuril  $-10^\circ\text{C}$ . Sellel temperatuuril on vee ja jää aururõhud vastavalt  $287$  ja  $260$  Pa.

Vastus:  $-218$  J/mol.

51. On antud aine soojusmahtuvuse andmed:

Agregaatoolek	Temperatuurivahemik	$C_p$
tahke	0 - 50 K	$16 \cdot 10^{-5} T^3$
tahke	50 - 150 K	20,0
vedel	150 - 400 K	24,0

Aine sulamistemperatuur on  $150$  K ja sulamissoojus  $1200$  J/mol. Arvutada sulamisprotsessi  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  temperatuuril  $100$  K.

Vastus:  $\Delta H = 1000$ ;  $\Delta G = 365$  J/mol;  
 $\Delta S = 17,5$  J/K.mol.

## 6. CLAUSIUSE—CLAPEYRONI VÖRRAND

### Näited.

16. Kuidas muutub jää sulamistemperatuur rõhu muutumisel? Vee ja jää eriruumalad temperatuuril 0 °C on vastavalt 1,000 ja 1,091 cm<sup>3</sup>/g. Jää sulamissoojus on 335 J/g.

L a h e n d u s .

Clausiuse-Clapeyroni võrrandi (II,11) põhjal

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v^v - v^t)}{\Delta H_S},$$

millest

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= - \frac{273 \cdot 0,091 \cdot 10^{-6}}{335} = -7,42 \cdot 10^{-8} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = \\ &= -0,0742 \frac{\text{K}}{\text{MPa}}. \end{aligned}$$

17. Vedela kloori aururõhk sõltub temperatuurist vastavalt võrrandile

$$\log p = - \frac{1160}{T} + 7,773.$$

Leida aurustumissoojus.

L a h e n d u s .

Väljendame aurustumissoojuse Clausiuse-Clapeyroni võrrandist (II,12):

$$\Delta H_a = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

Võtame tuletise ja asendame

$$\Delta H_a = RT^2 \frac{2,3 \cdot 1160}{T^2} = 22182 \text{ J/mol}.$$

18. Arvutada vee keemistemperatuur välisrõhul 96 kPa. Vee aurustumissoojus on 2255 J/g.

L a h e n d u s .

$$\text{Võrrandist (II,12) } \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

arvutame  $T_2$ :

$$\log \frac{96}{101} = \frac{2255 \cdot 18}{2,3 \cdot 8,31} \left( \frac{1}{373,2} - \frac{1}{T_2} \right),$$

millest  $T_2 = 371,5 \text{ K}$ .

19. Dietüüleetri aururõhu temperatuurist sõltuvuse graafikult määrati  $dp/dT$  väärtus normaalsel keemistemperatuuril ( $34,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $3,53 \frac{\text{kPa}}{\text{K}}$ . Arvutada aurustumissoojus Clausiuse-Clapeyroni võrrandi abil.

L a h e n d u s .

1. Clausiuse-Clapeyroni võrrandist

$$\lambda = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$$

saame asendamisel

$$\lambda = \frac{8,31 \cdot 307,9^2}{101,3} \cdot 3,53 = 27450 \text{ J/mol} .$$

2. Troutoni reeglist (II,13)

$$\lambda = 89 \cdot 307,9 = 27400 \text{ J/mol} .$$

### Ülesanded.

52. Rombilise ja monokliinse väävli muundumistäpp on  $95,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja muundumissoojus  $13,05 \text{ J/g}$ . Muundumistemperatuuri sõltuvus rõhust on  $0,399 \text{ K/MPa}$ . Leida rombilise ja monokliinse väävli eriruumalade vahe.

$$\text{Vastus: } 0,01394 \text{ cm}^3/\text{g} .$$

53. Etanooli aururõhud temperatuuridel  $70\text{ }^{\circ}$  ja  $80\text{ }^{\circ}$  on vastavalt  $72,1$  ja  $108,2 \text{ kPa}$ . Leida etanooli aurustumissoojus selles temperatuuridevahemikus.

$$\text{Vastus: } 887 \text{ J/g} .$$

54. Millisel rõhul keeb vesi temperatuuril  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Vee aurustumissoojuseks võtta  $2255 \text{ J/g}$ .

$$\text{Vastus: } 84,8 \text{ kPa} .$$

55. Kuidas muutub jää aururõhk sõltuvalt temperatuurist  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures? Vee aururõhu temperatuurist sõltuvus sellel temperatuuril on  $45,8 \text{ Pa/K}$ . Jää sulamissoojuseks võtta  $335 \text{ J/g}$ . Küllastatud veeauru eriruumala  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures on  $2,05 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Vee ja jää eriruumala võib mitte arvestada.

$$\text{Vastus: } 50,7 \text{ Pa/K} .$$

56. Vedela benseeni aururõhu sõltuvus temperatuurist sulamistäpi ( $5,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) läheduses on määratud avaldisega

$dp/dT = 254 \text{ Pa/K}$ . Tahke benseeni korral on see sõltuvus  $326 \text{ Pa/K}$ . Benseeni aururõhk sulamistemperatuuril on  $4732 \text{ Pa}$ . Arvutada benseeni sulamissoojus.

Vastus:  $9875 \text{ J/mol}$ .

57. Jää sulamissoojus ja vee aurustumissoojus temperatuuril  $0^\circ\text{C}$  on vastavalt  $335$  ja  $2527 \text{ J/g}$ . Küllastatud veeau-ru eriruumala sellel temperatuuril on  $205 \text{ dm}^3/\text{g}$ . Leida vee ja jää aururõhkude erinevus temperatuuril  $+1$  ja  $-1^\circ\text{C}$ .

Vastus:  $-6,0$  ja  $+6,0 \text{ Pa}$ .

58. Joodi sulamistapp on  $114^\circ\text{C}$ . Tahke joodi aururõhu sõltuvus temperatuurist on  $580 \text{ Pa/K}$ . Tahke joodi aururõhk sulamistapis on  $11,85 \text{ kPa}$ . Leida sublimatsioonisoojus sulamistemperatuuril.

Vastus:  $60,96 \text{ kJ/mol}$ .

59. Naftaleeni sulamissoojus sulamistapis ( $80^\circ\text{C}$ ) on  $149,0 \text{ J/g}$ . Vedela ja tahke naftaleeni eriruumalade vahe sellel temperatuuril on  $0,146 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Kui palju muutub naftaleeni sulamistemperatuur rõhu muutumisel  $0,5 \text{ MPa}$  võrra?

Vastus:  $0,174^\circ$ .

60. Dietüüleetri aururõhu väärtused erinevatel temperatuuridel on antud tabelis:

$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	-10	0	10	20	30
$p$ (kPa)	15,3	24,6	38,2	57,7	84,6

Määrata graafiliselt eetri aurustumissoojus ja ta keemistapp.

Vastus:  $28368 \text{ J/mol}$ ;  $34,7^\circ\text{C}$ .

61. Lämmastiku aururõhk esitatakse võrrandiga

$$\log p = - \frac{304,48}{T} + 3,93 .$$

Määrata aurustumissoojus normaalsel keemistemperatuuril  $77,41 \text{ K}$ .

Vastus:  $5828 \text{ J/mol}$ .

62. Tolueeni aururõhku võib väljendada võrrandiga

$$\log p = - \frac{2866,53}{T} - 6,7 \log T + 27,65 .$$

Arvutada aurustumissoojus temperatuuril 111 °C.

Vastus: 33410 J/mol.

63. Määrata stüreeni aurustumissoojus Troutoni reegli põhjal, kui normaalne keemistemperatuur on 145,2 °C. Võrrelda tulemust tabelis antud väärtusega 37280 J/mol.

Vastus: 38074 J/mol.

64. Arvutada tsiingi aurustumissoojus Troutoni ja Kistjakovski võrrandite abil. Tsiingi normaalne keemistemperatuur on 907 °C.

Vastus: 26,4 kcal/mol.

65. Õhk on küllastatud veeaurudega temperatuuril 25 °C. Millisel temperatuuril antud veeaurude sisalduse korral oleks õhu suhteline niiskus 80 %? 25 °C juures on vee küllastatud aururõhk 3,17 kPa ja aurustumissoojus 2421 J/g.

Vastus: 28 °C.

66. Leida äädikhappe tõeline molekulmass ja assotsiatsiooniasete aururõhu väärtusest mitmesugustel temperatuuridel:

t° (°C)	90	110	130
p (kPa)	39,1	77,7	138,6

Katseliselt on määratud äädikhappe aurustumissoojus keemistemperatuuril 405,8 J/g.

Vastus: 95; 0,74.

### III p e a t ü k k

#### L A H U S E D

Füüsikalises keemias käsitletakse eraldi ideaalseid, piiriliselt lahjendatud ja reaalseid lahuseid.

Termodünaamika seisukohalt on ideaalne lahus sarnane ideaalgaaside seguga, millest lähtudes tuletataksegi põhi-

lised termodünaamilised võrrandid. Ideaalse lahuse moodustumise entroopia avaldub näiteks kujul

$$\Delta S = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) , \quad (\text{III},1)$$

lahuse komponendi keemiline potentsiaal aga kujul

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln x_1 . \quad (\text{III},2)$$

Ideaalse lahuse komponendi aururõhu arvutamisel lähtutakse Raoult'i võrrandist

$$p_1 = p_1^{\circ} \cdot x_1 . \quad (\text{III},3)$$

Aine ideaalset lahustuvust erinevatel temperatuuridel või rõhkudel määratakse termodünaamika kursuses tuletatud võrrandite

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_2}{RT^2} , \quad (\text{III},4)$$

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta V_2}{RT} \quad (\text{III},5)$$

integraalvormide alusel.  $\Delta H_2$  ja  $\Delta V_2$  on lahustunud aine sulamis- (kondensatsioon-) protsessi soojus- ja ruumalaefektid.

Osaliselt saab ideaalsete lahuste termodünaamilisi võrrandeid kasutada mitteelektroliütide küllalt lahjade lahuste korral. Piiriliselt lahjendatud lahustes käitub lahusti ideaalse komponendina ja talle on rakendatavad kõik ideaalsete lahuste seaduspärasused. Lahustunud aine on nendes lahustes mitteideaalseks komponendiks, mille käitumist ise loomustatakse teisiti.

Lahjendatud lahuste mitmesuguste omaduste uurimine on praktilise tähtsusega. Tavaliselt lähtutakse seejuures ühest või mitmest allpool toodud seaduspärasusest.

Henry seadus lahustunud aine aururõhu kohta:

$$p_2 = k x_2 . \quad (\text{III},6)$$

Raoult'i seadus lahusti aururõhu kohta:

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1 . \quad (\text{III},7)$$

Raoult'i seadus lahuse külmumistemperatuuri languse  $\Delta T_k$  ja keemistemperatuuri tõusu  $\Delta T_e$  kohta:

$$\Delta T_k = K_k \cdot m, \text{ kus } K_k = \frac{RT_k^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_s} \quad (\text{III,8})$$

ja

$$\Delta T_e = K_e \cdot m, \text{ kus } K_e = \frac{RT_e^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_a} \quad (\text{III,9})$$

Van't Hoffi seadus osmootse rõhu kohta:

$$\mathcal{P} = c RT, \quad (\text{III,10})$$

kus  $\mathcal{P}$  saadakse kilopaskalites, kui  $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ , ja  $c$  on väljendatud moolides  $1 \text{ dm}^3$  lahuse kohta.

Nernsti seadus aine jaotumise kohta kahes teineteisega mittesegunevas vedelas faasis:

$$K = \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{III,11})$$

Lahjendatud lahuste seadused ei ole küll kehtivad tugevate elektrolüütide lahustes, siiski kasutatakse ülaltoodud võrrandeid tinglikult elektrolüüdi näilise dissotsiatsiooniaseme arvutamisel. Elektrolüüdilahuste korral viiakse võrranditesse (III,8) - (III,10) sisse paranduskoefitsient  $i$ , mis arvestab lahustunud aine osakeste arvu kasvu dissotsiatsioonil:

$$i = \alpha (\nu - 1) + 1 \quad (\text{III,12})$$

Reaalsete lahuste füüsikalise-keemiliste omaduste kvantitatiivsel iseloomustamisel kasutatakse fugatiivsus- ja aktiivsusfunktsioone aururõhkude ja kontsentratsioonide asemel. Reaalses süsteemis avaldatakse Raoult'i seadus võrrandiga

$$f_i = f_i^o \cdot a_i, \quad (\text{III,13})$$

Henry seadus võrrandiga

$$f_2 = k \cdot a_2 \quad (\text{III,14})$$

Reaalse lahuse kõrvalekaldumist ideaalsest iseloomustab arvuliselt aktiivsuskoefitsient

$$\eta_1 = \frac{a_1}{x_1} . \quad (\text{III}, 15)$$

Aktiivsuskoefitsiendi määramiseks kasutatakse erinevaid meetodeid, millest märgime järgmisi.

1. Lenduva aine aktiivsuse määramine aururõhu mõõtmistest.

2. Aine aktiivsuse leidmine jaotuskonstandi andmete järgi:

$$K = \frac{a_2'}{a_2} . \quad (\text{III}, 16)$$

3. Aine aktiivsuse määramine lahuse külmumistemperatuurilangusest. Täpsed määramismeetodid on arvutuslikult küllalt keerulised, praktikas kasutatakse sagedasti mitmesuguseid lihtsustatud viise.

Lahusti aktiivsus arvutatakse avaldisest

$$\ln a_1 = A \Delta T_k + B (\Delta T_k)^2 , \quad (\text{III}, 17)$$

kus A ja B vesilahuste korral võrduvad vastavalt

$$-9,702 \cdot 10^{-3} \quad \text{ja} \quad -5,2 \cdot 10^{-6} .$$

Lahustunud aine korral võib rakendada väljendust

$$\ln \frac{a_2}{m} = -j - \int_0^m j \, d \ln m , \quad (\text{III}, 18)$$

kus abifunktsioon j leitakse katseandmetest:

$$j = 1 - \frac{\Delta T_k}{m K_k} . \quad (\text{III}, 19)$$

Võrrandi (III,18) integraalavaldise väärtus leitakse tavaliselt graafiliselt. Küllalt lahjendatud lahustes on j/m praktiliselt konstantne, sel juhul lihtsustub võrrand (III,18):

$$\ln \frac{a_2}{m} = -2 j . \quad (\text{III}, 20)$$

4. Aktiivsuse leidmine raskestilahustuva soola lahustuvuse andmetest (vt. ptk. VII).

5. Aktiivsuse arvutamine elektromotoorjõudude mõõtmise tulemustest (vt. ptk. VIII).

1. MITMEKOMPONENDILISTE SÜSTEEMIDE  
KOOSTISE JA OMADUSTE VÄLJENDAMINE

Näited.

1. NaBr vesilahuse protsendiline kontsentratsioon on 25 % ja tihedus  $1,223 \text{ g/cm}^3$ . Arvutada selle lahuse kontsentratsioon moolimurruna, molaalsustes ja molaarsustes.

L a h e n d u s .

Lahusti ja lahustatud aine moolide arvud 100 g lahuses on vastavalt

$$n_1 = \frac{75}{18} = 4,167 ,$$

$$n_2 = \frac{25}{102,9} = 0,243 .$$

Arvutame NaBr moolimurru:

$$\bar{x}_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0,0551 .$$

Molaalsus väljendab lahustunud aine moolide arvu 1000 g lahustis, järelikult

$$m = \frac{0,243 \cdot 1000}{75} = 3,239 .$$

Molaarsus väljendab aine moolide arvu 1 liitris lahuses.  $1 \text{ dm}^3$  lahuse mass on 1223 g, järelikult

$$c = \frac{0,243 \cdot 1223}{100} = 2,972 .$$

2. Arvutada 40%-lise metanooli vesilahuse tihedus, kui vee ja alkoholi partsiaalsed moolruumalad selles lahuses on vastavalt  $17,5$  ja  $39 \text{ cm}^3$ .

L a h e n d u s .

Lahuse ruumala avaldub partsiaalsete moolruumalade kaudu:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 .$$

100 g lahuse ruumala

$$V = \frac{60}{18} \cdot 17,5 + \frac{40}{32} \cdot 39 = 107,1 \text{ cm}^3 .$$

Siit lahuse tihedus

$$d = \frac{100}{107,1} = 0,9337 \text{ g/cm}^3.$$

3. Temperatuuril 15 °C on etanooli tihedus 0,7936 g/cm<sup>3</sup>, vee tihedus 0,9991 g/cm<sup>3</sup> ja 50%-lise etanooli vesilahuse tihedus 0,9179 g/cm<sup>3</sup>. Oletades, et vee moolruumala ei muutu lahuse moodustumisel, arvutada 50 g etanooli ja 50 g vee segunemise ruumalaeft ja etanooli partsiaalne moolruumala lahuses.

L a h e n d u s .

Etanooli ja vee segunemise ruumalaeft

$$\Delta V = \frac{50}{0,9991} + \frac{50}{0,7996} - \frac{100}{0,9179} = 4,16 \text{ cm}^3.$$

Etanooli partsiaalse moolruumala arvutame seosest

$$n_2 \bar{V}_2 = V - n_1 \bar{V}_1 = n_2 V_2 - \Delta V, \text{ millest}$$

$$\bar{V}_2 = \frac{\frac{50}{0,7936} - 4,16}{\frac{50}{46}} = 54 \text{ cm}^3$$

### Ülesanded.

X 1. 50%-lise ortofosforhappe vesilahuse tihedus on 1,332 g/cm<sup>3</sup>. Arvutada lahuse molaarsus, molaalsus ja lahustatud aine moolimurd lahuses.

Vastus: 6,795; 10,21; 0,155.

8 2. Etanooli ja benseeni aseotroopne segu on järgmise moolprotsentides väljendatud koostisega: 44,8 % benseeni ja 55,2 % alkoholi. Arvutada aseotroopse segu koostis massiprotsentides.

Vastus: 59 %; 41 %.

X 3. CS<sub>2</sub> tihedus 10 °C juures on 1,264 g/cm<sup>3</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH tihedus 0,8040 g/cm<sup>3</sup>. Arvutada 80 % CS<sub>2</sub> sisaldava segu tihedus, kui segu ruumala võib lugeda koostise aditiivseks funktsiooniks.

Vastus: 1,134 g/cm<sup>3</sup>.

4. NH<sub>3</sub> vesilahuse kontsentratsioon on 30 massiprotsenti NH<sub>3</sub>, tema tihedus temperatuuril 15 °C on 0,8951 ja vee partsiaalne moolruumala temas 18,0. Arvutada NH<sub>3</sub> partsiaalne

moolruumala lahuses.

$$\text{Vastus: } 23,8 \text{ cm}^3.$$

5. NaCl vesilahuse ruumala  $v$  on lahuse koostise funktsioonina antud võrrandi kujul

$$v = 55,51 V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4 m + 2,5 m^2 - 1,2 m^3,$$

kus  $m$  on NaCl molaalne kontsentratsioon. Arvutada NaCl partsiaalne moolruumala lahuses kontsentratsioonil  $m = 0,5$ .

$$\text{Vastus: } \bar{V}_2 = 18,0.$$

6. 60%-lise metanooli vesilahuse tihedus  $20^\circ\text{C}$  juures on  $0,8946 \text{ g/cm}^3$ . Vee partsiaalne moolruumala selles lahuses on  $16,8 \text{ cm}^3$ . Arvutada alkoholi partsiaalne moolruumala.

$$\text{Vastus: } 39,72 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

## 2. IDEAAISED LAHUSED

### Näited.

4. 0,5 mooli benseeni ja 0,3 mooli tolueni segamisel temperatuuril  $298 \text{ K}$  saadakse ideaalne lahus. Arvutada segamise  $S$  ja  $G$ .

L a h e n d u s .

$S$  leitakse termodünaamika kursuses tuletatud võrrandist (III,1):

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = \\ &= -8,31 \left( 0,5 \ln \frac{0,5}{0,8} + 0,3 \ln \frac{0,3}{0,8} \right) = 4,39 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

Kuna ideaalse lahuse moodustumisel  $\Delta H = 0$ , siis

$$\Delta G = -T \Delta S = -298 \cdot 4,39 = -1308 \text{ J}.$$

5. Temperatuuril  $140^\circ\text{C}$  on klorobenseeni aururõhk  $939$  torri ja bromobenseeni aururõhk  $497$  torri. Millise koostisega lahus keeb normaalrõhul temperatuuril  $140^\circ\text{C}$ ? Milline on selle lahusega tasakaalus oleva auru koostis?

L a h e n d u s .

Raoult'i seadusest (III,3)

$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2$$

ehk avaldades bromobenseeni moolimurru lahuses:

$$x_2 = \frac{p - p_1^0}{p_2^0 - p_1^0} = \frac{760 - 939}{497 - 939} = 0,405 .$$

Järelikult klorobenseeni sisaldus lahuses  $x_1 = 0,595$ .

Aurufaasi koostise leiame Daltoni seadusest

$$p_1 = px_1 ,$$

kusjuures Raoult'i seaduse järgi

$$p_1 = p_1^0 x_1 .$$

Klorobenseeni moolimurd aurus on seega

$$x_1' = \frac{p_1^0}{p} x_1 = \frac{939}{760} 0,595 = 0,735$$

ja bromobenseeni oma

$$x_2' = 0,265 .$$

6. Arvutada naftaleeni lahustuvus nitrobenseenis temperatuuril 50 °C. Temperatuuril 25 °C on naftaleeni lahustuvus moolimurdudes  $x_2 = 0,295$ .

L a h e n d u s .

Lahustuvuse arvutamiseks on esmalt tarvis leida naftaleeni sulamissoojus  $\Delta H_S$ , mis määrab tema lahustumissoojuse ideaalses lahuses. Schröderi võrrandist (III,4) saadakse sõltuvus

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_S}{R} \frac{T - T_S}{T \cdot T_S} ,$$

millest

$$\Delta H_S = \frac{RT \cdot T_S \ln x_2}{T - T_S} = - \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 353 \ln 0,295}{55} =$$

$$= 19456 \text{ J/mol.}$$

Otseselt määratud naftaleeni sulamissoojuse väärtus on 19080 J/mol, millest arvatatud suurus erineb vähem kui 2 %. Selle tõttu võime antud lahust tõepoolest lugeda ideaalseks.

Järgnevalt kasutatakse Schröderi võrrandit lahustuvuse leidmiseks temperatuuril 50 °C:

$$\ln x_2 = - \frac{19456}{8,31} \frac{30}{323 \cdot 353} = -0,616 ,$$

millest

$$x_2 = 0,540 .$$

7. Leida naftaleeni lahustuvus benseenis temperatuuril 50 °C ja rõhul 400 atm. Tahke ja vedela naftaleeni moolruumalad, mis võrduvad vastavalt 112 ja 128 cm<sup>3</sup>, lugeda rõhust sõltumatuteks.

L a h e n d u s .

Termodünaamilisest võrrandist (III,5) tuleneb ülesande tingimuste jaoks:

$$\ln \frac{x_2''}{x_2} = \frac{v_2^t - v_2^v}{RT} (p'' - p') .$$

Kasutades eelmise näidisülesande tulemust, arvutame otsitava:

$$\ln x_2'' = - \frac{16 \cdot 999}{82 \cdot 323} = -0,616$$

ja

$$x_2'' = 0,424 .$$

### Ülesanded.

7. Segatakse 0,5 mooli ainet A ja 0,3 mooli ainet B temperatuuril 27 °C. Arvutada  $\Delta S$  ja  $\Delta G$ , kui A ja B moodustavad ideaalse lahuse.

Vastus: 4,39 J/K ; -1318 J.

8. Arvutada 100 g metanooli ja 100 g etanooli segunemisel esinev entroopia muut, kui moodustuv lahus on ideaalne.

Vastus: 29,8 J/k.

9. 30 °C juures on benseeni aururõhk 16,0 kPa ja toluueeni aururõhk 4,9 kPa. Arvutada aururõhk lahuse kohal, mis sisaldab 100 g benseeni ja 100 g toluueeni.

Vastus: 10,9 kPa.

10. Benseen ja dibromoetaan moodustavad ideaalse lahuse. Benseeni aururõhk antud temperatuuril on 35,86, dibromometaani aururõhk 5,73 kPa. Arvutada a) benseeni moolimurd

aurufaasis, kui lahuses on see 0,5; b) benseeni moolimurd lahuses, kui aurufaasis on see 0,5.

Vastus: a) 0,862; b) 0,138.

11. Temperatuuril 50 °C on benseeni aururõhk 35,86 kPa ja dikloroetaani aururõhk 31,46 kPa. Kui suure välisrõhu korral keeb segu, milles komponendid on võetud võrdsetes kaalulistest hulkades, temperatuuril 50 °C? Milline on benseenisaldus aurufaasis?

Vastus: 33,99 kPa;  $x_1 = 0,591$ .

12. Temperatuuril 20 °C on metanooli ja etanooli auru rõhud vastavalt 12,8 ja 5,9 kPa, ning tihedused vastavalt 0,7915 ja 0,7894 g/cm<sup>3</sup>. Määrata auru koostis võrdsete ruumalade metanooli ja etanooli segamisel saadud lahuse kohal.

Vastus: 0,758 ja 0,242.

13. Tetraklorometaani aurustumissoojus normaalsel keemistemperatuuril (76 °C) on 196,6 J/g. Lahus, mis sisaldab 7 mooliprotsenti CS<sub>2</sub> ja 93 mooliprotsenti CCl<sub>4</sub>, keeb 72° juures. Määrata a) CCl<sub>4</sub> aururõhk temperatuuril 72 °C, b) komponentide partsiaalrõhud temperatuuril 72 °C lahuse kohal, mis sisaldab 7 mooliprotsenti CS<sub>2</sub>.

Vastus: a) 90,8; b) 84,5 ja 16,8 kPa.

14. Tahke etüüni lahustuvus vedelas hapnikus ja lämmastikus on moolimurdudes vastavalt 0,794 · 10<sup>-6</sup> ja 0,955 · 10<sup>-6</sup> temperatuuril 68,5 K ning 6,76 · 10<sup>-6</sup> ja 13,6 · 10<sup>-6</sup> temperatuuril 90,7 K. Leida lahustumissoojused.

Vastus: 4,98 ja 6,19 kJ/mol.

15. Arvutada joodi lahustuvus ideaalses lahuses temperatuuri funktsioonina. Joodi sulamistemperatuur on 113,4 °C, sulamissoojus 15,65 kJ/mol ja soojusmahtuvuse muut sulamisel on 23 J/K.mol.

Vastus:  $\ln x_2 = -14,38 - 813,2 T^{-1} + 2,77 \ln T$ .

16. o-dinitrobenseeni ja m-dinitrobenseeni sulamistäpid on vastavalt 116,5 ja 89,9 °C. Nendest ainetest koostatud süsteemil on lihtsa eutektikaga sulamisdiagramm, millel eutektilise punkti koordinaadid on järgmised: temperatuur 64 °C ja m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> moolimurd 0,65. Leida ainete sulamissoojused.

Vastus: 21,92 ja 16,90 kJ/mol.

17. Tahke propaantriooli lahustuvus vees  $X_2$  allub vörrandile

$$\log X_2 = 3,078 - \frac{896}{T} .$$

Vöttes moodustuva lahuse ideaalseks, määrata propaantriooli sulamissoojus ja sulamistemperatuur.

Vastus: 17125 J/mol ja 291 K.

### 3. LAHJENDATUD LAHUSED. RAOULT'I JA HENRY SEADUSED

Näited.

8. Puhta atsetooni aururõhk temperatuuril 20 °C on 23,89 kPa. Aururõhk lahuse kohal, mis sisaldab 2,5 g kamprit 100 g atsetoonis, on samal temperatuuril 23,66 kPa. Arvutada kampri molekulmass.

L a h e n d u s .

Raoult'i seadusest saab väljendada lahustunud aine moolide arvu küllalt lahjas lahuses:

$$n_2 = \frac{\Delta p}{p_0} n_1 = \frac{0,23}{23,89} \cdot \frac{100}{58,1} = 0,0163 .$$

Siit molekulmass

$$M_2 = \frac{2,5}{0,0163} = 153,5 .$$

9. Hapniku lahustuvus õhust on temperatuuril 25 °C 8,5 mg/dm<sup>3</sup>. Määrata Henry konstant ja arvutada O<sub>2</sub> lahustuvus vees puhtast hapnikust (P = 101,3 kPa).

L a h e n d u s .

Lelame hapniku molaalse kontsentratsiooni vees:

$$m = \frac{1}{32} 8,5 \cdot 10^{-3} = 2,66 \cdot 10^{-4}$$

ja sellest Henry konstandi

$$k_H = \frac{p_2}{m} = \frac{101,3 \cdot 0,209}{2,66 \cdot 10^{-4}} = 7,96 \cdot 10^4 \frac{\text{kPa}}{\text{mol}} .$$

Otsitav lahustuvus

$$m = \frac{p_2}{k_H} = \frac{101,3}{7,96 \cdot 10^4} = 1,27 \cdot 10^{-3},$$

millele vastab 40,6 mg/dm<sup>3</sup>.

10. Süsihappegaasi absorptsioonikoefitsient vees  $\beta = 1,019$  temperatuuril 15 °C ja rõhul 1 atm. Arvutada, mitu grammi CO<sub>2</sub> lahustub 1 dm<sup>3</sup> vees rõhul 5 atm.

L a h e n d u s .

Henry seadusest (III,6)

$$\frac{\beta}{\beta} = \frac{x_2}{x_2} = \frac{p}{p},$$

millest  $\beta' = 5,095$ .

Väljendades lahustuvuse grammides dm<sup>3</sup> kohta,

$$x = \frac{5,095 \cdot 44}{22,4} = 10,0.$$

Ülesanded.

18. Vesilahus, mis sisaldab mittelenduvat lahustunud ainet, on 2 % võrra madalama aururõhuga kui puhas vesi. Arvutada lahuse molaalsus.

Vastus:  $m = 1,132$ .

19. Vesilahus keeb 101 °C juures. Milline on välisrõhk, kui vee aururõhk 101 °C juures on 104,9 kPa ja lahustunud aine moolimurd 0,043?

Vastus: 100,4 kPa.

20. 1,5 g aminoäädikhapet 100 g-s vees sisaldav lahus on samasuguse aururõhuga kui 7,2%-line sahharoosilahus. Leida aminoäädikhappe molekulmass.

Vastus: 67.

21. Kui palju tina tuleb lahustada 100 g-s elavhõbedas, et elavhõbeda aururõhk langeks 102,5-lt 100,5 kPa-ni?

Vastus: 1,142 g.

22. Temperatuuril 22 °C on H<sub>2</sub>S lahustuvus aniliinis rõhul 390 torri 10,6 g/l ja rõhul 1160 torri 31,6 g/l. Kas Henry seadus on kehtiv?

Vastus: Henry seadus kehtib.

23. Temperatuuril  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  on kloori lahustuvus  $0,729\text{ g}$   $100\text{ g}$ -s vees. Vee küllastunud aururõhk sellel temperatuuril on  $17,54$  torri. Arvutada veeaurude partsiaalrõhk lahuse kohal ja kloori lahustuvus vees kloori rõhu korral  $1\text{ atm}$ .

Vastus:  $17,47$  torri;  $0,142$  mooli/l.

24. Anumas on  $2,5\text{ dm}^3$  vett, millesse juhitakse rõhu all  $10\text{ atm}$  ja temperatuuril  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  kuiva õhku. Määrata lämmastiku ning hapniku kontsentratsioonid vees tasakaalu sabumisel. Leida lahusest eralduvad lämmastiku ja hapniku hulgad, kui anum viia ühendusse atmosfääriga. On antud Henry koefitsiendi väärtused  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures:  $k_{\text{N}_2} = 5,079 \cdot 10^7$  ja  $k_{\text{O}_2} = 2,486 \cdot 10^7$  torri.

Vastus:  $1,16 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,59 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,410\text{ g}$ ;  $0,236\text{ g}$ .

#### 4. LAHJENDATUD LAHUSTE OSMOOTNE RÕHK, KÜLMUMIS- JA KEEMISTEMPERatuur

Näited.

11. Arvutada  $5\%$ -lise sahharoosilahuse osmootne rõhk temperatuuril  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kui lahuse tihedus on  $1,176\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

L a h e n d u s .

Van't Hoffi võrrandi järgi avaldub mitteelektrolüüdi lahjendatud lahuse osmootne rõhk:

$$\bar{\pi} = c R T .$$

Leiame molaarse kontsentratsiooni

$$c = \frac{5 \cdot 1000 \cdot 1,176}{100 \cdot 342} = 0,172$$

ja osmootse rõhu

$$\bar{\pi} = 0,172 \cdot 8,31 \cdot 293 = 415,9\text{ kPa} .$$

5:176  
312  
x - 1000

12. Lahus, mis sisaldab  $1,632\text{ g}$  triklooräädikhapet  $100\text{ g}$  benseenis, külmub  $0,350\text{ }^{\circ}$  võrra madalamal temperatuuril kui puhas benseen. Benseeni krüoskoopiline konstant on  $5,12$ . Selgitada, millisel määral on triklooräädikhape benseenis dissotsieerunud või assotsieerunud.

L a h e n d u s .

Arvutame krüoskoopia põhivõrrandist (III,8)

$$\Delta T_k = K_k \cdot m$$

lahustunud aine näilise molekulmassi lahuses:

$$M' = \frac{K_k \cdot g}{\Delta T_k} = \frac{5,12 \cdot 1632 \cdot 10}{0,350} = 238,7 .$$

Võrreldes tulemust triklooräädikhappe tõelise molekulmassiga  $M = 163,4$  , veendume, et antud juhul on tegemist asotsiatsiooniga. Assotsiatsiooniastme leiame seosest

$$M = M'(0,5 + 1 - \alpha) ,$$

millest

$$\alpha = \frac{2(M' - M)}{M} = 0,63 .$$

13. Lahus, mis sisaldab 12,8 g naftaleeni 100 g di-  
etüületris keeb  $2,1^\circ$  võrra kõrgemal temperatuuril kui pu-  
has eeter (eetri keemistemperatuur on  $34,6^\circ\text{C}$ ). Määrata eet-  
ri aurustumissoojus, oletades, et naftaleenil on eetris la-  
hustunult normaalne molekulmass.

L a h e n d u s .

Avaldame aurustumissoojuse ebullioskoopia põhivõrran-  
dist (III,9):

$$\Delta T_e = \frac{RT_1^2}{\Delta H_a} X_2 ,$$

millest

$$\Delta H_a = \frac{RT_1^2}{\Delta T_e} \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{8,31 \cdot 307,8^2}{2,1} \frac{\frac{12,8}{128}}{\frac{100}{74} + \frac{12,8}{128}} =$$

$$\approx 27740 \text{ J/mol.}$$

14. Temperatuuril 300 K on  $\text{CCl}_4$  aururõhk 17,1 kPa ja ti-  
hêdus  $1,59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Kautšuki lahusel  $\text{CCl}_4$ -s on 2,1 kPa  
võrra väiksem aururõhk kui puhtal lahustil. Arvutada lahu-  
se osmootne rõhk.

L a h e n d u s .

Raoult'i võrrandi põhjal leiame moolimurru  $x_2$  :

$$x_2 = \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{2,1}{17,1} = 0,1228 .$$

Osmootse rõhu saame võrrandist

$$\bar{\pi} V_1^0 = -RT \ln x_1 ,$$

mille järgi

$$\begin{aligned} \bar{\pi} &= - \frac{RT}{V_1^0} \ln x_1 = - \frac{8,31 \cdot 300}{154 / 1,59 \cdot 10^6} \ln 0,8772 = \\ &= 3,37 \cdot 10^6 \text{ Pa} . \end{aligned}$$

Ülesanded.

25. Arvutada 5%-lise sahharoosi vesilahuse osmootne rõhk temperatuuril 20 °C, kui lahuse tihedus on 1,176 g/cm<sup>3</sup>.

Vastus: 415 kPa.

26. Lahus sisaldab 0,171 g lahustunud ainet 20 cm<sup>3</sup> lahuses. Lahuse osmootne rõhk temperatuuril 20 °C on 60,8 kPa. Määrata aine molekulmass.

Vastus: 342.

27. Aniliini lahusel eetris on aururõhk 37,257 kPa, puhta lahusti aururõhk on 38,887 kPa. Arvutada selle lahuse osmootne rõhk temperatuuril 10 °C. Eetri tihedus on 0,737 g·cm<sup>-3</sup>.

Vastus: 972,5 kPa.

28. Lahja manniidilahuse osmootne rõhk 10 °C juures on 703 kPa. Määrata lahuse aururõhk sellel temperatuuril. Puhata vee aururõhk 10 °C juures on 1228 Pa. Lahuse tihedus võtta võrdseks ühega.

Vastus: 1220,9 Pa.

29. 0,8718 M suhkruühend lahusega, mis sisaldab 29,232 g NaCl 1 l vees. Määrata NaCl-lahuse näiline dissotsiatsioonaste.

Vastus: 0,74.

30. Aine molekulmassi määramisel Rasti meetodil kasutatakse lahustina kamprit, millel on eriti suur krüoskoopiline konstant (40,3). Segu (0,0152 g uuritavat ainet 0,2568 g-s kampris) sulamistäpp on 155,5 °C. Puhata kampril sulamistäpp on 179,0 °C. Määrata aine molekulmass.

Vastus: 126.

31. Vesilahus sisaldab 0,5 % karbamiidi ja 1 % glükoo-  
si. Milline on selle lahuse külmumistemperatuur?

32. Lahus, mis sisaldab 0,502 g atsetooni 100 g jää-  
äädikhappe kohta, sulab temperatuuril 16,31 °C. Arvutada la-  
husti krüoskoopiline konstant, kui puhta lahusti sulamis-  
temperatuur on 16,65 °C.

Vastus: 3,92 K/mol.

33. Kui palju glütseriini on tarvis lisada 100 g vee-  
le, et saadud lahus ei külmuks kuni temperatuurini -6 °C?  
Arvutamisel oletada, et antud juhul on kehtiv Raoult'i sea-  
dus.

Vastus: 29,7 g.

34. Äädikhappe vesilahus sisaldab 0,5709 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  100 g  
vees. Lahus külmub temperatuuril -0,181 °C. Näidake, et ää-  
dikhape kuulub nõrkade hapete hulka.

Vastus: = 2,3 %.

35. 0,001 m  $\text{ZnCl}_2$  lahus külmub temperatuuril -0,0055 °C,  
0,0819 m lahus aga temperatuuril -0,3854 °C. Leida van't  
Hoffi koefitsiendi i väärtused.

Vastus: 2,96 ja 2,53.

36. Lahus, mis sisaldab 2,1 g KOH 250 g vees, külmub  
temperatuuril -0,519 °C. Arvutada KOH näiline dissotsiat-  
siooniaste.

Vastus: 0,86.

37. Lahus, mis sisaldab 0,3020 g difenüülamiini 30,14  
grammis benseenis, keeb 80,255 °C juures. Puhta benseeni kee-  
mistäpp võtta võrdseks 80,10 °C-ga. Benseeni aurustumissoo-  
jus keemistemperatuuril on 397 J/g. Leida difenüülamiini mo-  
lekulmass.

Vastus: 168,5.

38. Puhta süsinikdisulfiidi keemistemperatuur on 46,2 °C.  
Lahus, mis sisaldab 0,217 g väävlit 19,18 g-s süsinikdisul-  
fiidis, keeb 46,304 °C juures. Lahusti ebullioskoopiline  
konstant on 2,37. Mitu aatomit sisaldub süsinikdisulfiidis  
lahustunud väävli molekulis?

Vastus: 8.

39. Lahus, mis sisaldab 3,40 g  $\text{BaCl}_2$  100 g vees, keeb temperatuuril 100,208 °C. Leida  $\text{BaCl}_2$  näiline dissotsiatsiooniaste.

Vastus: 0,75.

40. Elavhõbeda aurustumissoojus keemistemperatuuril (357 °C) on 272 J/g. Määrata elavhõbeda aururõhk ja keemistemperatuur, kui ta sisaldab 10 % tina.

Vastus: 85,3 kPa, 368,4 °C.

41. Mittelenduvat lahustunud ainet sisaldav lahus külmub temperatuuril -1,50 °C. Määrata a) lahuse keemistemperatuur, b) lahuse aururõhk temperatuuril 25 °C (vee küllastatud aururõhk 25 °C juures on 23,76 torri).

Vastus: a) 100,41 °; b) 23,43 torri.

42. Vesilahus keeb temperatuuril 101,0 °C. Arvutada välisrõhk, kui 101 °C juures on vee aururõhk 105,0 kPa ja lahustunud aine moolimurd lahuses 0,043.

Vastus: 100,5 kPa.

## 5. JAOTUSSEADUS LAHJENDATUD LAHUSES

### Näited.

15. Benseenkarboksüülhape jaotub benseeni ja vee vahel vastavalt tabelis toodud andmetele:

$C_1$	0,0150	0,0195	0,0289
$C_2$	0,242	0,412	0,970

$C_1$  tähistab kontsentratsiooni veefaasis ja  $C_2$  kontsentratsiooni benseenifaasis. Arvutada jaotuskonstant, arvestades lahustunud aine molekulmassi võimalikku erinemist kummaski lahustis.

L a h e n d u s .

Kasutame jaotusseadust kujul

$$\frac{C_1}{C_2^n} = K,$$

51

kus  $n$  on võrdne lahustunud aine keskmiste molekulmasside suhtega esimeses ja teises faasis. Logaritmidest võrrandit, saame lineaarse seose:

$$\log C_1 = n \log C_2 + \log K .$$

Esitades tabeli andmed  $\log C_1 - \log C_2$  graafikul, määratakse  $n$  saadud sirge tõusust ja  $K$  algordinaadi väärtusest. Antud juhul  $n \approx 0,5$  ja  $K = 0,030$ .

16. Aine jaotuskonstant vee ja benseeni vahel on 0,89. Kui palju lahustunud ainet on võimalik eraldada 100 cm<sup>3</sup>-st 0,01-molaarsest vesilahusest 300 cm<sup>3</sup> benseeniga ühekordsel ekstraheerimisel ja kolmekordsel ekstraheerimisel iga kord 100 cm<sup>3</sup> benseeniga?

L a h e n d u s .

Väljendame jaotusseaduse võrrandiga

$$\frac{n_v}{n - n_v} = K \frac{v_v}{v_b} ,$$

millest

$$n_v = n \frac{Kv_v}{Kv_v + v_b} , \quad (a)$$

kus  $n_v$  on pärast ühekordset ekstraheerimist vesilahusesse jäänud aine hulk moolides,  $n$  - lahustunud aine üldhulk enne ekstraheerimist,  $v_v$  ja  $v_b$  - vesilahuse ja ekstraheerimiseks kasutatud benseeni ruumalad.

Võrrandist (a) saame väljendada pärast  $x$ -kordset ekstraheerimist vesilahusesse jääva aine hulga:

$$n_v^{(x)} = n \left( \frac{Kv_v}{Kv_v + v_b} \right)^x . \quad (b)$$

Ühekordsel ekstraheerimisel eraldati ainet

$$0,001 - n_v = 0,001 \frac{0,89 \cdot 100}{0,89 \cdot 100 + 300} = 0,00077 \text{ mooli} .$$

Kolmekordsel ekstraheerimisel eraldati

$$\begin{aligned} 0,001 - n_v''' &= 0,001 - 0,001 \left( \frac{0,89 \cdot 100}{0,89 \cdot 100 + 100} \right)^3 = \\ &= 0,00090 \text{ mooli} . \end{aligned}$$

## Ülesanded.

43. Äädikhappe jaotuskonstant vee ja eetri vahel on 1,87. Kui palju eetrit tuleb lisada 100 cm<sup>3</sup> vesilahusele, et eemaldada sellest pool happe hulgast?

Vastus: 187 cm<sup>3</sup>.

44. Joodi jaotuskonstant vee ja süsinikdisulfiidi vahel on 0,0017. Kuidas väheneb joodi kontsentratsioon 0,1% lises vesilahuses, kui 1 dm<sup>3</sup> seda lahust loksutada a) üks kord 50 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub>-ga, b) järjest 5 korda iga kord 10 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub>-ga.

Vastus: Ekstraheerimisel jäi vette joodi a) 3,2 %, b) 0,006 % esialgsest hulgast.

45. Äädikhappe jaotumise uurimisel CCl<sub>4</sub> ja vee vahel saadi järgmised andmed:

C <sub>1</sub>	0,292	0,363	0,727	1,07	1,41
C <sub>2</sub>	4,87	5,42	7,98	9,69	10,7

kus C<sub>1</sub> on kontsentratsioon (mol/l) CCl<sub>4</sub> kihis ja C<sub>2</sub> - kontsentratsioon veekihis. Arvutada graafiliselt K ja n.

Vastus: n = 2, K = 0,032.

46. Temperatuuril 25 °C joodi vesilahus kontsentratsiooniga 0,0516 g/l on tasakaalus joodilahusega CCl<sub>4</sub>-s, mille kontsentratsioon on 4,412 g/l. Joodi lahustuvus vees 25 °C juures on 0,34 g/l. Arvutada joodi lahustuvus CCl<sub>4</sub>-s.

Vastus: 29,07 g/dm<sup>3</sup>.

## 6. FUGATIIVSUS

### Näited.

17. Arvutada NH<sub>3</sub> fugetiivsus temperatuuril 200 °C ja rõhul 100 atm. On antud NH<sub>3</sub> moolruumalad erinevatel rõhkudel: rõhul 20 atm V<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 1866 cm<sup>3</sup>, rõhul 60 atm V<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 570,8 cm<sup>3</sup> ja rõhul 100 atm V<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 310,9 cm<sup>3</sup>.

L a h e n d u s .

1. Arvutame fugatiivsuse abifunktsiooni  $\alpha$  abil:

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v_{\text{NH}_3}.$$

Arvutustest leiame, et erinevatel rõhkudel on  $\alpha$  praktiliselt konstantne ja keskmiselt võrdne 75,9-ga. Järgnevalt kasutame võrrandit

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp,$$

millest

$$\log f = \log 100 - \frac{1}{2,3 \cdot 82 \cdot 473} 7590 = 1,9151 \text{ ja}$$

$$f = 82,2 \text{ atm}.$$

2. Võrdluseks kasutame fugatiivsuse leidmiseks ligikaudset meetodit, mille aluseks on seos

$$f \cdot p_{\text{id}} = p^2.$$

Sellest

$$f = \frac{p^2 \cdot v_{\text{NH}_3}}{RT} = \frac{100^2 \cdot 310,9}{82 \cdot 473} = 80,2 \text{ atm}.$$

18. Fugatiivsuste abil leida  $\Delta G$  1 mooli  $\text{NH}_3$  isotermlisel paisumisel rõhult 400 atm rõhuni 100 atm temperatuuril 200 °C. Fugatiivsused nimetatud rõhkudel on vastavalt 187 ja 82,2. Millise tulemuse saaksime siis, kui oletaksime, et  $\text{NH}_3$  käitub nendes tingimustes ideaalgaasina?

L a h e n d u s .

Kasutame termodünaamikas tuletatud avaldist

$$\Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1} = 8,31 \cdot 473 \ln \frac{82,2}{187} = -3234 \text{ J/mol}.$$

Ideaalgaasi paisumist kirjeldav võrrand

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

annab antud juhul ebaõige tulemuse -5460 J/mol.

Ulesanded.

47. Hapniku moolruumala temperatuuril 0 °C sõltuvalt rõhust on antud tabelis.

p (atm)	1	50	100	200	500	1000
V (dm <sup>3</sup> )	22,41	0,4280	0,2076	0,1024	0,0519	0,0389

Määrata hapniku fugatiivsus a) rõhul 320 atm ja b) rõhul 200 atm. Kasutada graafilise integreerimise võtet.

Vastus: a) 266,9; b) 172,4 atm.

48. Hapniku fugatiivsus temperatuuril 0 °C ja rõhul 100 atm on 92,5 atm. Määrata hapniku fugatiivsus rõhul 200 atm; kui on teada, et vaatlusaluses rõhkude vahemikus kirjeldab hapniku käitumist rahuldavalt võrrand

$$V = \frac{RT}{p} - B.$$

B leidmiseks kasutada asjaolu, et rõhul 100 atm ja temperatuuril 0 °C hapniku kokkusurumistegur

$$\frac{pV}{RT} = 0,95.$$

Vastus: 176 atm.

49. Määrata vedela eteeni fugatiivsus temperatuuril 0 °C ja rõhul 40,6 atm. Määramisel kasutada  $\gamma, \pi$  graafikut. Kriitilised parameetrid:  $t_{kr} = 9,7$  °C ja  $p_{kr} = 50,9$  atm.

Vastus: 26,4 atm.

50. Vee fugatiivsus temperatuuril 25 °C ja normaalrõhul on 0,03125 atm. Määrata vee fugatiivsus samal rõhul ja temperatuuril 37,5 °C. Vee aurustumissoojust võib antud temperatuurivahemikus lugeda konstantseks ja võrdseks 2448 J/g. Kõrvutada leitud fugatiivsus vee aururõhu väärtusega temperatuuril 37,5 °C.

Vastus: 0,120 atm.

51. N<sub>2</sub>O moolruumala on 1,857 dm<sup>3</sup> rõhul 10,31 atm ja temperatuuril -15 °C. Arvutada fugatiivsuskoefitsient parameetri  $\alpha$  kaudu, mida lugeda rõhust sõltumatuks.

Vastus: 0,908.

52. N<sub>2</sub>O fugatiivsuskoefitsient on 0 °C juures rõhul 3 atm 0,985 ja rõhul 60 atm 0,696. Arvutada 1 mooli N<sub>2</sub>O pöörduva isotermilise kokkusurumise  $\Delta G$  rõhult 3 atm rõhuni 60 atm a) ideaalgaasi olekuvõrrandi ja b) fugatiivsuskoefitsientide abil.

Vastus: a) 6812 J; b) 6025 J.

53. Temperatuuril 198 K ja rõhul 25 atm on vesiniku fugatiivsus 25,4, rõhul 100 atm ja samal temperatuuril on fugatiivsus 107,3. Määrata  $\Delta G$  1 mooli  $H_2$  pöördudel üleminekul rõhult 25 atm rõhuni 100 atm.

Vastus: 2369 J.

## 7. REAALSED LAHUSED. AKTIIVSUS

### Näited.

19. Temperatuuril 35 °C on atsetooni ja triklorometaani aururõhud vastavalt 45,86 ja 28,39 kPa. Komponentide partsiaalrõhud lahuse kohal, mis sisaldab 36 moolprotsenti  $CHCl_3$ , on vastavalt 26,77 ja 9,64 kPa. Leida lahuse komponentide aktiivsused ja aktiivsuskoeffitsiendid.

L a h e n d u s .

Määrame aktiivsused Raoult'i võrrandist  $p_i = p_i^0 \cdot a_i$  (oletades, et aur käitub ideaalgaasina).

Atsetooni korral

$$a_1 = 26,77 : 45,86 = 0,584$$

ja triklorometaani korral

$$a_2 = 9,64 : 28,39 = 0,340 .$$

Aktiivsuskoeffitsiendi leiame seosest  $a_i = \gamma_i x_i$ , mille järgi

$$\gamma_1 = 0,584 : 0,64 = 0,911 ,$$

$$\gamma_2 = 0,340 : 0,36 = 0,943 .$$

20. Arvutada glütserooli aktiivsuskoeffitsiendid vesilahuste külmumistemperatuuri andmete alusel:

m	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
$\Delta T_k$	0,1863	0,3734	0,9430	1,918	3,932

L a h e n d u s .

Kuna tegemist ei ole eriti kõrgete kontsentratsioonidega, siis võib arvutamisel kasutada lihtsustatud võrrandit (III,18):

kus

$$\ln \frac{a_2}{m} = -i - \int_0^m j \, d \ln m ,$$

$$j = 1 - \frac{\Delta T_k}{K_k \cdot m} .$$

Krüoskoopiline konstant  $K_k = 1,858$  .

Arvutuse tulemused esitame tabelis:

m	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
-j	0,0025	0,005	0,015	0,032	0,058
-j/m	0,025	0,025	0,030	0,032	0,029

Tabeli andmete alusel koostame graafiku  $j/m - m$  ja pindalade määramise teel leiame otsitava integraali ligikaudsed väärtused.

Näiteks  $m = 0,5$  korral graafikult leitud pindala  $S = 0,01315$ . Asendades  $j$  ja  $S$  väärtused võrrandisse, saame

$$\log \frac{a_2}{m} = \frac{0,015}{2,3} + \frac{0,01315}{2,3} = 0,0122 ,$$

millest

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{m} = 1,028 .$$

Määramise tulemused on koondatud tabelisse.

m	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
S	0,0025	0,0050	0,01315	0,0289	0,0599
$\gamma_2$	1,005	1,010	1,028	1,062	1,126

21. Broomi jaotumise uurimisel tetraklorometaanis ja vees leiti, et tugevasti lahjendatud lahustes broomi kontsentratsioonide suhe vees ja  $\text{CCl}_4$ -s oli 0,71. Arvutada broomi aktiivsus vees, juhul kui tema kontsentratsioon  $\text{CCl}_4$ -s on 0,015 M. Oletada, et madalatel kontsentratsioonidel (0,015) võib aktiivsust asendada kontsentratsiooniga tetraklorometaanis.

L a h e n d u s .

Ülesande tingimuste kohaselt võib jaotusseadust avaldada järgmiselt:

$$a_{2, H_2O} = \frac{C_{2, H_2O}^*}{C_{2, CCl_4}^*} \cdot C_{2, CCl_4}$$

millest otsitud suurus

$$a_{2, H_2O} = 0,0107$$

### Ülesanded.

54. Temperatuuril 90 °C on 20%-lise väävelhappe vesilahuse aururõhk 62,2 kPa. Vee aururõhk sellel temperatuuril on 70,1 kPa. Määrata vee aktiivsus lahuses.

Vastus: 0,886.

55. Arvutada broomi aktiivsuskoeffitsient tetrakloromeetaani lahuses, mille kohal broomi partsiaalrõhk on 1,369 kPa. Lahuse koostis moolprotsentides on 2,5 % Br<sub>2</sub> ja 97,5 % CCl<sub>4</sub>. Puhta broomi aururõhk antud temperatuuril on 28,9 kPa. Broomi standardolekus on võetud vedel Br<sub>2</sub>.

Vastus: 1,93.

56. 1,046 g kaadmiumi lahustumisel 25,23 g elavhõbedas saadakse amalgaam, mille aururõhk moodustab 92 % puhta elavhõbeda aururõhust antud temperatuuril. Leida moolimurrule vastav aktiivsuskoeffitsient elavhõbedal amalgaamis.

Vastus: 0,989.

57. Temperatuuril 20 °C on etanooli ja vee aururõhud puhanste ainete ja lahuste kohal antud tabelis Pa-des.

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH kaaluprotsent	P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
0	0	2333
40,0	2759	1960
100	5812	0

Arvutada komponentide aktiivsused ja aktiivsuskoeffitsiendid antud lahuses.

Vastus:  $\gamma_{C_2H_5OH} = 2,30$ ;  $\gamma_{H_2O} = 1,06$ .

58. Määrata aniliini aktiivsus vesilahuses järgmiste andmete alusel.

m	0,050	0,204	0,276	0,437
T/m	1,82	1,74	1,69	1,60

Vastus:  $a_2 = 0,0475$  ;  $0,1605$  ;  $0,23$  ;  $0,33$  .

59. 0,0043 m sahharoosi vesilahus külmub temperatuuril  $-0,008$  °C. Arvutada ligikaudsete avaldiste alusel lahusti ja lahustunud aine aktiivsused selles lahuses.

Vastus:  $a_1 = 0,999$  ;  $a_2 = 0,004257$  .

60. 0,1 m KCl vesilahuse korral  $\Delta T_k = 0,345$  °C. Arvutada vee aktiivsus selles lahuses.

Vastus:  $a_1 = 0,9966$  .

61. HgCl<sub>2</sub> jaotumise uurimisel benseeni ja vee vahel saadi temperatuuril 25 °C järgmised andmed:

$C_{2,b}$	0,000155	0,0003	0,000618	0,00524	0,210
$C_{2,v}$	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,2866

Arvutada soola aktiivsus vees kontsentratsioonil  $C = 0,2866$ , kui on teada, et benseenilahus jääb ideaalseks kuni kontsentratsioonini 0,03.

Vastus: 0,27.

#### IV p e a t ü k k

### K E E M I L I S T E R E A K T S I O O N I D E T E R M O D Ü N A A M I K A

Termodünaamika I seaduse rakendamine keemiliste protsesside korral näitab, et reaktsiooni soojusefekt avaldub olekufunktsiooni muutuse kaudu (Hessi seadus):

$$Q_v = \Delta U \quad (\text{IV}, 1)$$

ja

$$Q_p = \Delta H, \quad (\text{IV}, 2)$$

kusjuures

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V . \quad (\text{IV},3)$$

Kui gaaside moolruumala muutust võib väljendada ideaalgaas olekuvõrrandist, siis

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT . \quad (\text{IV},4)$$

Reaktsiooni soojustefekti temperatuurist sõltuvuse määrab moolsoojuste muutus reaktsioonis vastavalt Kirchhoffi võrrandile

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p , \quad (\text{IV},5)$$

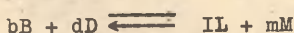
millest

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_d T . \quad (\text{IV},6)$$

$\Delta C$  leidmisel tuleb arvestada stõhhiomeetrilisi koefitsientide ja üldiselt ka moolsoojuste muutumist temperatuuriga.

Tasakaal keemilises süsteemis on püsival temperatuuril võimalik ainult kindlale protsessile iseloomuliku partsiaalrõhkude (kontsentratsioonide) suhete korral, mille määrab tasakaalukonstandi  $K_p$  ( $K_c$ ) väärtus.

Reaktsiooni korral



avalaub tasakaalukonstant:

$$K_c = \left( \frac{C_L^l \cdot C_M^m}{C_B^b \cdot C_D^d} \right)_T . \quad (\text{IV},7)$$

Kasulades kontsentratsioonide asemel aktiivsusi, saame avaldise  $K_a$  jaoks.

Kui reageerivad ained on gaasid, saab tasakaalukonstanti avaldada ka gaaside osarõhkude või moolimurdude kaudu. Ideaalgaasi võrrandile alluvate gaasisegude korral on  $i$ -nda komponendi osarõhk  $p_i$  avaldatav järgmiselt:

$$p_i = \frac{n_i \cdot RT}{V} = c_i RT ,$$

kus  $n_i$  tähistab vastava gaasi moolide arvu ruumalas  $V$  ja  $c_i$  kontsentratsiooni moolides liitri kohta. Asendades  $K_c$  avaldises kontsentratsioonid osarõhkudega, saame tasakaalukonstandi  $K_p$  :

$$K_p = \left( \frac{p_L^1 \cdot p_M^m}{p_B^b \cdot p_D^d} \right)_T \quad (\text{IV, 7a})$$

Seega on  $K_p$  seotud  $K_o$ -ga järgmiselt:

$$K_p = \left( \frac{C_L^1 \cdot C_M^m}{C_B^b \cdot C_D^d} \right)_T \cdot (RT)^{1+m-b-d}$$

Tähistades gaaside moolide arvu muutuse reaktsioonis  $1 + m - b - d = \Delta n$ , saame:

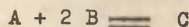
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{või} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad (\text{IV, 8})$$

Tasakaalukonstanti  $K_p$  saab avaldada ka moolimurdude ja gaasisegu üldrõhu abil:

$$K_p = \left( \frac{x_L^1 \cdot x_M^m}{x_B^b \cdot x_D^d} \right)_T \cdot p^{\Delta n} = K_x \cdot p^{\Delta n} \quad (\text{IV, 8a})$$

Nendest avaldistest on näha, et  $K_p$ ,  $K_c$  ja  $K_x$  on arvuliselt võrdsed siis, kui  $\Delta n = 0$ . Üldiselt olenevad tasakaalukonstantide arvulised väärtused reaktsiooni võrrandi kirjutusviisist.

Kui tasakaalukonstandi väärtus on teada, määratakse ideaalgaaside tasakaalulise segu koostis massitoimeseaduse võrrandi lahendamisel. Näiteks reaktsiooni



korral

$$K_p = \frac{N_C}{N_A \cdot N_B^2 \cdot p^2}$$

Komponentide moolimurrud seotakse lähteaine moolide arvuga  $x$ , mis on läbi reageerinud tasakaaluoleku saabudes. Kui lähtesegus olid komponentide moolide arvud  $n_{oA} = a$ ,  $n_{oB} = b$ ,  $n_{oC} = 0$ , siis tasakaaluolekus  $n_A = a - x$ ,  $n_B = b - 2x$ ,  $n_C = x$ . Komponentide summaarne moolide arv tasakaalu korral on

$[n_1 = a + b - 2x$  ja komponentide moolimurrud vastavalt  $\bar{y}_A = \frac{a-x}{a+b-2x}$ ;  $\bar{y}_B = \frac{b-2x}{a+b-2x}$ ;  $\bar{y}_C = \frac{x}{a+b-2x}$ . Asendades saadud  $\bar{y}_i$  väärtused  $K_p$  avaldisse, saame antud reaktsiooni jaoks

x suhtes kolmanda astme võrrandi, mida võib lahendada graafiliselt või lähenduste meetodil.

Kõrgematel rühkudel tuleb arvestada gaaside omaduste kõrvalekaldumist ideaalgaasi omadustest ja esitada K fugatiivsuste abil. Erinevad väljendusviisid on üksteisega seotud:

$$K_f = K_p \cdot K_f = K_x \cdot K_f \cdot p^{\Delta n}, \quad (\text{IV},8)$$

kus  $K_f$  on fugatiivsuskoeffitsientides koostatud avaldis.

Lahustes kulgevatel reaktsioonidel kasutatakse praktikas  $K_x$  ja  $K_G$  avaldisi. Tõeliseks tasakaalukonstandiks on aga aktiivsuste abil väljendatud suurus  $K_a$ , seejuures

$$K_a = K_x \cdot K_f = K_G \cdot K_f \cdot V^{\Delta n}. \quad (\text{IV},9)$$

Heterogeense reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldis sisaldab ainult reaktsioonikeskkonnas tervikuna (gaasis või lahuses) olevate ainete aktiivsusi.

Reaktsiooni tasakaalukonstant sõltub temperatuurist. Tasakaalukonstandid erinevatel temperatuuridel leitakse reaktsiooni isobaari (või isokoori) võrrandist

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (\text{IV},10)$$

milles  $\Delta H$  on üldjuhul temperatuuri funktsioon (vt. IV,6).

Keskseks suuruseks keemilises termodünaamikas on reaktsiooni Gibbsi energia (vabaenergia), mida õigusega loetakse keemilise afiinsuse mõõduks.

Termodünaamika teise põhiseaduse järgi

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{IV},11)$$

ning nagu teistegi olekufunktsioonide korral saab keemilise reaktsiooni  $\Delta G^0$  väärtust arvutada Hessi seaduse alusel, kui on teada produktide ja lähteainete tekkereaktsioonide Gibbsi energia muutused:

$$\Delta G^0 = \sum n \Delta G_{\text{prod}}^0 - \sum n \Delta G_{\text{lante}}^0 \quad (\text{IV},12)$$

Protsessid kulgevad isevoolu  $\Delta G$  vähenemise suunas, tasakaalus oleval süsteemil  $\Delta G = 0$  ( $p, T = \text{const.}$ ). Gibbsi energia muutuse temperatuurisõltuvuse leidmiseks integreeritakse Gibbsi-Helmholtzi võrrand:

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T \left[ \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p, \quad (\text{IV}, 13)$$

asendades sellesse  $\Delta H$  temperatuuri funktsioonina (IV,6).  
Kui  $T_1 = 0$ ,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 + IT. \quad (\text{IV}, 14)$$

Saadud võrrandi abil on võimalik leida  $\Delta G^0$  väärtusi erinevatel temperatuuridel, kui reaktsiooni jaoks on teada  $\Delta H_0^0$  ja integreerimiskonstant  $I$ . Viimast võib leida võrrandist (IV,14), kui on teada  $\Delta G^0$  mingil temperatuuril.

Kvant-statistilised meetodid võimaldavad arvutada termodünaamilisi funktsioone, näiteks standardset taandatud entalpiat ( $H^0 - H_0^0$ )/ $T$  ja taandatud termodünaamilist potentsiaali (standardset taandatud Gibbsi energia funktsiooni)  $\phi = -(G^0 - H_0^0)/T$ .  $\Delta G_T^0$  arvutamiseks on tarvis teada  $\phi$  väärtusi reaktsioonist osavõtvate ainete jaoks ja protsessi soojusefekti temperatuuril OK  $\Delta H_0^0$ . Siis:

$$\Delta G^0 = \Delta \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) T + \Delta H_0^0, \quad (\text{IV}, 15)$$

kus

$$\Delta \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) = \sum \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{prod}} - \sum \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{l\ae}hte}. \quad (\text{IV}, 16)$$

$\Delta H_0^0$  arvutamiseks võib kasutada seaduspärasust

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta \left( \frac{H^0 - H_0^0}{T} \right) T, \quad (\text{IV}, 17)$$

kus  $\Delta (H^0 - H_0^0)/T$  leitakse analoogiliselt taandatud termodünaamilise potentsiaali muutuse arvutamisega.

Reaktsiooni vaba energia seose tasakaalukonstandiga annab reaktsiooni isotermi võrrand

$$\Delta G = RT \ln K_a' - RT \ln K_a, \quad (\text{IV}, 18)$$

kus  $K$  on valitud lähteoleku aktiivsustest analoogiliselt tasakaalukonstandi kirjutusviisiga koostatud suurus.

Kui vaatlusalune reaktsioon kulgeb ühega võrdsetel reageerivate ainete aktiivsustel (s. t. tegemist on reaktsiooniga standardolekus), siis  $\Delta G = \Delta G^0$ , ja võrrandist (IV,11)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a. \quad (\text{IV}, 19)$$

Gaasifaasis kulgevate protsesside korral kehtivad avaldised (IV,18) ja (IV,19), kui asendame  $K_a$  osarõhkude kaudu avaldatud tasakaalukonstandiga  $K_p$  (rõhud on väljendatud atmosfäärides). Üle minnes SI-süsteemile, kus rõhk avaldatakse njuutonites ruutmeetri kohta (paskalites) ( $1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2$  (Pa)), arvutatakse isoterm järgmiselt:

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \ln K_p (101325)^{-\Delta n} - RT \ln K_p (101325)^{-\Delta n} = \\ &= -\Delta n RT \ln 101325 + RT \ln K_p + \Delta n RT \ln 101325 - RT \ln K_p = \\ &= RT \ln K_p - RT \ln K_p . \end{aligned}$$

Seega avaldis  $\Delta G$  arvutamiseks ei sõltu rõhu dimensioonist. Standardse vabaenergia muutuse arvutamiseks aga saame järgmise avaldise:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln K_p (101325)^{-\Delta n} = \Delta n RT \ln 101325 - RT \ln K_p = \\ &= 95,728 \Delta n T - 8,34 T \ln K_p . \end{aligned} \quad (\text{IV,20})$$

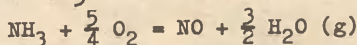
298 K juures kehtib võrrand

$$\Delta G_{298}^0 = 2,852 \cdot 10^4 \cdot \Delta n - 5,699 \cdot 10^3 \cdot \lg K_p .$$

## 1. REAKTSIOONIDE SOOJUSEPEKTID. HESSI SEADUS

### Nõited.

1. Arvutada  $\text{NH}_3$  oksüdeerimisreaktsiooni



soojusefekt, kui on teada järgmised soojusefektid:<sup>\*</sup>

$\text{NH}_3$ tekkesoojus	$Q_1 = -46,19$ ,
$\text{H}_2\text{O} (\text{v})$ tekkesoojus	$Q_2 = -285,86$ ,
$\text{NO}$ tekkesoojus	$Q_3 = +90,38$ ,
vee aurustumissoojus	$Q_4 = +44,02$ .

L a h e n d u s .

$\text{NH}_3$  oksüdatsiooni võib mõttes ette kujutada järgmise astmelise protsessina: esmalt laguneb  $\text{NH}_3$  lämmastikuks ja

\* Siin ja edaspidi väljendatakse soojusefektid kilodzaulides mooli kohta, kui ei ole märgitud teist mõõtühikut.

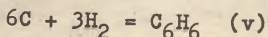
vesinikuks, seejärel oksüdeerub  $N_2$  NO-ks ja  $H_2$  veeks, mis hiljem aurustub. Hessi seaduse järgi uuritava reaktsiooni soojusefekt

$$Q = -Q_1 + Q_3 + \frac{3}{2} Q_2 + \frac{3}{2} Q_4 = -226,2 \text{ kJ/mol}.$$

2. Benseeni standardne põlemissoojus püsival rõhul on  $\Delta H_1 = -3273,72$ .  $CO_2$  ja vedela  $H_2O$  tekkesoojused  $\Delta H$  on vastavalt  $-393,44$  ja  $-286,07$ . Leida benseeni standardsed tekkesoojused  $\Delta H_1$  ja  $\Delta U_1$ .

L a h e n d u s .

Benseeni tekkereaktsiooni



soojusefekti arvutame põlemissoojusest:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 6 \Delta H'_C + 3 \Delta H'_{H_2} - \Delta H'_1 = \\ &= 6 \Delta H_{CO_2} + 3 \Delta H_{H_2O} - \Delta H_1 = 54,85 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Tekkesoojus püsival ruumalal leitakse võrrandist (IV,3):

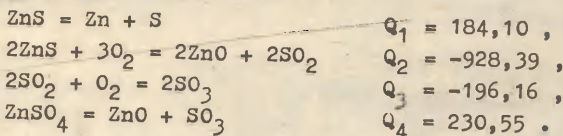
$$\Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta n \cdot RT = 54,85 + 3 \cdot 8,354 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 62,33 \text{ kJ/mol}.$$

Ülesanded.

1. Leida eteeni hüdreerimisreaktsiooni soojusefekt temperatuuril  $400^\circ C$ . Eteeni ja etaani tekkesoojused sellel temperatuuril on vastavalt  $49,23$  ja  $89,62$ .

Vastus:  $-138,85$ .

2. Leida  $ZnSO_4$  tekkesoojus, kui on teada järgmiste reaktsioonide soojusefektid:

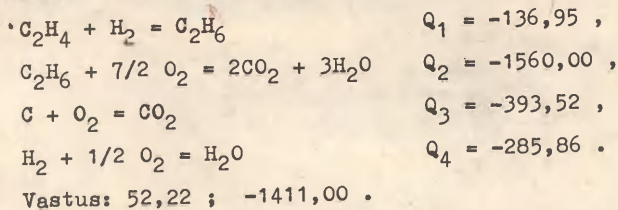


Vastus:  $-976,92$ .

3. Etüüni tekkesoojus on  $227,20$ . Leida etüüni põlemissoojus, kui  $CO_2$  ja  $H_2O$  tekkesoojused on vastavalt  $-393,44$  ja  $-286,07$ .

Vastus:  $-1300,16$ .

4. Leida järgmiste reaktsioonide soojusefektide põhjal eteeni tekke- ja põlemissoojus:

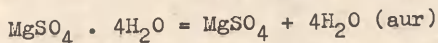


5. Leida metaani tekkesoojus ta põlemissoojuse väärtuse -890,38 ja ülesande nr. 4 andmete põhjal.

6. Kui palju soojust eraldub 100 g  $\text{CaC}_2$  reageerimisel veega?  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ja  $\text{C}_2\text{H}_2$  tekkesoojused on vastavalt -62,76; -286,07; -986,63 ja 226,74.

7. Arvutada vee aurustumissoojus, kui on teada vee ja veeauru tekkesoojused, vastavalt -285,85 ja -241,84 kJ/mol.  
Vastus: 2,44 kJ/g.

8.  $\text{MgSO}_4$  ja  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  lahustumissoojused on 18 °C juures vastavalt -84,94 ja -17,74. Vee aurustumissoojus sellel temperatuuril on 2,456 kJ/g. Määrata reaktsiooni



soojusefekt.

Vastus: 244,02.

9. Arvutada  $\text{BaCl}_2$  tekkesoojus lahjendatud vesilahuses, teades, et  $\text{Ba}^{++}$  ja  $\text{Cl}^-$  tekkesoojused on vastavalt -537,08 ja -166,06.

Vastus: -869,20.

10. Ahjus põleb kivisüsi, mis sisaldab 65 % C. Küttegaasides sisaldub 13 moolprotsenti  $\text{CO}_2$  ja 1 moolprotsent CO-d; ülejäänud on lämmastik ja hapnik. Kui palju soojust eraldub 1 kg söe põlemisel?  $\text{CO}_2$  ja CO tekkesoojused on vastavalt -393,44 ja 110,55.

Vastus: 20214 kJ.

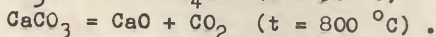
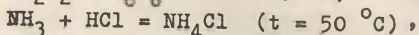
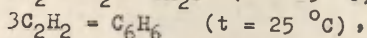
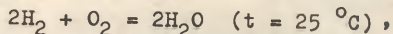
11. Standardtingimustes kulgeval reaktsioonil  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  moodustub 10 dm<sup>3</sup> CO-d. Arvutada neeldunud soojushulk (vt. ülesande nr. 10 andmeid).

Vastus: 35,31 kJ.

12. Süsiniku mittetäieliku põlemise soojusefekt temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$   $\Delta U = -109,22$ . Arvutada CO moodustumise soojusefekt  $\Delta H$  sellel temperatuuril.

Vastus: -110,44 kJ.

13. Määrata  $Q_p$  ja  $Q_v$  erinevus järgmiste reaktsioonide korral:



## 2. REAKTSIOONI SOOJUSEFEKTI SÕLTUVUS TEMPERAatuurIST

### Näited.

3. Triklorometaani aurustumissoojus temperatuuril  $0^{\circ}\text{C}$  on 280 J/g ja temperatuuril  $60^{\circ}\text{C}$  256 J/g. Vedela  $\text{CHCl}_3$  erisoojus selles temperatuuride vahemikus on keskmiselt  $c_v = 0,975 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ . Leida aurude keskmine erisoojus.

L a h e n d u s .

Kirchhoffi võrrandist

$$\frac{dA}{dT} = c_a - c_v .$$

Tuletise keskmise väärtuse leiame järgmiselt:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{256 - 280}{60} = -0,400 \text{ J/g}\cdot\text{K} .$$

Siit

$$c_a = 0,575 \text{ J/g}\cdot\text{K} .$$

4. Leida eteeni hüdreerimisreaktsiooni soojusefekti sõltuvus temperatuurist ja soojusefekt temperatuuril 1000 K. On antud reaktsiooni standardne soojusefekt  $\Delta H_{298} = -128,04$  ja ainete moolsoojuste  $C_p$  temperatuurist sõltuvuse avaldised:

$$(C_p)_{\text{H}_2} = 2,84 \cdot 10^{-2} + 1,62 \cdot 10^{-6} T ,$$

$$(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5,6 \cdot 10^{-3} + 1,36 \cdot 10^{-4} T ,$$

$$(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} = 9,4 \cdot 10^{-3} + 1,42 \cdot 10^{-4} T .$$

## L a h e n d u s .

Leiame soojusmahtuvuse muutuse reaktsioonis

$$\begin{aligned} C_2H_4 + H_2 &= C_2H_6, \\ \Delta C_p &= (C_p)_{C_2H_6} - (C_p)_{H_2} - (C_p)_{C_2H_4} = -2,46 \cdot 10^{-2} + \\ &+ 4,38 \cdot 10^{-6} T. \end{aligned}$$

Soojusefekti temperatuurist sõltuvuse avaldis saadakse Kirchhoffi võrrandist:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT = \Delta H_0 - 2,46 \cdot 10^{-2} T + \\ &+ 0,5 \cdot 4,38 \cdot 10^{-6} T^2. \end{aligned}$$

Kui  $T = 298$ , siis

$$-128,04 = \Delta H_0 - 2,46 \cdot 10^{-2} \cdot 298 + 0,5 \cdot 4,38 \cdot 10^{-6} \cdot 298^2,$$

millest  $\Delta H_0 = -120,9$  kJ.

Seega

$$\Delta H = -120,9 - 2,46 \cdot 10^{-2} T + 2,19 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Asendades  $T = 1000$ , saame otsitava soojusefekti

$$\Delta H_{1000} = -143,3 \text{ kJ}.$$

## Ülesanded.

14. Leida vee aurustumissoojus  $120^\circ\text{C}$  juures. Vee aurustumissoojus temperatuuril  $100^\circ\text{C}$  on  $2,255$  kJ/g ja veeaurude erisoojus  $1,88$  J/g.K.

Vastus:  $39,77$  kJ/mol.

15. Reaktsioonide  $C + CO_2 = 2CO$  ja  $C + H_2O = CO + H_2$  soojusefektid temperatuuril  $500$  K on vastavalt  $173,65$  ja  $133,81$ . Leida reaktsiooni  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$  soojusefekt temperatuuril  $1000$  K.

$$\begin{aligned} C_{CO} &= 2,76 \cdot 10^{-2} + 5,02 \cdot 10^{-6} T, \\ C_{H_2O}^{aur} &= 3,44 \cdot 10^{-2} + 0,63 \cdot 10^{-6} T + \\ &+ 5,61 \cdot 10^{-9} T^2, \\ C_{CO_2} &= 2,62 \cdot 10^{-2} + 8,74 \cdot 10^{-6} T - 1,88 \cdot 10^{-9} T^2, \\ C_{H_2} &= 2,77 \cdot 10^{-2} + 3,39 \cdot 10^{-6} T. \end{aligned}$$

Vastus:  $-43,66$  kJ.

16. Reaktsiooni  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$  soojusefekti sõltuvus temperatuurist väljendub võrrandiga:

$$Q_p = -185,28 + 1,15 \cdot 10^{-2} T + 4,18 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,09 \cdot 10^3 T^{-1},$$

$$C_{\text{CaO}} = 4,88 \cdot 10^{-2} + 4,52 \cdot 10^{-6} T - 6,53 \cdot 10^2 T^{-2},$$

$$C_{\text{CO}_2} = 4,41 \cdot 10^{-2} + 9,04 \cdot 10^{-6} T - 8,54 \cdot 10^2 T^{-2}.$$

Leida  $\text{CaCO}_3$  soojusmahtuvuse temperatuurist sõltuvuse võrrand.

$$\text{Vastus: } C_p = 0,105 + 2,19 \cdot 10^{-5} T - 2,59 \cdot 10^3 T^{-2}.$$

17. Reaktsiooni  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (aur) soojusefekt temperatuuril  $25^\circ\text{C}$  on  $-114,41$ . Veeauru tekkesoojus nendes tingimustes on  $241,84$  kJ/mol. Leida HCl tekkesoojus  $150^\circ\text{C}$  juures, kui  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  ja HCl keskmised erisoojused on vastavalt  $14,52$ ;  $0,50$  ja  $0,80$  J/g.K.

$$\text{Vastus: } 92,66 \text{ kJ/mol.}$$

18. Leida entalpia ja siseenergia muutus vedela etanooli põlemisel  $25^\circ\text{C}$  juures. Etanooliaurude põlemissoojus  $32,5^\circ\text{C}$  juures ja rõhul  $101325$  Pa (1 atm) on  $Q_p = -1408,04$  kJ/mol ja etanooli aurustumissoojus  $908,22$  J/g. On antud ainete soojusmahtuvused:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (vedel)  $-111,47$ ;  $\text{O}_2$   $-29,37$ ;  $\text{CO}_2$   $-37,11$  J/mol.K.

$$\text{Vastus: } \Delta H = -1366,95; \Delta U = 1364,40 \text{ kJ/mol.}$$

19. Leida reaktsiooni  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$  soojusefekt  $\Delta U$  temperatuuril  $600$  K. Süsinikmonooksiidi ja fosgeeni standardsed tekkesoojused on vastavalt  $-110,53$  ja  $-223,85$ . Moolsoojused  $C_p$  on antud võrranditega:

$$C_{\text{CO}} = 2,84 \cdot 10^{-2} + 4,10 \cdot 10^{-6} T,$$

$$C_{\text{Cl}_2} = 3,69 \cdot 10^{-2} + 2,51 \cdot 10^{-7} T - 2,85 \cdot 10^2 T^{-2},$$

$$C_{\text{COCl}_2} = 5,70 \cdot 10^{-2} + 1,45 \cdot 10^{-5} T - 8,00 \cdot 10^2 T^{-2}.$$

$$\text{Vastus: } \Delta U_{600} = -100,63.$$

20. Leida reaktsiooni  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$  soojusefekti temperatuurist sõltuvuse avaldis ja arvutada  $\Delta H_{1000}$ . Antud on metaani standardne tekkesoojus  $\Delta H_{298} = -74,86$  ja moolsoojuste  $C_p$  avaldised:

$$C_G = 1,12 \cdot 10^{-2} + 1,10 \cdot 10^{-5} T - 4,89 \cdot 10^2 T^{-2} ,$$

$$C_{H_2} = 2,77 \cdot 10^{-2} + 3,39 \cdot 10^{-6} T ,$$

$$C_{CH_4} = 2,23 \cdot 10^{-2} + 4,81 \cdot 10^{-5} T .$$

$$\text{Vastus: } \Delta H_{1000} = -90,90 ,$$

$$\Delta H = -61,37 + 4,42 \cdot 10^{-2} T - 1,52 \cdot 10^{-5} T^2 + 4,89 \cdot 10^2 T^{-1} .$$

21. Määrata  $\Delta H = f(T)$  vesiniku põlemisreaktsiooni jaoks vedela  $H_2O$  moodustumisega. Veeauru tekkesoojus standardtingimustes on  $-241,85$  ja kondensatsioonisoosus  $-44,23$ . Andmed moolsoojuste kohta võtta tabelist.

$$\text{Vastus: } \Delta H = -296,23 + 3,46 \cdot 10^{-2} T - 2,93 \cdot 10^{-6} T^2 .$$

### 3. KEEMILINE TASAKAAL

#### Näited.

5. Määrata segu tasakaaluline koostis reaktsioonil



Temperatuuril  $1370^\circ C$  on reaktsiooni tasakaalukonstant  $K_p = 3,8$ .

L a h e r d u s .

Toodud heterogeense reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldise määrab gaasifaasis olevate komponentide partsiaalrõhkude suhe:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} .$$

Olgu reaktsiooniks ära kasutatud  $x\%$  CO-d, siis tasakaalulekus:

$$\begin{array}{l} \text{CO hulk} \quad 100 - x \\ \text{CO}_2 \text{ hulk} \quad x \end{array}$$

ja

$$K_p = \frac{x}{100 - x} = 3,8 .$$

Siit

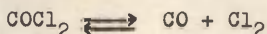
$$x = 79\% .$$

6. Määrata  $COCl_2$  termilise dissotsiatsiooni aste ja dissotsiatsiooni reaktsiooni tasakaalukonstant  $K_p$ . On

teada, et 2,5 g osaliselt dissotsieerunud gaasi võtab enda alla temperatuuril 400 °C ja rõhul 101325 Pa (1 atm) ruumala 1,7 dm<sup>3</sup>.

L a h e n d u s .

Dissotsiatsioonireaktsioonis



muutub gaasi moolide arv: esialgu on  $\frac{2,5}{99} = 0,0253$  mooli  $\text{COCl}_2$ , tasakaalu saabumisel on gaaside summaarne moolide arv

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 1,7}{8309,673} = 0,0307 .$$

$\alpha$  leiame seosest

$$0,0253 (1 - \alpha) + 2 \cdot 0,0253 \alpha = 0,0307 ,$$

$$\alpha = 0,22 .$$

Koostame ainete kontsentratsioonidest tasakaalukonstandi avaldise:

$$\text{COCl}_2 = \frac{0,0253}{V} (1 - \alpha) ; \quad [\text{Cl}_2] = [\text{CO}] =$$

$$= \frac{0,0253}{V} \alpha ;$$

$$K_c = \frac{0,0253}{V} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,0253}{1,7} \cdot \frac{0,22^2}{0,78} = 9 \cdot 10^{-4} .$$

Kasutades üleminekuvalemit, leiame otsitava tasakaalukonstandi väärtuse:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 9 \cdot 10^{-4} (8309,673)^1 ;$$

$$K_p = 5,03 \cdot 10^3 \text{ Pa} .$$

7. Kasutades fugatiivsusi, avaldada metanooli sünteesireaktsiooni  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  tasakaalukonstant  $K_p$  temperatuuril 300 °C ja rõhul 300 atm. Reageerivate gaaside ideaalse käitumise tingimustes rõhul 1 atm on määratud tasakaalukonstant  $K_f = K_p = 2,32 \cdot 10^{-4}$  ( $t = 300$  °C). Gaaside fugatiivsused leida  $\gamma, \pi$  -diagrammi abil (vt. /6/, lk.169).

L a h e n d u s .

$K_p$  leidmisel lähtume seosest

$$K_f = K_p K_\gamma ,$$

kus termodünaamiline tasakaalukonstant  $K_p = 2,32 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_f$  väärtus aga tuleb leida.

Võttes tabelitest gaaside kriitiliste parameetrite väärtused, avaldame taandatud parameetrid:

$$\text{CO} : \tau = \frac{573}{134} = 4,27 ; \quad \pi = \frac{300}{35} = 8,57 ;$$

$$\text{H}_2 : \tau = \frac{573}{33 + 8} = 14,25 ; \quad \pi = \frac{300}{12,8 + 8} = 14,1 ;$$

$$\text{CH}_3\text{OH} : \tau = \frac{573}{513} = 1,12 ; \quad \pi = \frac{300}{78,7} = 3,81 .$$

Kasutades universaalset fugatiivsuskoeffitsientide diagrammi, leiame  $\gamma$  väärtused:

$$\gamma_{\text{CO}} = 1,14 ; \quad \gamma_{\text{H}_2} = 1,11 ; \quad \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,38 ;$$

ja nendest  $K_f$  suuruse:

$$K_f = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^2} = \frac{0,38}{1,14 \cdot 1,11^2} = 0,27 .$$

Seega

$$K_p = \frac{2,32 \cdot 10^{-4}}{0,27} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2} .$$

### Ülesanded.

22. Arvutada reaktsiooni  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  tasakaalukonstant  $K_p$  temperatuuril  $1300^\circ\text{C}$ , kui tasakaalu korral on segus 22,5 ruumalaprotsenti  $\text{CO}_2$ .

Vastus: 0,29.

23. Reaktsiooni  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  tasakaalukonstant  $K_p$  on temperatuuril 1000 K ja rõhul 101325 Pa (1 atm) võrdne 188552 Pa-ga. Määrata tasakaalukontsentratsioonid.

Vastus: 72,08 ja 27,92.

24. Reaktsiooninõus segati temperatuuril  $360^\circ\text{C}$  2,94 mooli  $\text{H}_2$  ja 8,10 mooli  $\text{J}_2$ . Arvutada tasakaaluoleku sabumisel tekkinud  $\text{HJ}$  hulk, kui tasakaalukonstant  $K_p = 0,0197$ .

Vastus: 5,74 mooli.

25. Reaktsiooni  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  tasakaalukonstant on 3,8. Kui palju estrit tekib 1 mooli al-

koholi reageerimisel 1, 2 või 3 mooli happega?

Vastus: 0,661 ; 0,839; 0,90 mooli.

26. Reaktsiooni  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  tasakaalukonstant  $K_p = 3,5 \cdot 10^{-3}$  temperatuuril 2400 °C. Arvutada NO saagis, kui lähteaineks on õhk.

Vastus: 2,3 %.

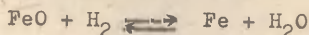
27. Reaktsiooni  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$  tasakaalukonstant temperatuuril 1080 K on 1. Arvutada segu koostis moolprotsentides tasakaalu korral, kui lähteained CO ja  $H_2O$  on võetud vahekorras 2:3.

Vastus:  $[CO_2] : [H_2] : [CO] : [H_2O] = 24:24:16:36$ .

28. Temperatuuril 550 °C ja rõhul 101325 Pa (1 atm) moodustub 1 moolist CO-st ja 1 moolist  $Cl_2$ -st tasakaalu saabumisel 0,2 mooli  $COCl_2$ . Määrata fosgeeni moodustumise reaktsiooni tasakaalukonstandid  $K_p$  ja  $K_c$ .

Vastus:  $5,55 \cdot 10^{-6} Pa^{-1}$ ; 38 l/mol.

29. 1010 K juures on veeaurude dissotsiatsioonikonstant  $K_p = 7,72 \cdot 10^{-16}$  Pa. Leida reaktsiooni



tasakaalukonstant, kui  $O_2$  osarõhk FeO kohal sellel temperatuuril on  $2,53 \cdot 10^{-16}$  Pa.

Vastus: 0,5724.

30. CO ja veeauru reageerimisel moodustuvad  $H_2$  ja  $CO_2$ . Leida vesiniku suhteline hulk, mis tekib tasakaalu saabumisel temperatuuril 1000 K, kui reageerivad võrdsed ruumalad CO-d ja  $H_2O$ -d. On antud vesiniku ja CO põlemisreaktsioonide tasakaalukonstantide logaritmid samal temperatuuril:

$$\log K_{H_2} = -25,119 \quad \text{ja} \quad \log K_{CO} = -25,41$$

Vastus: 27 %.

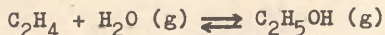
31. Kuidas sõltub  $NH_3$  sünteesireaktsiooni saagis rõhust, kui lähteaineid  $N_2$  ja  $H_2$  võtta ekvivalentsetes hulkades? Arvutada saagis rõhul 1013250 Pa (10 atm), kui tasakaalukonstant  $K_p = 1,35 \cdot 10^{-8} Pa^{-2}$ .

Vastus: 17,5 %.

#### 4. REAKTSIOONI TASAKAALUKONSTANT ERINEVATEL TEMPERatuuridel

##### Näited.

##### 8. Reaktsiooni



entalpia ja vaba energia muutused standardtingimustes on vastavalt  $-46,024$  ja  $-8,494$  kJ/mol. Määrata selle reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtused temperatuuridel 298 K ja 600 K.

L a h e n d u s .

Tasakaalukonstandi standardsel temperatuuril leiame avaldisest (IV,20):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_1 + 95,728 \Delta nT ,$$

$$\log K_1 = \frac{8494 + 95,728 \cdot (-1) \cdot 298}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = -3,514 ,$$

$$K_1 = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

Suuruse  $K_{600}$  leidmiseks kasutame reaktsiooni isokoori võrrandit, millest  $\Delta H = \text{const}$  korral

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{2,3 R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} ,$$

$$\log K_2 = -3,514 - \frac{46024 \cdot 302}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 600} = -7,58 ,$$

$$K_2 = 2,63 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} .$$

9. Reaktsiooni  $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$  soojusefekt standardtingimustes on  $\Delta H_{298} = 117,60$  , kuna moolsoojuste muutus reaktsioonil on antud võrrandiga

$$\Delta C_p = 8,83 \cdot 10^{-3} - 41,4 \cdot 10^{-6} T + 267,8 T^{-2} .$$

Leida tasakaalukonstant temperatuuri funktsioonina. On teada, et temperatuuril 676 K saab  $\text{CO}_2$  partsiaalrõhk  $\text{MgCO}_3$  kohal võrdseks 101325 Pa-ga (1 atm).

L a h e n d u s .

Vaadeldava reaktsiooni tasakaalukonstant  $K_p = p_{\text{CO}_2}$  , seega  $K_{676} = 101325 \text{ Pa}$  .

Järgnevalt avaldame soojusefekti

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

millest

$$\Delta H = 117,60 + 8,83 \cdot 10^{-3} T - 20,7 \cdot 10^{-6} T^2 - 267,8 T^{-1}.$$

Edasi asendame  $\Delta H = f(T)$  tasakaalukonstandi avaldises

$$\log K = \frac{1 \cdot 10^3}{2,3 R} \int_{676}^T \frac{-\Delta H}{T^2} dT + \log K_{676},$$

millest pärast integreerimist ja koondamist saame log K avaldise:

$$\begin{aligned} \log K &= 1,062 \log T - 1,083 \cdot 10^{-3} T - \\ &- 6156 T^{-1} + 7,002 \cdot 10^3 T^{-2} + 11,82. \end{aligned}$$

Ülesanded.

32. Reaktsiooni  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  tasakaalukonstant 1000 K juures on 1,36 ja 1200 K juures 0,68. Arvutada reaktsiooni keskmine soojusefekt ja tasakaalukonstant temperatuuril 1100 K.

Vastus: -34,57 kJ/mol; 0,93.

33. Arvutada reaktsiooni  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  tasakaalukonstant temperatuuril 1287 °C, kui temperatuuril 1227 °C on tasakaalukonstant 11,42. Leida reaktsiooni vaba energia temperatuuril 1287 °C, kui soojusefekt  $\Delta H = -484,0$ .

Vastus: 2,56 ; -12,22 kJ/mol .

34. Reaktsiooni  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  tasakaalukonstant  $K_p$  temperatuuril 1000 K on 188667. Milline on ainete sisaldus gaasifaasis, kui süsteem on tasakaalus temperatuuril 1200 K ja üldrõhul 101325 Pa. Reaktsiooni soojusefekti keskmine väärtus  $\Delta H = 169,58$ .

Vastus: 98,27 % CO ja 1,73 % CO<sub>2</sub>.

35. Millisel temperatuuril algab FeO lagunemine õhus, kui lagunemisreaktsiooni  $2\text{FeO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{O}_2$  tasakaalukonstant sõltub temperatuurist järgmise võrrandi kohaselt:

$$\log K_p = -43,0 + 178000 T^{-1}.$$

Vastus: 3760 K.

36. Reaktsiooni  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$  tasakaalukonstant on antud võrrandiga

$$0,5 \log K = 0,544 - 4,7255 T^{-1}.$$

Näidata, et selle reaktsiooni soojusefekt ei sõltu temperatuurist ja leida soojusefekti suurus.

Vastus: 180,72 kJ.

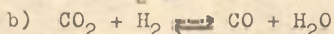
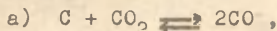
37. Reaktsiooni  $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$  tasakaalukonstanti väljendab võrrand

$$\log K_p = -2,16 - 9,586 T^{-1} + 4,4 \cdot 10^{-4} \log T.$$

Määrata reaktsiooni soojusefekt temperatuuril 1000 K.

Vastus: 186,96 kJ.

38.\* On antud reaktsioonide



tasakaalukonstantide võrrandid:

$$\begin{aligned} \text{a) } \log K_p &= -8750 T^{-1} + 2,475 \log T - 1,082 \cdot 10^{-3} T + \\ &+ 1,11 \cdot 10^{-7} T^2 + 7,68; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \log K_p &= -2117 T^{-1} + 0,917 \log T - 9,72 \cdot 10^{-4} T + \\ &+ 1,49 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,113. \end{aligned}$$

Leida a) reaktsiooni  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$  tasakaalukonstandi võrrand, b) viimase reaktsiooni tasakaalukonstant temperatuuril 1000 K ja gaasifaasi tasakaaluline koostis üldrõhul 101325 Pa.

Vastus: a)  $2,88 \cdot 10^5$  Pa; 46,21 ja 7,58 moolprotsenti.

## 5. TASAKAALUKONSTANT JA REAKTSIOONI VABA ENERGIA

### Näited.

10.  $\text{SO}_3$  dissotsiatsioonireaktsioonil  $\text{SO}_3$ -ks ja hapnikuks on  $\Delta G_{600}^0 = 82,27$  kJ. Määrata  $\text{SO}_3$  dissotsiatsioonivõime tingimustes  $T = 600$  K ja  $p = 50,66$  kPa (0,5 atm).

L a h e n d u s .

Leiame dissotsiatsioonireaktsiooni taekaalukonstandi:

$$\begin{aligned}\log K_p &= - \frac{\Delta G^{\circ} - 2,3 \cdot \Delta n \cdot R \cdot T \cdot \log 101325}{2,3 \cdot R \cdot T} = \\ &= - \frac{8227 - 95,728 \cdot 1 \cdot 600}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 600} = -2,16 , \\ K_p &= 6,95 \cdot 10^{-3} .\end{aligned}$$

Järgnevalt avaldame  $K_p$  dissotsiatsiooniaseme kaudu. Selleks leiame partsiaalrõhud

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} p ,$$

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} p , \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} p$$

ja koostame neist  $K_p$  avaldise:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{p \alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} .$$

Kuna  $K_p \ll 1$ , siis  $\alpha \ll 1$ . Selle tõttu võime kasutada lihtsustatud avaldist

$$K_p = \frac{1}{2} p \alpha^3 ,$$

millest antud tingimustes  $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-3}$ .

11. Temperatuuril 1000 K on reaktsiooni



tasakaalukonstant 1,36. Millises suunas kulgeb reaktsioon gaaside segus, mis sisaldab 50 moolprotsenti CO-d, 5 % H<sub>2</sub>O-d, 20 % CO<sub>2</sub> ja 25 % H<sub>2</sub>?

L a h e n d u s .

Reaktsiooni isotermi võrrandist (IV,18):

$$\Delta G = RT \ln K - RT \ln K_p ,$$

kus  $K$  on mittetasakaalulistest kontsentratsioonidest koostatud avaldis. Antud juhul

$$K' = \frac{20 \cdot 25}{50 \cdot 5} = 2 .$$

Arvutame

$$\Delta G = 8,314 \cdot 2,3 \cdot 1000 (\log 2 - \log 1,36) = 3,19 \text{ kJ} .$$

Kuna  $\Delta G > 0$ , siis võivad ained antud segus reageerida vaid vastassuunas ülaltoodud reaktsioonivõrrandile (s. o. reaktsioon segus kulgeb CO ja H<sub>2</sub>O moodustumisega, kuni süsteem saavutab tasakaaluoleku).

12. Arvutada benseeniaurude moodustumise vaba energia elementides temperatuuril 1000 K. Arvutamiseks vajalikud andmed võtta termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabelitest.

L a h e n d u s .

Reaktsiooni vaba energia leiame võrrandist .

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T .$$

Standardväärtuste tabelitest leiame arvutamiseks vajalikud lähteandmed:

$$\Delta H^0 = 82,75 ; \quad \Delta S^0 = -0,228 \text{ ja}$$

$$\Delta C_p = -5,527 \cdot 10^{-2} + 2,68 \cdot 10^{-5} T .$$

Määrame reaktsiooni soojusefekti:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= \Delta H_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p \, dT = 82,75 + \\ &+ \int_{298}^{1000} (-5,527 \cdot 10^{-2} + 2,68 \cdot 10^{-5} T) \, dT , \end{aligned}$$

millest

$$\Delta H_{1000} = 56,16 \text{ kJ/mol} .$$

Järgnevalt leiame entroopia muutuse:

$$\begin{aligned} \Delta S_{1000} &= \Delta S_{298} + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT = -0,228 + \\ &+ \int_{298}^{1000} (-5,527 \cdot 10^{-2} \, d \ln T + 2,68 \cdot 10^{-5} \, dT) , \end{aligned}$$

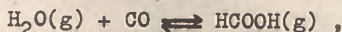
millest

$$\Delta S_{1000} = -0,243 \text{ kJ/mol.K} .$$

Järelikult,

$$\Delta G_{1000} = 56,16 + 0,243 \cdot 1000 = 299,2 \text{ kJ/mol.}$$

13. Arvutada metaanhappe sünteesireaktsiooni tasakaalu-  
konstant temperatuuril 500 K:



kui on antud järgmised tabeliandmed:

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{HCOOH}$
$\frac{G^\circ - H^\circ}{T}$ , kJ/mol.K	-172,9	-184,0	-235,1
$\frac{H^\circ - H^\circ_0}{T}$ , J/mol.K	33,7	29,2	45,6
$H^\circ_{500}$ , kJ/mol	-244,0	-110,1	-379,8

L a h e n d u s .

Arvutame toodud funktsioonide muutused reaktsiooni käi-  
gus analoogiliselt võrrandiga (IV,16):

$$\Delta \left( \frac{G^\circ - H^\circ}{T} \right) = 122,2 \text{ J/mol.K ; } \Delta \left( \frac{H^\circ - H^\circ_0}{T} \right) = -17,3 \text{ J/mol.K ,}$$

$$\Delta (\Delta H^\circ_{500}) = -25,8 \text{ kJ/mol .}$$

Seejärel vastavalt (IV,17)

$$\frac{\Delta H^\circ_0}{500} = - \frac{25800}{500} - (-17,3) = -34,3$$

ning vastavalt võrranditele (IV,15) ja (IV,20):

$$\lg K_p = - \frac{1}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{\Delta G^\circ}{T} + \frac{95,728 \cdot (-1)}{2,3 R} =$$

$$= - \frac{1,87,9}{2,3 \cdot 8,314} - \frac{95,728}{2,3 \cdot 8,314} = -9,6$$

ja

$$K_p = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} .$$

Ülesanded.

39. Leida reaktsiooni



tasakaalukonstant temperatuuridel 800 K ja 1200 K. CO tek-

kereaktsiooni vaba energia väärtused on nendel temperatuuridel vastavalt  $-182,74$  ja  $-218,20$ ,  $\text{CO}_2$  tekkereaktsiooni  $\Delta G$  väärtused vastavalt  $-395,55$  ja  $-396,06$  kJ/mol.

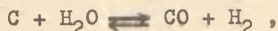
Vastus:  $1,1 \cdot 10^3$  ;  $5,75 \cdot 10^6$  Pa .

40. Leida vaba energia muutus temperatuuri funktsioonina grafiidi põlemisreaktsiooni korral ja arvutada tasakaalukonstant temperatuuril 3000 K. On antud  $\Delta G_{400}^{\circ} = -395,73$  ja põlemissoojuse võrrand

$$\Delta H_T = -395,73 - 2,5 \cdot 10^{-3} T + 2,72 \cdot 10^{-6} T^2 - 9,2 \cdot 10^{-10} T^3 .$$

Vastus:  $10^7$ .

41. Määrata  $\Delta G_{1800}^{\circ}$  reaktsiooni korral



kui on antud

$$\Delta H_T = -127,03 + 1,29 \cdot 10^{-2} T - 2,10 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,4 \cdot 10^{-9} T^3 ,$$

$$K_p = 2,82 \text{ (temperatuuril } 1000 \text{ K) .}$$

Vastus: 124,9.

42. Kas on võimalik valmistada  $25^{\circ}\text{C}$  juures metanooli vesinikust ja süsinikoksiidist? Milline on reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtus, kui  $\Delta G_{\text{OH}_3\text{OH}(\text{v})}^{\circ} = -166,2$  ja  $\Delta G_{\text{CO}}^{\circ} = -137,3$  ning reaktsioon kulgeb võrrandi

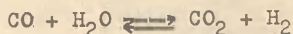


järgi.

Vastus:  $K_p = 1,14 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-3}$  .

43. Millises suunas kulgeb reaktsioon temperatuuril 600 K gaaside segus, kus  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ja  $\text{NH}_3$  osarõhud on vastavalt 0,3; 0,2 ja 0,1 M Pa.  $\text{NH}_3$  sünteesireaktsiooni tasakaalukonstant sellel temperatuuril  $\log K_p = -13,2 \text{ Pa}^{-2}$ .

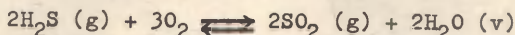
44. Termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabelites toodud andmete alusel leida  $\Delta G^{\circ}$  temperatuurist sõltuvuse võrrand reaktsiooni



korral ja arvutada temperatuur, mille juures standardtingimustes kulgeva reaktsiooni suund muutub vastupidiseks esialgsele.

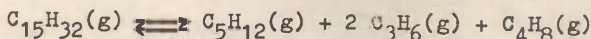
Vastus: 1100 K.

45. Reaktsiooni



korral on antud termodünaamilised suurused  $\Delta H_{298}^\circ = -1130,5 \text{ kJ}$ ,  $\Delta S_{298}^\circ = -388,3 \text{ J/K}$  ja  $\Delta C_p = 74,0 \text{ J/K}$ . Avaldada  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  ja  $\Delta S^\circ$  temperatuurilenevused.

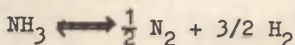
46. Arvutage n-pentadekaani krakkimisreaktsiooni



tasakaalule vastav temperatuur normaalarõhul.

Vastus: 554 K.

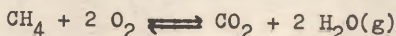
47. Määrake  $\Delta G^\circ = f(T)$  ammoniaagi lagunemisreaktsiooni jaoks gaasifaasis



ja  $\Delta G^\circ$  temperatuuril 600 K.

Vastus:  $-15,9 \text{ kJ/mol}$ .

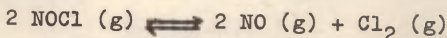
48. Kas on võimalik metaani täielik oksüdeerumine



normaalarõhul ja temperatuuril 600 K?

Vastus:  $\Delta G_{600}^\circ = -801,6 \text{ kJ/mol}$ .

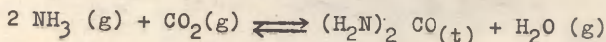
49. Reaktsiooni



tasakaal püstitub temperatuuril 500 K ja üldrõhul  $101325 \text{ N/m}^2$  (1 atm), kui NOCl osarõhk on  $64850 \text{ N/m}^2$  (lähteolekus koosnes süsteem vaid NOCl-st). Arvutage  $\Delta G_{500}^\circ$  ja määrake, millisel üldrõhul on kloori osarõhk  $50660 \text{ N/m}^2$ .

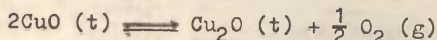
Vastus:  $17 \text{ kJ/mol}$ ;  $704,2 \text{ kN/m}^2$ .

50. Kas on võimalik karbamiidi süntees



temperatuuril 500 K?

51. Arvutada reaktsiooni



tasakaalukonstant  $K_p$  temperatuuril 1000 K ja hinnata temperatuuri, mille juures hapniku osarõhk  $\text{CuO}$  ja  $\text{Cu}_2\text{O}$  tasakaalu korral on 0,1 Pa. Lähteandmed on antud tabelis.

	$\frac{G_{1000}^{\circ} - H_{298}^{\circ}}{1000}$ (J/K.mol)	$H_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)
$\text{O}_2$	-220,8	0
$\text{Cu}_2\text{O}$	-131,7	-169,0
$\text{CuO}$	-67,3	-157,3

Vastus:  $K_p = 3,2$  ; 882 K .

52. Arvutada gaasilise  $\text{HCl}$  tekkereaktsiooni tasakaalukonstant temperatuuril 25 °C, teades, et taandatud termodünaamilise potentsiaali  $\Phi = \frac{1}{T} (G^{\circ} - H_0^{\circ})$  ja standardse entalpia absoluutsel nulltemperatuuril  $H_0^{\circ}$  väärtused on:

	$-\Phi_{298}$ (J/K.mol)	$H_0^{\circ}$ (kJ/mol)
$\text{H}_2$	102,3	0
$\text{Cl}_2$	192,4	0
$\text{HCl}$	156,5	-91,44

Vastus:  $1,3 \cdot 10^{33}$ .

53. Leida eteeni dehüdrogeenimisreaktsiooni tasakaalukonstant  $K_p$  temperatuuril 1000 K, teades taandatud termodünaamilise potentsiaali  $\Phi = \frac{1}{T} (G^{\circ} - H_0^{\circ})$  ja standardse entalpia absoluutsel nulltemperatuuril  $H_0^{\circ}$  väärtusi:

	$-\Phi_{1000^{\circ}}$ (J/K.mol)	$H_0^{\circ}$ (kJ/mol)
$\text{H}_2$	137,0	0
$\text{C}_2\text{H}_4$	239,7	60,8
$\text{C}_2\text{H}_2$	217,6	229,0

Tasakaalukonstandi kaudu leida  $H_2$  osarõhk tasakaalusegus üldrõhul 1 M Pa (10 atm).

Vastus:  $K_p = 200$  Pa; 14,1 k Pa.

## V p e a t ü k k

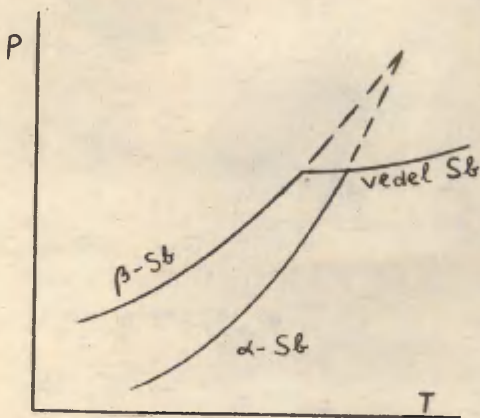
### F A A S I D E T A S A K A A L U D I A G R A M M I D

---

Faaside tasakaalu diagrammide mõistmiseks ja arvutuste teostamiseks vajalikud põhimõtted on toodud mitmesugustes õpikutes /4/, /16/, /17/.

#### Ülesanded.

1. Joonisel 1 on toodud antimoni faaside tasakaalu diagramm. Selgitada seda diagrammi. Millisel viisil oleks võimalik  $\alpha$ -Sb üle viia  $\beta$ -modifikatsiooniks?



Joon. 1.

2. Süsteemi  $\text{AgCl} + \text{NH}_3$  uurimisel selgus, et võivad esineda järgmised ühendid:

1)  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , 2)  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  ja 3)  $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$ .

Temperatuuril  $16,3^\circ\text{C}$  on aururõhk esimese ühendi kohal 93192, teise kohal 15465 ja kolmanda kohal 5600 Pa. Faaside reegli abil näidata, et püsival temperatuuril ühendite tasakaalu korral süsteemi aururõhk jääb konstantseks. Iseloomustada graafiliselt süsteemi aururõhu muutumist, kui  $\text{AgCl}$ -sse järkjärgult sisse viia  $\text{NH}_3$ .

3. Joonistada süsteemi  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  sulamisdiagramm. Eutektilise punkti koordinaadid:  $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 18\%$  ja  $t = -16^\circ\text{C}$ . Temperatuur, mille juures eralduvad erineva kontsentratsiooniga  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahuse jahutamisel esimesed  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -või jääkristallid, on antud tabelis:

$\text{NH}_4\text{Cl}$ kontsentratsioon (%)	0	5	10	15	20	23	25
Temperatuur ( $^\circ\text{C}$ )	0	-2	-6	-11	-10	+5	+15

Selgitada diagrammi faaside reegli põhjal. Joonistada temperatuuri muutumise kõver 5-, 15-, 18-, 25%-lise  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahuse külmumisel.

4. Anda vastus ülesandes nr. 3 joonistatud diagrammi põhjal järgmistele küsimustele:

1) kui palju  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sisaldub 100 g vees, kui esimesed jääkristallid ilmuvad lahuse jahutamisel  $-10^\circ\text{C}$ -ni,

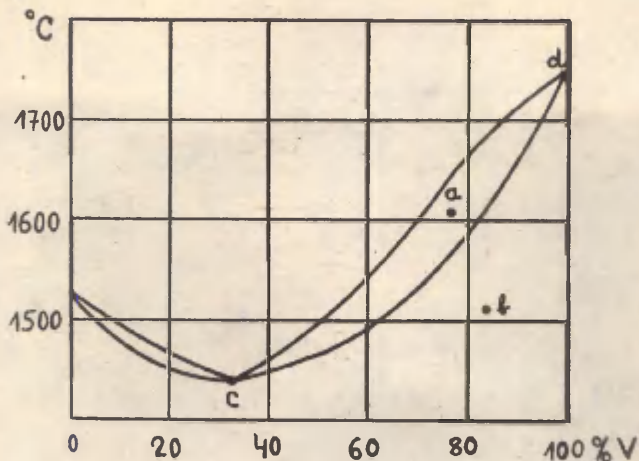
2) mis juhtub jäätükikesega, kui ta  $-5^\circ\text{C}$  juures viia 15%-lisse  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahusesse,

3) millise kontsentratsiooniga  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahused ei külmu temperatuurini  $-5^\circ\text{C}$ ,

4) milline on  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lahustuvus vees  $+5^\circ\text{C}$  juures (lahustuvus väljendada molaalsustes),

5) kui palju eutektilist segu saadakse 500 g 5%-lisest  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahusest?

5. Joonisel 2 on toodud süsteemi  $\text{Fe} - \text{V}$  sulamisdiagramm. Diagrammi põhjal vastata järgmistele küsimustele:



Joon. 2.

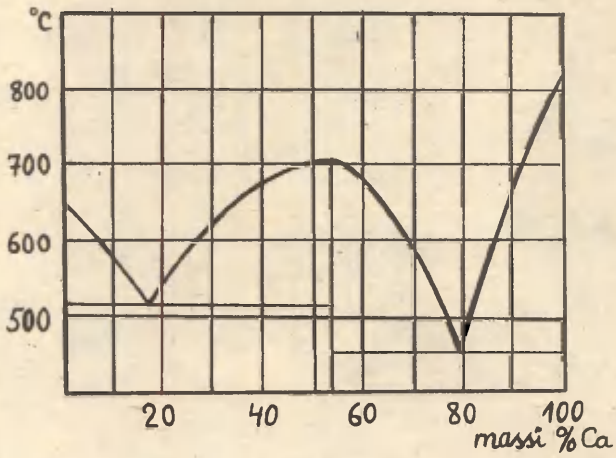
- 1) milline on süsteemi vabadusastmete arv punktides a, b, c ja d;
- 2) kuidas muutub tahke ja vedela lahuse koostis 60% sulami tahkumisel;
- 3) kui palju vanaadiumi läheb üle tahkesse faasi 1 kg 75%-lise sulami jahutamisel 1600 °C-ni;
- 4) millise hulga rauda võib sisaldada vedel lahus temperatuuril 1500 °C?

6. Joonisel 3 on toodud süsteemi Mg - Ca sulamisdiagramm. Diagrammi põhjal selgitada järgmised küsimused:

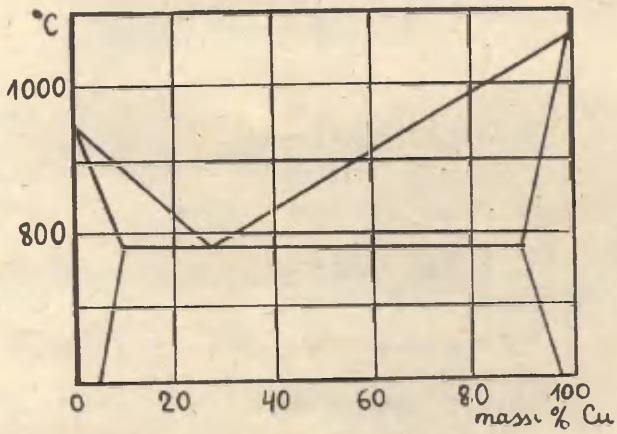
- 1) milline on keemilise ühendi lihtsaim valem,
- 2) millise koostisega sulamid hakkavad tahkuma 600 °C juures,
- 3) kui palju keemilist ühendit saadakse 200 g 40%-lise sulami tahkumisel?

7. Kasutades süsteemi Ag - Cu sulamisdiagrammi joonisel 4, anda vastus järgmistele küsimustele:

- 1) kui palju tahket lahust eraldub 100 g 70%-lise sulami jahutamisel 850 °C-ni,
- 2) milline on tekkinud tahkete lahuste koostis ja hulk, kui 100 g 40%-list sulamit jahutati 700 °C-ni?



Joon. 3.



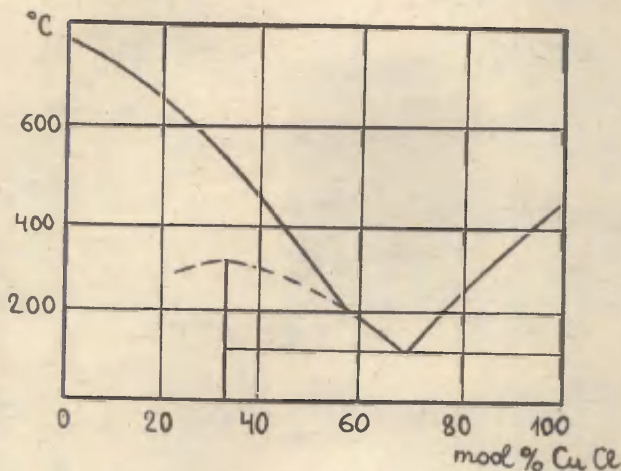
Joon. 4.

8. Joonisel 5 on esitatud süsteemi KCl - CuCl oleku-  
diagramm. Diagrammi alusel selgitada järgmised küsimused:

1) milline on varjatud maksimumile vastava keemilise  
ühendi koostis;

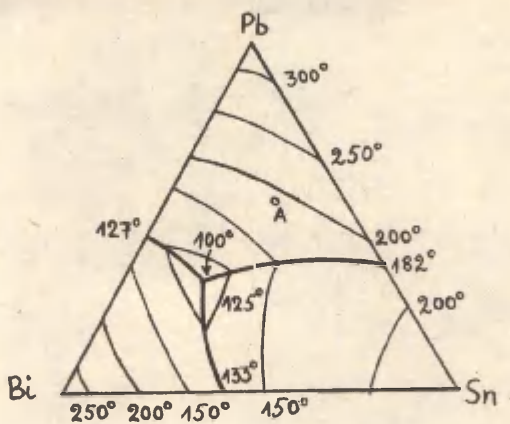
2) kuidas muutub süsteemi faaside tasakaal, kui soo-  
jendada tahket keemilist ühendit kuni 226 °C-ni ja üle sel-  
le;

3) millise faasilise koostisega on süsteem, mis on saa-  
dud 200 g sulami 20 % CuCl ja 80 % KCl soojendamisel 226 °C-  
ni?



Joon. 5.

9. Selgitada süsteemi Pb - Bi - Sn faaside tasakaalu  
diagrammi joonisel 6 toodud projektsioonpildi põhjal. Kui-  
das muutub punktis A homogeense vedela süsteemi faasiline  
koostis ja vabadusastmete arv sulami jahtumisel?



Joon. 6.

VI peatükk

**K E E M I L I S T E R E A K T S I O O N I D E**  
**K I N E E T I K A**

---

Keemilise reaktsiooni kiirus väljendab reageeriva aine või reaktsiooni produkti kontsentratsiooni muutumise kiirust ajas. Vastavalt massitoime seadusele on reaktsiooni kiirus võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega. Reaktsiooni kiiruse võrrandite järgi jaotatakse reaktsioone esimest, teist ja kolmandat järku omavateks.

Esimest järku reaktsioonile vastab kiiruse võrrand

$$v_1 = - \frac{dc}{dt} = k_1 c, \quad (\text{VI}, 1)$$

mille integreerimisel saame avaldise kiiruskonstandi jaoks:

$$k_1 = - \frac{1}{t} \ln \frac{a-x}{a}. \quad (\text{VI}, 2)$$

a - reageeriva aine algkontsentratsioon,  
 x - aine reageerinud osa (reaktsiooni produkti) kontsentratsioon ajamomendil t.

Teist järku reaktsiooni iseloomustavad võrrandid

$$v_2 = - \frac{dc_1}{dt} = - \frac{dc_2}{dt} = k_2 c_1 c_2 \quad (\text{VI,3})$$

ja

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)}. \quad (\text{VI,4})$$

Üldjuhul n-ndat järku reaktsiooni kineetiline võrrand reageerivate ainete ühesuguste algkontsentratsioonide korral esitatakse kujul

$$v = k_n \cdot c^n, \quad (\text{VI,5})$$

millest saadakse integraalne avaldis kujul

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left( \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right). \quad (\text{VI,6})$$

Ülaltoodud välendusviisid kehtivad ühes suunas püsival ruumalal kulgevate reaktsioonide korral. Pöörduvate reaktsioonide matemaatiline käsitlemine on keerulisem, siiski on real juhtudel otsese ja pöördreaktsiooni kiiruskonstantide k ja k' vahetu arvutamine võimalik.

Esimest järku pöörduva reaktsiooni korral avaldub reaktsiooniprodukti moodustumise kiirus:

$$v = - \frac{dc}{dt} = \frac{dc'}{dt} = kc - k'c', \quad (\text{VI,7})$$

millest pärast integreerimist leiame

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - (1 + \frac{k'}{k})x}. \quad (\text{VI,8})$$

Kiiruskonstantide arvutamiseks on vajalik veel teine võrrand, mille saame tasakaalukonstandi avaldisest

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} \quad (\text{VI,9})$$

Võrrandites tähistab a reageeriva aine algkontsentratsiooni, produkti algkontsentratsioon on null. x ja x<sub>∞</sub> mää-

ravad produkti kontsentratsioonid ajamomendil  $t$  ja tasakaaluolukorras.

Teist järku pöörduvatele reaktsioonidele vastavad võrrandid:

$$K = \frac{k}{k'} = \left( \frac{x_{\infty}}{a - x_{\infty}} \right)^2 ; \quad (\text{VI}, 10)$$

$$k - k' = \frac{1}{t (q - q')} \ln \frac{q (q' - x)}{q' (q - x)} , \quad (\text{VI}, 11)$$

kus

$$q = \frac{a (1 + \sqrt{K})}{1 - K} \quad \text{ja} \quad q' = \frac{a (1 - \sqrt{K})}{1 - K} .$$

Reaktsiooni järk ei vasta üldjuhul reaktsioonivõrrandi stöhhiomeetrilistele koefitsientidele. Reaktsiooni tegeliku järgu määramine toimub graafiliste või analüütiliste meetodite abil.

Temperatuuri mõju keemilise reaktsiooni kiirusele võib hinnata reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendi järgi:

$$\mathcal{J} = \frac{k_{t+10}}{k_t} .$$

Keemiliste reaktsioonide korral on  $\mathcal{J}$  tavaliselt vahemikus 2 - 4 (van't Hoffi reegel).

Täpsemalt annab kiiruskonstandi sõltuvust temperatuurist edasi Arrheniuse võrrand:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} , \quad (\text{VI}, 12)$$

millest võib tuletada erineva kujuga integraalavaldisi:

$$\log k = A - \frac{E}{2,3 \cdot RT} , \quad (\text{VI}, 13)$$

$$k = k_0 \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) , \quad (\text{VI}, 14)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3 R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} . \quad (\text{VI}, 15)$$

$E$  tähistab ülaltoodud võrrandites reaktsiooni aktiveerimisenergiat.

Arrheniuse võrrand leidis põhjenduse aktiivsete põrgete teoorias. Aktiivsete põrgete arvestamine näitab, et bi-

molekulaarse gaasreaktsiooni kiiruskonstant peaks avalduma kujul

$$k = 10^{-3} N_A d_{1,2}^2 \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} 8\pi RT \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \quad [1/\text{mol}\cdot\text{s}] \quad , \quad (\text{VI}, 16)$$

mis leidis katselise kinnituse nn. normaalsete reaktsiooni-de korral.

Parema teoreetilise lähenduse annab kaasaegne aktiivse vahekompleksi teooria, millest

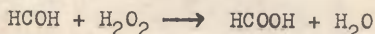
$$k = \frac{k_D \cdot T}{h} K^* = \frac{k_D \cdot T}{h} \exp \left( \frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \left( - \frac{\Delta H^*}{RT} \right) \quad , \quad (\text{VI}, 17)$$

kus  $K^*$  on aktiivse vahekompleksi moodustumise reaktsiooni tasakaalukonstant,  $\Delta S^*$  - aktiveerimise entroopia ja  $\Delta H^*$  - aktiveerimise entalpia.

## 1. REAKTSIOONI KIIRUS JA KIIRUSKONSTANT

### Näited.

#### 1. Reaktsioon



on teist järku. Segati võrdsed ruumalad 1 M HCOH ja 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reaktsiooni kulgemisel 2 tunni vältel temperatuuril 60 °C sai HCOOH kontsentratsioon võrdseks 0,215 M-ga. Arvutada reaktsiooni kiiruskonstant ja aeg, mille vältel reageerib 99 % lähteainetest.

L a h e n d u s .

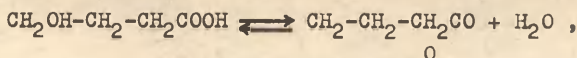
Kiiruskonstandi leiame võrrandist (VI,6), mis  $n = 2$  korral annab:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = \frac{0,215}{2 \cdot 0,5 (0,5 - 0,215)} = 0,7544 \quad .$$

99 % metanaali ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> läbireageerimiseks vajaliku aja arvutame samast võrrandist:

$$t = \frac{1}{k_2} \frac{0,99 a}{a(a - 0,99 a)} = \frac{0,495}{0,7544 \cdot 0,5 \cdot 0,005} = 262 \text{ tundi.}$$

2.  $\gamma$ -oksüvõihappe muutumine  $\gamma$ -võihappelaktooniks,



on vesikeskkonnas pöörduv monomolekulaarne reaktsioon. Katseks võeti 18,23 mooli oksüvõihapet. Mõõtmisel tehti kindlaks, et 50 minuti jooksul astus reaktsiooni 4,96 mooli hapet. Tasakaalu saabumisel oli läbi reageerinud 13,28 mooli hapet. Nende andmete põhjal leida otsese ja pöördreaktsiooni kiiruskonstandid ja tasakaalukonstant.

L a h e n d u s .

Arvutame tasakaalukonstandi:

$$\frac{1}{K} = \frac{a - x_{\infty}}{x_{\infty}} = \frac{18,23 - 13,28}{13,28} = 0,373 .$$

Kasutades võrrandit (VI,8), leiame kiiruskonstantide summa:

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - (1 + 1/K)x} = \frac{2,3}{50} \log \frac{18,23}{18,23 - 1,373 \cdot 4,96} = 0,0093 .$$

Seega,

$$k = \frac{0,0093}{1,373} = 0,0068 \text{ min}^{-1} ,$$

$$k' = 0,0025 \text{ min}^{-1} .$$

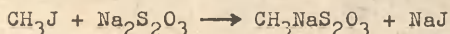
### Ülesanded.

1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lagunemisreaktsiooni vesilahuses kontaktis platinaga kirjeldab esimest järku reaktsiooni võrrand. Määrata kiiruskonstandi keskmine väärtus järgmiste andmete alusel:

t (min)	0	11,5	27,1	42,5
$\text{H}_2\text{O}_2$ hulk lahuses	23,89	19,30	14,50	10,95

Vastus:  $1,85 \cdot 10^{-2}$  .

2. Arvutada reaktsiooni



kiiruskonstant. Reaktsiooni kiirust jälgiti  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kontsentratsiooni muutumise järgi, mis määrati reaktsioonikesk-

konnast võetud  $10\text{-cm}^3$  proovide tiitrimisel  $0,01\text{ M}$  joodilahusega. Erinevate proovide tiitrimisel kulunud  $\text{J}_2$ -lahuse hulgad on toodud tabelis.

t (min)	0	4,57	10	20	35	55	$\infty$
v ( $\text{cm}^3$ )	35,35	30,5	27,0	23,2	20,3	18,6	17,1

Vastus: 1,97.

3.  $\text{N}_2\text{O}_5$  lagunemisreaktsioon on esimest järku. Reaktsiooni kiiruskonstant on  $0,002\text{ min}^{-1}$ . Milline hulk  $\text{N}_2\text{O}_5$  laguneb 2 tunni jooksul?

Vastus: 21,35 %.

4. Estri seebistamisreaktsioonil  $\text{NaOH}$ -ga on kiiruskonstant  $5,4\text{ min}^{-1} \cdot (\text{mol/l})^{-1}$ . Kui palju estrit seebistub 10 min jooksul, kui ainete lähtekontsentratsioonid on  $0,02\text{ M}$ .

Vastus: 52 %.

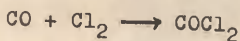
5. Radioaktiivse lämmastiku isotoobi poolestusaeg on 9,93 min. Milline osa isotoobist laguneb 1 tunni jooksul?

Vastus: 98,5 %.

6. Polooniumi isotoobi aktiivsus väheneb 6,85 % 14 päeva jooksul. Määrata lagunemisreaktsiooni kiiruskonstant, poolestusaeg ja 90 % aine lagunemiseks vajalik aeg.

Vastus: 0,00507; 139 päeva; 454 päeva.

7. Teist järku gaasreaktsiooni



kinetika uurimisel määrati  $\text{Cl}_2$  kontsentratsioonid erinevatel ajamomentidel:

t (min)	0	12	24	42
$c_{\text{Cl}_2}$ (mol/l)	0,01873	0,01794	0,01734	0,01644

Arvutada kiiruskonstant ja fosgeeni kontsentratsioon 2 tunni möödumisel reaktsiooni algusest. Võtta arvesse, et  $\text{CO}$  ja  $\text{Cl}_2$  algkontsentratsioonid on võrdsed ning reaktsioonil süsteemi ruumala ei muutu.

Vastus: 0,181; 0,00543.

8. Ammooniumtsüanaadilahuse soojendamisel tekib pöörduvas esimest järku reaktsioonis karbamiid:



Leida reaktsiooni kiiruskonstandid, kui on antud erinevatel ajamomentidel reageerinud lähteaine hulgad  $x$  (%)

t (min)	0	19	38	60	$\infty$
x	2,0	6,9	10,4	13,5	21,2

Vastus:  $k = 0,0033$ ;  $k = 0,012$ .

9. Temperatuuril 60 °C laguneb aine 10 minuti jooksul 75,2 % ulatuses. Arvutada esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant.

Vastus:  $k = 0,140$ .

10. Reaktsiooni



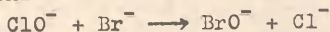
kineetikat uuriti nitrobenzeneeni keskkonnas. Aja  $t$  jooksul reageerinud trietüülamiini hulgad on näidatud tabelis.

t, s	1200	1800	2400	3600
x, mol/l	0,00876	0,01066	0,01208	0,01392

Lähteainete algkontsentratsioonid olid 0,0198 mol/l. Tõestada, et reaktsioon on teist järku ja arvutada kiiruskonstant.

Vastus:  $k = 0,0329$ .

11. Reaktsiooni



kineetika uurimiseks määrati reaktsiooni algusest aja  $t$  möödumisel võetud proovides  $\text{BrO}^-$  kontsentratsioon  $c$ . Andmed on toodud tabelis.

t (min)	0	3,65	7,65	15,05	26,00
$c \cdot 10^3$ , mol/l	0	0,560	0,953	1,420	1,800

Reaktsiooni alguses ( $t = 0$ ) olid  $\text{NaClO}$  ja  $\text{KBr}$  kontsentratsioonid reaktsiooninõus vastavalt  $0,00323$  ja  $0,00251$  M. Määrata reaktsiooni järk ning arvutada kiiruskonstant.

Vastus: teine järk,  $k = 23,62$ .

## 12. Reaktsiooni



kineetika uurimisel saadi järgmine kiiruskonstandi  $k$  sõltuvus lahuse ioontugevusest I:

I	2,34	5,61	8,10	11,22	16,90
(5 + log k)	1,7640	1,7130	1,6800	1,6467	1,5990

Arvutada reaktsiooni kiiruskonstant nulliga võrdsel ioontugevusel.

Vastus:  $k_0 = 7,21 \cdot 10^{-4}$ .

## 2. REAKTSIOONI JÄRGU MÄÄRAMINE

### Näited.

3.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lagunemisreaktsiooni kineetika uurimisel määrati järelejäänud  $\text{H}_2\text{O}_2$  kontsentratsioon  $\text{KMnO}_4$ -lahusega tiitrimisel. Katse näitas, et 0, 10 ja 20 min möödumisel reaktsiooni algusest kulus proovi tiitrimiseks vastavalt 22,8; 13,8 ja 8,25  $\text{cm}^3$   $\text{KMnO}_4$ -lahust. Määrata reaktsiooni järk.

L a h e n d u s .

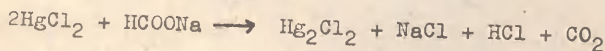
Arvutame kiiruskonstandi võrrandist (VI,2):

$$k = \frac{1}{10} 2,3 \log \frac{22,8}{13,8} = 0,0502 ,$$

$$k = \frac{1}{20} 2,3 \log \frac{22,8}{8,25} = 0,0507 .$$

Kuna kiiruskonstantide väärtused langevad praktiliselt kokku, siis on tõestatud vaadeldava reaktsiooni esimene järk.

### 4. Määrata reaktsiooni



järk van't Hoffi meetodil. Reaktsiooni kineetika uurimine andis järgmised tulemused:

1) ühesuguse  $\text{HCOONa}$  algkontsentratsiooni korral langes  $\text{HgCl}_2$  kontsentratsioon 3 tunni vältel ühel katsel 0,1034-lt 0,0679-ni ja teisel katsel 0,0503-lt 0,0326-ni;

2) ühesuguse  $\text{HgCl}_2$  algkontsentratsiooni korral langes  $\text{HCOONa}$  kontsentratsioon 1 tunni vältel 1,0227-lt 0,957-ni ja 2,2 tunni vältel 0,379-lt 0,3279-ni.

L a h e n d u s .

1. Määrame järgu  $\text{HgCl}_2$  suhtes:

$$n_1 = \frac{\log v_1 - \log v_1'}{\log c_1 - \log c_1'} = \frac{\log \frac{0,0355}{3} - \log \frac{0,0177}{3}}{\log 0,1034 - \log 0,503}$$

millest

$$n_1 = 0,966 \approx 1 .$$

2. Määrame järgu  $\text{HCOONa}$  suhtes:

$$n_2 = \frac{\log v_2 - \log v_2'}{\log c_2 - \log c_2'} = \frac{\log \frac{0,0648}{1} - \log \frac{0,0511}{2,2}}{\log 1,0227 - \log 0,379}$$

millest

$$n_2 = 1,034 \approx 1 .$$

Seega on antud juhul tegemist teist järku reaktsiooniga.

### Ülesanded.

13. Metüülatsetaadi seebistamisel leelisega täheldati järgmist  $\text{NaOH}$  kontsentratsiooni vähenemist lahuses:

t (min)	3	5	7	10	15	25
$C_{\text{NaOH}}$	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Reageerivate ainete algkontsentratsioonid olid võrdsed: 0,01 mol/l. Määrata graafiliselt reaktsiooni järk ja kiiruskonstant.

Vastus: teine järk; 11,7.

14. Määrata reaktsiooni



järk, kui CO partsiaalrõhk langes püsival temperatuuril 30 minuti vältel pärast reaktsiooni algust ühes katses 104900-lt 92400 paskalini ja teises katses 71370-lt 62410 paskalini.

Vastus: esimene järk.

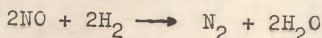
15. Broomi reageerimisel etüülalkoholiga saadi järgmised andmed broomi kontsentratsiooni muutumise kohta:

t (min)	0	4
$c_1$	0,00814	0,00610
$c_2$	0,00424	0,00314

Määrata reaktsiooni järk broomi suhtes.

Vastus: esimene järk.

16. Reaktsiooni



kineetika uurimisel leiti, et ekvivalentsetes hulkades võetud NO ja H<sub>2</sub> segu rõhk väheneb 2 korda a) 102 sekundi jooksul, kui algrõhk on 45400 Pa ja b) 140 sekundi jooksul, kui algrõhk on 34400 Pa. Määrata reaktsiooni järk.

Vastus: teine järk.

17. Reaktsioon kulgeb ekvivalentsete hulcade CO ja Cl<sub>2</sub> vahel fosgeeni moodustumisega. Määrata reaktsiooni järk rõhu vähenemise järgi süsteemis reaktsiooni kulgemisel.

t (min)	0	5	10	15	21
p (kPa)	96,5	90,0	82,9	77,9	73,5

Vastus: teine järk.

### 3. REAKTSIOONI KIIRUSE SÕLTUVUS TEMPERatuurIST. AKTIVEERIMISENERGIA

#### Näited.

5. Leida sahharoosi inversioonireaktsiooni aktiveerimisenergia, kui on teada, et reaktsiooni kiiruskonstandid temperatuuridel 25, 40 ja 50 °C on vastavalt 9,67; 73,4 ja 268.

L a h e n d u s .

Arrheniuse võrrandist (VI,15)

$$E = 2,3 R \log \frac{k_2}{k_1} \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} .$$

Asendades

$$E_1 = 19,12 \log \frac{73,4}{9,67} \frac{298,2 \cdot 313,2}{15} = 104800 \text{ J/mol.}$$

$$E_2 = 19,12 \log \frac{268}{73,4} \frac{313,2 \cdot 323,2}{10} = 108900 \text{ J/mol.}$$

Seega keskmiselt on aktiveerimisenergia 106,9 kJ/mol.

6. Määrata aktiivsete põrgete teooriast reaktsiooni



kiiruskonstant temperatuuril 208,2 °C. Aktiveerimisenergia on 110,88 kJ/mol.

L a h e n d u s .

Kiiruskonstandi arvutame aktiivsete põrgete teooria võrrandist (VI,16). Viies viimasesse sisse arvilised väärtused  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$  ja põrkuvate molekulide raadiuste summa  $d_{1,2} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , saame avaldise

$$k = 2,7 \cdot 10^{10} \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) ,$$

millest

$$\begin{aligned} \log k &= \log (2,7 \cdot 10^{10}) + 0,5 \log \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} + \\ &+ 0,5 \log T - \frac{E}{2,3 RT} = 10 + \log 2,7 + 0,5 \log \frac{41 + 64}{41 \cdot 64} + \\ &+ 0,5 \log 481,4 - \frac{110880}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 481,4} \end{aligned}$$

ja

$$\log k = 0,98 ,$$

$$k = 9,5 .$$

### Ülesanded.

18. Kuidas muutub reaktsiooni kiirus temperatuuri tõusmisel 25 °C kuni 100 °C-ni, kui reaktsiooni aktiveerimisenergia on 37,66 kJ?

Vastus: 20 korda.

19. Leida aktiveerimisenergia, kui reaktsiooni kiirus kahekordistub temperatuuriintervallis 22 ° - 32 °C.

Vastus: 51,9 kJ/mol.

20. 0,01 M etüülatsetaadi lahuse seebistamisel 0,002 M NaOH-lahusega temperatuuril 20 °C reageerisid ained 10 % ulatuses 23 minuti jooksul. Kuidas muutub see aeg

a) reageerivate ainete alkongtsentratsioonide 10-kordsel vähendamisel,

b) temperatuuri tõstmisel 15 ° võrra (reaktsiooni temperatuurikoefitsient on võrdne kahega)?

Vastus: 230 min, 8,1 min.

21. 10 °C juures kulub 50 % lahuses oleva etüülatsetaadi seebistamiseks leeliselega 16,8 min. Kui palju aega kulub 50 % estri seebistamiseks samades kontsentratsioonitingimustes 25 °C juures? Reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsient on 2.

Vastus: 5,6 min.

22. Leida graafiliselt aktiveerimisenergia, kui on antud kiiruskonstandid erinevatel temperatuuridel:

t, °C	20	40	60
k · 10 <sup>3</sup>	9,6	18,16	39,96

Vastus: 25,5 kJ/mol.

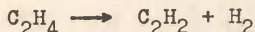
23. Eksperimentaalselt määrati metaani ja veeauru reageerimise kiiruskonstant erinevatel temperatuuridel.

t, °C	700	800	948	1050
k	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Arvutada reaktsiooni aktiveerimisenergia.

Vastus: 272 kJ/mol.

24. Reaktsiooni



poolestusaeg on 10 tundi temperatuuril 800 °C. Arvutada reaktsiooni aktiveerimisenergia.

25. Määrata aktiivsete põrgete teooriast reaktsiooni  $2\text{HJ} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$  kiiruskonstant temperatuuril 600 °C. Aktiveerimisenergia on 184 kJ/mol ja  $d_{\text{HJ}} = 3,5 \cdot 10^{-8}$  cm.

26. Arvutada eteeni dimerisatsioonireaktsiooni



kiiruskonstant temperatuuril 400 °C, kui buteeni korral

$$\Delta H^{\ddagger} = 137 \text{ ja } \Delta S^{\ddagger} = -0,146 .$$

Vastus:  $7 \cdot 10^{-3}$  tundi<sup>-1</sup> .

27. Reaktsiooni  $2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  kiiruskonstant on temperatuuridel 1525 K ja 1620 K vastavalt 0,0030 ja 0,0108. Kasutades absoluutsete kiiruste teooria võrrandeid, arvutada:

- $\Delta H^{\ddagger}$  ja  $\Delta S^{\ddagger}$  temperatuuril 1572 K ,
- otsese ja pöördreaktsiooni  $\Delta H^{\ddagger}$  ja  $\Delta S^{\ddagger}$  väärtused temperatuuril 2500 K,
- otsese ja pöördreaktsiooni kiiruskonstandid temperatuuril 2500 K.

Ülesande lahendamisel arvestada, et  $\Delta C_p^{\ddagger} = 4,18 \cdot 10^{-3}$ ;

$$\Delta H_{2500}^0 = -181,3 \text{ ja } \Delta S_{2500}^0 = -25,1 \cdot 10^{-3} .$$

Vastus: a)  $\Delta H^{\ddagger} = 279$  ;  $\Delta S^{\ddagger} = -0,084$ ;

b)  $\Delta H^{\ddagger} = 275$  ja 456,5;

$\Delta S^{\ddagger} = -0,087$  ja -0,061;

c)  $k = 15,3$ ;  $k = 0,052$ .

VII p e a t ü k k  
E L E K T R O L Ü Ü D I D

---

Füüsikalise-keemiliste omaduste poolest jaotatakse elektrolüüte kahte rühma - nõrkadeks ja tugevateks.

Dissotsiatsiooni suhteliselt väike ulatus ja ionide omavahelise toime praktiline puudumine võimaldavad nõrkade elektrolüütide lahjendatud lahuste elektrijuhtivusest otseselt leida dissotsiatsiooniastme ja dissotsiatsioonikonstandi:

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) = \alpha \lambda_0 . \quad (\text{VII},1)$$

ja

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda)} . \quad (\text{VII},2)$$

Arvestades täielikku dissotsiatsiooni ja intensiivset ionidevahelist vastastikust toimet, võib oletada tugevate elektrolüütide isegi väga lahjade lahuste omaduste märgatavat kõrvalekaldumist ideaalsetest. See asjaolu teeb hädavajalikuks aktiivsuste kasutamise tugevate elektrolüütide termodünaamiliste omaduste uurimisel ja muudab põhimõtteliselt ka kineetiliste omaduste (ioonide liikumise, elektrijuhtivuse jt.) käsitlust.

Võrrandi (VII,1) asemel kirjutame tugevate elektrolüütide korral:

$$\lambda = f_e (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) = f_e \lambda_0 , \quad (\text{VII},3)$$

kus elektrijuhtivuse koefitsient  $f_e$  arvestab ionide liikuvuste muutumist üleminekul lõpmatult lahjenduselt antud kontsentratsioonile.

Mooljuhtivuse sõltuvust kontsentratsioonist väljendab tugevate elektrolüütide korral Kohlrauschi empiiriline avaldis

$$\lambda = \lambda_0 - a \sqrt{c} , \quad (\text{VII},4)$$

millele vastava teoreetiliselt põhjendatud võrrandi andis Onsager kujul

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B \lambda_0) \sqrt{c}, \quad (\text{VII},5)$$

kus A ja B on elektrolüüdi valentaitüübist, lahusti omadustest ja katsetemperatuurist sõltuvad koefitsiendid.

Tugevate elektrolüütide omadused sõltuvad eeskätt elektrolüüdi keskmisest aktiivsusest  $a_{\pm}$ , mille seos üksikute ioonide aktiivsustega selgub alljärgnevatest võrranditest. Elektrolüüt dissotsieerub:



millele vastavalt aktiivsus

$$a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (\text{VII},7)$$

ja aktiivsuskoeffitsient

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \quad (\text{VII},8)$$

ning nende omavaheline seos

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \quad (\text{VII},9)$$

Elektrolüüdil laengutüübiga (1,1)

$$a_+ = \nu_+ m \quad \text{ja} \quad a_- = \nu_- m. \quad (\text{VII},10)$$

Lahuse väga tugeval lahjendamisel  $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$  ja

$$a_{\pm} = a_+ = a_- = m. \quad (\text{VII},11)$$

Üldiselt määrab antud iooni aktiivsuskoeffitsiendi kõikide lahuse ioonide üldkontsentratsioon ja laeng. Lahjendatud lahuste korral kasutatakse laialdaselt nn. ioontugevuse reeglit, mille järgi antud elektrolüüdi või iooniliigi aktiivsuskoeffitsient on ligikaudu ühesugune kõikides ühesuguse ioontugevusega lahustes. Seega

$$\gamma_{\pm} = f(I), \quad (\text{VII},12)$$

kus ioontugevus defineeritakse avaldisega

$$I = \frac{1}{2} \sum_1 m_i z_i^2. \quad (\text{VII},13)$$

Ioontugevuse reegli järgi avaldavad aktiivsuskoeffitsiendile mõju nii antud elektrolüüdi kui ka kõikide teiste lahuses olevate elektrolüütide ioonide kontsentratsioonid, kuid

kindla laengutüübi korral ei ole tähtis elektrolüütide iseloom lahuses. Sellest lähtudes on ülesannete lahendamisel kasutusel tabelid, mis võimaldavad ligikaudselt leida ioonide aktiivsuskoeffitsiente ioontugevuse erinevate väärtuste korral. Ioontugevuse reegel on õige ainult lahjade lahuste korral ( $m < 0,01 - 0,03$  või väiksema täpsusega  $m < 0,1 - 0,2$  korral).

Tugevate elektrolüütide teooria võimaldab leida aktiivsuskoeffitsientide üldised arvutusvalemid. Nendest kõige lihtsamad on Debye-Hückeli võrrandid

$$-\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{I} \quad (\text{VII, 14})$$

ja

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (\text{VII, 15})$$

milles  $a$  on ioonide keskmine efektiivne diameeter (tavalistel ioonidel  $a = 2 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$  cm).  $A$  ja  $B$  on lahustist ja temperatuurist sõltuvad koeffitsiendid (vesilahuste korral  $A = 0,5085$  ja  $B = 0,3281 \cdot 10^8$ , kui  $t = 25$  °C).

Kasutades aktiivsusi võib ka tugevatele elektrolüütidele rakendada massitoimeseadust. Tasakaalu (VII,6) korral avaldatakse dissotsiatsiooni konstant

$$K = \frac{a_{\pm}}{a_x} \quad (\text{VII, 16})$$

ehk teisendades vastavalt (VII,9)-le:

$$K = K_c \cdot \gamma_{\pm}^{\nu} \quad (\text{VII, 17})$$

kus  $K_c$  on klassikaline kontsentratsioonide kaudu avaldatud dissotsiatsiooni konstant.

Massitoimeseaduse rakendamine ioonide tasakaalule lahuses ja lahusega kontaktis olevas raskesti lahustuvas soolas annab soola lahustuvuskorrutise avaldise:

$$K_1 = a_+^{\nu+} \cdot a_-^{\nu-} \quad (\text{VII, 18})$$

millest teisendamisel saadakse

$$K_1 = K_1' \cdot \gamma_{\pm}^{\nu} \quad (\text{VII, 19})$$

kus  $K_1$  on klassikaline lahustuvuskorrutis.

## 1. ELEKTROLÜÜTIDE ELEKTRIJUHTIVUS

### Näited.

1.  $BaC_2O_4$  küllastatud vesilahuse erijuhtivus ja lahustiks võetud vee erijuhtivus on temperatuuril  $16,3^\circ C$  vastavalt  $\kappa_1 = 6,77 \cdot 10^{-3}$  ja  $\kappa_2 = 1,20 \cdot 10^{-4} S \cdot m^{-1}$ . Soola mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel on  $2,18 \cdot 10^{-2} S \cdot m^2$ . Arvutada soola lahustuvuskorrutis.

L a h e n d u s .

Küllastatud lahuse kontsentratsiooni moolides liitri kohta leiame võrrandist

$$c = \frac{\kappa}{\lambda \cdot 1000} = \frac{6,77 \cdot 10^{-3} - 1,20 \cdot 10^{-4}}{2,18 \cdot 10^{-2} \cdot 1000} = 3,05 \cdot 10^{-4}.$$

Arvutame lahustuvuskorrutise:

$$K_1 = [Ba^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}] = c^2 = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

2. Vees lahustudes etüülamiin hüdrolüüsib, moodustades etüülammooniumhüdrosiidi ( $C_2H_5NH_3OH$ ). Temperatuuril  $25^\circ C$  on lahuse mooljuhtivus  $\lambda_0 = 2,326 \cdot 10^{-2} S \cdot m^2$ . Erijuhtivus lahjendusel  $\varphi = 16 l/mol$  on  $1,312 \cdot 10^{-1} S \cdot m^{-1}$ . Määrata dissotsiatsiooniaste,  $OH^-$ -ioonide kontsentratsioon ja dissotsiatsiooni konstant.

L a h e n d u s .

Leiame mooljuhtivuse:

$$\lambda = \kappa \cdot \varphi \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \cdot 1,312 \cdot 10^{-1} \cdot 16 = 2,1 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2.$$

ja selle kaudu dissotsiatsiooniastme:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{2,1 \cdot 10^{-3}}{2,326 \cdot 10^{-2}} = 0,0903.$$

Dissotsiatsiooniastme kaudu saab arvutada ionide kontsentratsiooni:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c = 0,0903 \frac{1}{16} = 0,00564 \text{ M}$$

ja dissotsiatsioonikonstanti:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = \frac{0,0902^2}{(1-0,0902) \frac{1}{16}} = 5,58 \cdot 10^{-4}.$$

3. KBr-lahuse mooljuhtivuse väärtused erinevatel kontsentratsioonidel on antud tabelis.

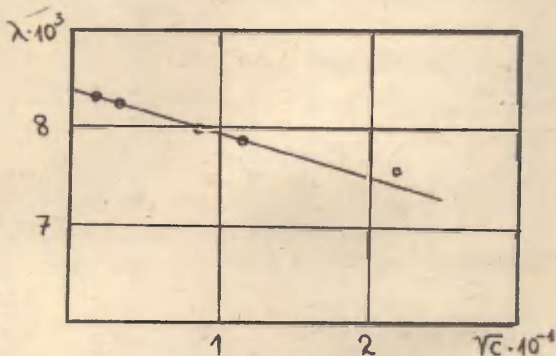
c	0,00025	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05
$\lambda \cdot 10^4 (\text{S} \cdot \text{m}^2)$	82,57	82,26	81,87	80,20	79,06	57,25

Määrata elektrolüüdi  $\lambda_0$  väärtus. Selgitada, kuidas kirjeldab Kohlrauschi võrrand mõõtmistulemusi.

L a h e n d u s .

1. Graafiline lahendus.

Kanname mõõtmistulemused graafikule  $\lambda - \sqrt{c}$  (vt. joonis 7). Ekstrapoleerimisel kontsentratsioonile 0 määrame  $\lambda_0 = 8,34 \cdot 10^{-3}$ . Graafikult on näha, et Kohlrauschi võrrand kehtib kontsentratsioonidel 0,01.



Joon. 7.

2. Analüütiline lahendus.

Asendame katseandmed Kohlrauschi võrrandisse:

$$\lambda = \lambda_0 - A \sqrt{c},$$

$$8,257 \cdot 10^{-3} = \lambda_0 - A (2,5 \cdot 10^{-4})^{1/2},$$

$$8,226 \cdot 10^{-3} = \lambda_0 - A (5 \cdot 10^{-4})^{1/2}.$$

Lahendades võrrandisüsteemi, saame võrrandi konstantide väärtused:

$$A = 4,74 \cdot 10^{-3} \text{ ja } \lambda_0 = 8,332 \cdot 10^{-3}.$$

### Ülesanded.

1. Elektrijuhtivuse mõõtmise nõus on kaks paralleelset elektroodi pindaladega  $1,25 \text{ cm}^2$  ja omavahelise kaugusega  $10,5 \text{ cm}$ . Kui elektroodidele rakendada pinge  $0,5 \text{ V}$ , siis läbib elektrolüüdilahusega täidetud anumast vool  $0,25 \text{ mA}$ . Arvutada elektroodide konstant ja elektrolüüdi erijuhtivus.

$$\text{Vastus: } 840 \text{ m}^{-1}; 0,42 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

2. Arvutada  $0,01 \text{ M KCl}$ -lahusega täidetud elektrijuhtivuse mõõtmise nõu takistus, kui lahuse mooljuhtivus on temperatuuril  $25^\circ\text{C}$   $1,413 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ . Elektroodide konstant on  $248,5 \text{ m}^{-1}$ .

$$\text{Vastus: } 1760 \Omega.$$

3. 70%-lise  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahuse tihedus on  $1,6146 \text{ g/cm}^3$  ja erijuhtivus  $21,57 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Leida lahuse mooljuhtivus.

$$\text{Vastus: } 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2.$$

4. Määrati  $10^{-5} \text{ M KCl}$ -,  $\text{NaNO}_3$ - ja  $\text{NaCl}$ -lahuste juhtivused temperatuuril  $18^\circ\text{C}$ , kusjuures heli miinimumile telefonis vastasid liugkontaktide asendid reohõrdil  $26,42$ ,  $22,53$  ja  $23,14$ . Võrdlusõla takistus kõikidel juhtudel on võetud  $1000 \Omega$ . Leida  $\text{KNO}_3$ -lahuse mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel, kui elektrijuhtivuse mõõtmise elektroodide konstant oli  $3,62 \text{ m}^{-1}$ .

$$\text{Vastus: } 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2.$$

5. Elektrijuhtivuse mõõtmise nõu takistus  $0,01 \text{ M KCl}$ -lahusega täidetult on  $2573 \Omega$ . Samal nõul täidetult  $0,2 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ -lahusega on takistus  $5085 \Omega$ .  $0,01 \text{ M KCl}$ -lahuse erijuhtivus katsetemperatuuril ( $25^\circ\text{C}$ ) on  $1,412 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Arvutada  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -lahuse dissotsiatsioonikonstant.

$$\text{Vastus: } 1,7 \cdot 10^{-5}.$$

6.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  dissotsiatsioonikonstant on  $1,4 \cdot 10^{-3}$ . Happe mooljuhtivus lahjendusel 256 l/mol on  $1,748 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ . Leida happe mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel.

Vastus:  $3,922 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ .

7. Leida bensüülamiini mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel, kui dissotsiatsioonikonstant temperatuuril  $25^\circ\text{C}$  on  $2,35 \cdot 10^{-5}$  ja mooljuhtivus lahjendusel 64 l/mol on  $8,3 \cdot 10^{-4}$ .

Vastus:  $2,18 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ .

8. Puhta vee elektrijuhtivus temperatuuril  $10^\circ\text{C}$  on  $\kappa = 4,41 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  ja temperatuuril  $26^\circ\text{C}$   $\kappa = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Määrata, kuidas muutub vee ionkorruutise väärtus selles temperatuuride vahemikus, kui  $\text{H}^+$  ja  $\text{OH}^-$  liikuvad temperatuuril  $18^\circ\text{C}$  on vastavalt  $3,85 \cdot 10^{-2}$  ja  $1,74 \cdot 10^{-2}$  ning liikuvuste temperatuurikoefitsiendid on vastavalt 1,0154 ja 1,018.

9. 5%-lise  $\text{CaCl}_2$ -vesilahuse erijuhtivus on  $6,43 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Ioonide liikuvused on  $\text{Ca}^{++}$   $1,02 \cdot 10^{-2}$  ja  $\text{Cl}^-$   $6,55 \cdot 10^{-3}$ . Arvutada lahuse keemis- ning külmumistemperatuur.

Vastus:  $100,4^\circ\text{C}$  ja  $-1,443^\circ\text{C}$ .

10. Küllastatud  $\text{AgCl}$ -lahusega täidetud juhtivusnõu takistus  $25^\circ\text{C}$  juures on  $67953 \Omega$ . Lahustina kasutatud puhta vee korral on sama nõu takistus  $212180 \Omega$ . Võttes elektroodide konstandi võrdseks  $18 \text{ m}^{-1}$ -ga, arvutada  $\text{AgCl}$  lahustuvus  $25^\circ\text{C}$  juures.

Vastus:  $c = 1,3 \cdot 10^{-5}$ .

11.  $\text{Ba}^{++}$  liikuvus lõpmatul lahjendusel on  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ . Kui pika tee läbib nimetatud ioon 1 t. jooksul elektrivälja tugevusel  $1200 \text{ V/m}$  ja temperatuuril  $18^\circ\text{C}$ ?

Vastus: 2,05 cm.

12.  $\text{NaCl}$ -lahuse erijuhtivuse väärtused  $18^\circ\text{C}$  juures on toodud tabelis. Määrata Kohlrauschi võrrandi konstandid.

c	0,0005	0,0010	0,0020	0,0050
$\kappa, \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$	$5,36 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$5,19 \cdot 10^{-2}$

Vastus:  $\lambda = 1,085 \cdot 10^{-2} - 5,822 \cdot 10^{-3} \sqrt{c}$ .

13. Arvutada  $BaCl_2$  mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel Kohlrauschi võrrandi abil, kui kontsentratsioonidel 0,0005 ja 0,001 on mooljuhtivused vastavalt  $1,35 \cdot 10^{-2}$  ja  $1,34 \cdot 10^{-2}$ . Võrrelda eksperimentaalse suurusega  $\lambda_0 = 1,4 \cdot 10^{-2} S \cdot m^2$ .  
Vastus:  $1,404 \cdot 10^{-2} S \cdot m^2$ .

## 2. IOONIDE ÜLEKANDEARVUD

### Näited.

4. Lahus sisaldab 14,055 g  $AgNO_3$  1000 g vees. Lahuse elektrolüüsil hõbeelektroodidega eraldus katoodil 0,102 g hõbedat. Anoodvedeliku analüüs näitas, et ta sisaldas 0,4109 g Ag 40 g vee kohta. Arvutada  $Ag^+$  ja  $NO_3^-$  ülekandearvud.

L a h e n d u s .

Enne elektrolüüsi oli anolüüdis

$$\frac{14,055 \cdot 40 \cdot 107,9}{1000 \cdot 169,9} = 0,3571 \text{ g Ag} .$$

Pärast elektrolüüsi oli anolüüdis 0,4109 g Ag, seejuures lahustus anoodselt 0,102 g Ag.

Nendest andmetest koostame avaldise Ag kontsentratsiooni muutuse arvutamiseks anoodiruumis elektrivoolu läbi juhtimisel:

$$\Delta c_a = 0,3571 + 0,1020 - 0,4109 = 0,0482 .$$

Ulekandearvu definitsioonist

$$t_+ = \frac{\Delta c_a}{\Delta c_a + \Delta c_k} = \frac{0,0482}{0,1020} = 0,473$$

ja

$$t_- = 1 - t_+ = 0,527 .$$

5. Määrata  $NH_4^+$  ülekandearv lahjendatud  $NH_4Cl$ -lahuses, kui  $NH_4Cl$ -lahuse mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel on  $1,295 \cdot 10^{-2}$  ja  $Cl^-$ -iooni liikuvus on  $6,55 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2$ .

L a h e n d u s .

Kasutame seost

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} ,$$

mille lahjendatud lahuse korral võime asendada avaldisega

$$t_+ = \frac{\lambda_0 - \lambda_-}{\lambda_0} = \frac{1,295 \cdot 10^{-2} - 6,55 \cdot 10^{-3}}{1,295 \cdot 10^{-2}} = 0,494.$$

### Ulesanded.

14. Katse algul sisaldas 1 g anolüüti 0,001788 g  $\text{AgNO}_3$ , pärast katset oli analüüsiks võetud 20,09 g anolüüdis 0,06227 g  $\text{AgNO}_3$ . Katse vältel eraldus hõbekulonomeetris 0,0322 g Ag. Arvutada  $\text{AgNO}_3$ -lahuse ionide ülekandearvud.

Vastus: 0,478 ja 0,522.

15. KCl-lahusest juhiti 20 minuti jooksul läbi voolu 2A. Katiooni ülekandearv on 0,489. Arvutada kontsentratsiooni vähenemised lahustumatutel elektroodidel.

Vastus:  $\Delta c_a = 0,0122$ .

16.  $\text{Ca}^{++}$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonide absoluutsed liikumiskiirused lahjendatud lahuses on vastavalt 0,000534 ja 0,000676 cm/s. Arvutada  $\text{CaCl}_2$ -lahuse ionide ülekandearvud.

Vastus: 0,442; 0,558.

17. Aniooni ülekandearvud NaCl, KCl ja NaBr 0,01 M lahuses on vastavalt 0,603, 0,504 ja 0,605. Arvutada 0,01 M KBr-lahuse ionide ülekandearvud samal temperatuuril. Ioonide vastastikust toimet mitte arvestada.

Vastus: 0,494 ja 0,506.

18. Arvutada  $\text{NH}_4\text{OH}$  mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel, kui on antud  $\lambda_0$  väärtus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahuse korral  $1,295 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$  ja aniooni ülekandearv  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahuses 0,506.  $\text{OH}^-$ -ioonide liikuvus on  $1,74 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ .

Vastus:  $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ .

19.  $\text{AgNO}_3$  mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel on  $1,333 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$  ja katioonide ülekandearv 0,464. Arvutada ionide liikuvused ning absoluutsed liikumiskiirused.

Vastus:  $6,19 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,14 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ ;  $6,415 \cdot 10^{-8}$ ;  $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ .

20. KCl- ja  $\text{CCl}_3\text{COONa}$ -lahuste mooljuhtivused lõpmatul lahjendusel on vastavalt  $1,408 \cdot 10^{-2}$  ja  $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2$  ning anioonide ülekandearvud nendes elektrolüütides vasta-

valt 0,50 ja 0,40. Leida  $\text{CCl}_3\text{COOK}$  mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel.

Vastus:  $1,03 \cdot 10^{-2}$ .

### 3. ELEKTROLÜÜTIDE AKTIIVSUSED

#### Näited.

6. On antud järgmiste elektrolüütide aktiivsuskoeffitsiendid: 0,01 m  $\text{KCl}$  - 0,902; 0,01 m  $\text{KNO}_3$  - 0,899; 0,0033 m  $\text{PbCl}_2$  - 0,770. Arvutada  $\gamma_{\pm}$  0,0033 m  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  lahuse korral.

L a h e n d u s .

Ioontugevuse valemi järgi tehtud arvutus näitab, et kõik vaatluse all olevad lahused on ühesuguse ioontugevusega  $I = 0,01$ . Seega võime rakendada Lewisi reeglit.

Avaldame lahuste keskmised aktiivsuskoeffitsiendid ioonide aktiivsuskoeffitsientide kaudu:

$$\gamma_{\text{KCl}}^2 = \gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} ,$$

$$\gamma_{\text{KNO}_3}^2 = \gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-} ,$$

$$\gamma_{\text{PbCl}_2}^3 = \gamma_{\text{Pb}^{++}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2 .$$

Siit saame asendada:

$$\gamma_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}^3 = \gamma_{\text{Pb}^{++}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 = \gamma_{\text{PbCl}_2}^3 \cdot \gamma_{\text{KNO}_3}^4 \cdot \gamma_{\text{KCl}}^{-4}$$

ja

$$\gamma_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,77 \cdot 0,899^{4/3} \cdot 0,902^{-4/3} = 0,768 .$$

7. Debye-Hückeli võrrandi (VII, 15) alusel arvutada aktiivsuskoeffitsient 0,01 m  $\text{ZnSO}_4$ -lahuses temperatuuril  $25^\circ\text{C}$ .

## L a h e n d u s .

Leiame ioontugevuse  $I = 0,04$ .

Võtame  $a = 3,5 \cdot 10^{-8}$  ja tabelitest leiame  $A = 0,5085$  ning  $B = 0,3281 \cdot 10^8$ .

Asendame Debye-Hückeli võrrandis

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 0,5085 \sqrt{0,04}}{1 + 3,5 \cdot 0,3281 \sqrt{0,04}},$$

millest

$$\log \gamma_{\pm} = -0,357$$

ja

$$\gamma_{\pm} = 0,44.$$

## Ülesanded.

21. Arvutada ioontugevus lahuses, mis sisaldab 0,005 mooli  $\text{CuSO}_4$  ja 0,01 mooli  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1 kg vees.

Vastus: 0,08.

22. Määrata  $\text{SO}_4^{--}$  aktiivsuskoeffitsient lahuses, mis sisaldab 0,01 m  $\text{MgSO}_4$ , 0,005 m  $\text{NaCl}$  ja 0,001 m  $\text{MgCl}_2$ .

Vastus: 0,41.

23. Määrata  $\text{Br}^-$  aktiivsus 0,1 m  $\text{KBr}$ -lahuses, millele on lisatud 0,1 mol/l  $\text{CaCl}_2$ .

Vastus: 0,068.

24. Aktiivsuskoeffitsientide tabeli alusel selgitada, millise kontsentratsiooniga  $\text{HCl}$ -lahuses vesinikioonide aktiivsus on 1.

Vastus: 1,184 m.

25. Kasutades tabelit, määrata  $\text{H}^+$  aktiivsus lahuses, mis sisaldab 0,01 mooli  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,001 mooli  $\text{MgSO}_4$  ja 0,001 mooli  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1000 g vees.

Vastus:  $0,87 \cdot 10^{-2}$ .

26. Määrata mittedissootsieerunud  $\text{BaCl}_2$  aktiivsus 0,1-molaalses lahuses, kui  $\gamma_{\pm} = 0,501$ .

27. Arvutada  $\text{Ba}^{++}$  aktiivsuskoeffitsient 0,001 m  $\text{BaCl}_2$ -lahuses, kui on teada järgmised keskmised aktiivsuskoeffitsiendid: 0,003 m  $\text{KCl}$   $\gamma_{\pm} = 0,941$  ja 0,001 m  $\text{BaCl}_2$   $\gamma_{\pm} = 0,859$ .

28. Arvutada 0,01-molaalse  $\text{KNO}_3$ -lahuse keskmine aktiivsuskoefitsient, kui  $\gamma_{\pm}$  väärtused 0,01-molaalsete  $\text{KCl}$ -,  $\text{NaNO}_3$ - ja  $\text{NaCl}$ -lahuste puhul on vastavalt 0,902, 0,90 ja 0,904.

Vastus: 0,898.

29. Arvutada Debye-Hückeli võrrandite abil 1,1-elektrolüüdi 0,1 m vesilahuse aktiivsuskoefitsient 25 ° juures.  $A = 0,5085$ ,  $B = 0,328 \cdot 10^8$  ja  $a = 3 \cdot 10^{-8}$  cm.

Vastus: 0,755.

30. Arvutada Debye-Hückeli võrrandi abil 0,5 m  $\text{MgSO}_4$  vesilahuse aktiivsuskoefitsient. Iooni keskmine diameeter a võtta võrdseks  $3,4 \cdot 10^{-8}$  cm-ga.

Vastus: 0,077.

#### 4. LAHUSTUVUSKORRUTIS

##### Näited.

8.  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  lahustuvus temperatuuril 25 °C on  $8 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Määrata selle soola lahustuvus a) 0,1 m  $\text{KNO}_3$  ja b) 0,03 m  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -lahuses.

L a h e n d u s .

$\text{Ba}^{++}$  ja  $\text{JO}_3^-$  aktiivsuskoefitsiendid leiame tabelist. Soola küllastatud lahuses on ioontugevus

$$I = \frac{1}{2} (1 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 2 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2) = 0,0024.$$

Interpoleerimisel saame:

$$\gamma_{\text{Ba}^{++}} = 0,80 \quad \text{ja} \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,95.$$

Järelikult on lahustuvuskorrutis

$$K_1 = a_{\text{Ba}^{++}} \cdot a_{\text{JO}_3^-}^2 = 0,8 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 16^2 \cdot 0,95^2 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-9}.$$

Edasi jälgime lahustuvuse muutumist elektrolüütide lihsamisel, arvestades, et  $K_1$  säilitab seejuures püsiva väärtuse.

1. 0,1 m  $\text{KNO}_3$ -lahuses määrab ioontugevuse praktiliselt ainult  $\text{KNO}_3$ :

$$I = 0,1$$

ja tabelist

$$\gamma_{\text{Ba}^{++}} = 0,33 ; \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,78 .$$

Leiame lahustuvuse

$$K_1 = \gamma_{\text{Ba}^{++}} \gamma_{\text{JO}_3^-}^2 [\text{Ba}^{++}] \cdot [\text{JO}_3^-]^2 ,$$

$$1 = [\text{Ba}^{++}] = \left( \frac{K_1}{4 \gamma_{\text{Ba}^{++}} \gamma_{\text{JO}_3^-}^2} \right)^{1/3} ,$$

sest antud juhul on

$$[\text{JO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{++}] ,$$

$$1 = \left( \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 0,78^2 \cdot 0,33} \right)^{1/3} = 1,36 \cdot 10^{-3} .$$

2. Leiame 0,03 m  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -lahuse ioontugevuse ja aktiivsuskoeffitsiendid.

$$I = 0,09 ,$$

$$\gamma_{\text{B}^{++}} = 0,35 \quad \text{ja} \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,785 .$$

Lahustuvuse määrame seosest

$$K_1 = \gamma_{\text{Ba}^{++}} \gamma_{\text{JO}_3^-}^2 (1_1 + 0,03) \cdot 4 1_1^2 ,$$

$$1_1^3 + 0,03 1_1^2 = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 0,35 \cdot 0,785^2} = 1,73 \cdot 10^{-9} ,$$

millest proovimise teel saame

$$1_1 = 2,3 \cdot 10^{-4} .$$

Ülesanded.

31.  $\text{BaCrO}_4$  lahustuvuskorrutis on  $2,3 \cdot 10^{-10}$ . Arvutada soola lahustuvus.

Vastus:  $1,52 \cdot 10^{-5}$ .

32. Arvutada  $\text{AgCl}$  lahustuvus puhtas vees, 0,001 m  $\text{KCl}$ -lahuses ja 0,1 m  $\text{KCl}$ -lahuses.  $\text{AgCl}$  lahustuvuskorrutis on  $1,56 \cdot 10^{-10}$ .

Vastus:  $1,25 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-7}$ ;  $2,56 \cdot 10^{-9}$ .

33. Kui palju on  $\text{BaSO}_4$  lahustuvus 0,01 m  $\text{LiNO}_3$ -lahuses suurem lahustuvusest puhtas vees?

Vastus: 1,6 korda.

34.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  lahustuvuskorrutis on  $9 \cdot 10^{-12}$ . Milline on  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  lahustuvus 0,01 m  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  lahuses?

Vastus:  $2,5 \cdot 10^{-5}$ .

35.  $\text{NH}_4\text{OH}$  dissotsiatsioonikonstant on  $1,79 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lahustuvuskorrutis  $5,5 \cdot 10^{-12}$ . Määrata  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hulk, mis tuleb lisada  $50 \text{ cm}^3$  0,1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ -lahuse ja  $50 \text{ cm}^3$  0,05 M  $\text{MgCl}_2$ -lahuse kokkuvalamisel saadud lahusele, et tekkinud  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sade lahustuks.

Vastus: 4,4 g.

36.  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  lahustuvus 1 erineva  $\text{KCl}$  kontsentratsiooniga c lahustes on antud tabelis.

c	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$5,42 \cdot 10^{-2}$
l	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$

Arvutada lahuste keskmised aktiivsuskoeffitsiendid.

37<sup>8</sup>.  $\text{CaCO}_3$  lahustuvus vees on  $6,9 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Määrata soola lahustuvus vees, mis on küllastatud  $\text{CO}_2$ -ga rõhu all a) 5,07 k Pa ja b) 50,7 k Pa. Henry võrrandi koeffitsient on antud tingimustes  $4,41 \cdot 10^3$  ning süsihappe dissotsiatsioonikonstandid  $4,31 \cdot 10^{-7}$  ja  $5,61 \cdot 10^{-11}$ .

## 5. ELEKTROLÜÜTIDE DISSOTSIATSIOONIKONSTANDID

### Näited.

9.  $\text{NH}_4\text{OH}$  dissotsiatsioonikonstant temperatuuril  $25^\circ\text{C}$  on  $1,79 \cdot 10^{-5}$  ja vee ionkorrutis  $1,27 \cdot 10^{-14}$ . Arvutada

a)  $a_{\text{OH}^-}$  ja pH 0,01 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ -lahuses, b)  $a_{\text{OH}^-}$  ja pH lahuses, mis sisaldab 0,01 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  ja 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
L a h e n d u s .

1.  $\text{NH}_4\text{OH}$  kuulub küllalt nõrkade elektrolüütide hulka, seepärast

$$a_{\text{OH}^-} = (K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot c)^{1/2} = (1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2})^{1/2} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} .$$

Vesinikioonide aktiivsuse avaldame vee ioonkorruutisest:

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{v}}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-4}} ,$$

millest

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = 10,52 .$$

2. Kirjutame välja dissotsiatsioonikonstandi:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_4\text{OH}}} .$$

Antud juhul on  $\text{NH}_4\text{OH}$  dissotsiatsioon tugevasti tagasi tõrjutud, mistõttu  $a_{\text{NH}_4\text{OH}}$  on praktiliselt võrdne aluse üldkontsentratsiooniga  $c$ .  $\text{NH}_4^+$  allikaks on tegelikult ainult lisatud sool ja  $a_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \gamma$ .

Avaldame  $\text{OH}^-$  aktiivsuse

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot c}{m_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \gamma} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{0,1 \cdot 0,78} = 2,3 \cdot 10^{-6} ,$$

millest

$$a_{\text{H}^+} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{2,3 \cdot 10^{-6}} = 5,5 \cdot 10^{-9}$$

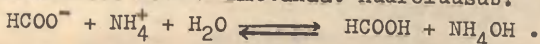
ja

$$\text{pH} = -\log 5,5 \cdot 10^{-9} = 8,26 .$$

10. Määrata metaanhappe dissotsiatsioonikonstant, kui on teada, et 0,1 M  $\text{HCOONH}_4$ -lahuse pH = 6,45 ( $t = 25^\circ\text{C}$ ).

L a h e n d u s .

Vesilahuses amooniummetaanat hüdrolüüsib:



Hüdrolüüsikonstant

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_h} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{K_a} = \frac{K_v}{K_h \cdot K_a}$$

ehk

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{[\text{HCOOH}]^2}{[\text{HCOO}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_h^2}$$

Ühendades saadud avaldised, saame:

$$K_h = \frac{K_a}{K_v} [\text{H}^+]^2$$

$$\log K_h = \log \frac{K_a}{K_v} - 2 \text{ pH} = \log \frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{1,27 \cdot 10^{-14}} - 2 \cdot 6,45 = -3,75$$

Järelikult

$$K_h = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

### Ülesanded.

38. 0,1 M piimhappelahuse pH = 2,42. Arvutada happe dissotsiatsioonikonstant.

Vastus:  $1,4 \cdot 10^{-4}$ .

39. Määrata  $\text{NH}_4\text{OH}$ -lahuse pH, kui lahuse kontsentratsioon on 0,1 M ja dissotsiatsioonikonstant  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Vastus: 11,0.

40. Maomahla pH = 1,33. Väljendada happe molaarne kontsentratsioon.

Vastus: 0,047.

41.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -lahuse erijuhtivus kontsentratsioonil 0,0109 M on  $1,22 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Arvutada elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant ja pH.  $\text{NH}_4\text{OH}$  mooljuhtivus lõpmatul lahjendusel on  $2,71 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ .

Vastus:  $1,9 \cdot 10^{-5}$ ; 10,65.

42. Arvutada  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  ja  $10^{-5}$  M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -lahuse pH ja dissotsiatsiooniate. Äädikhappe dissotsiatsioonikonstant on  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Vastus: 0,013; 0,042; 0,71.

43. Mitu korda muutub HCN dissotsiatsiooniaste, kui lahust lahjendada veega 100 korda?

Vastus: 10 korda.

44.  $\text{OH}^-$ -ioonide kontsentratsioon on 0,05 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -lahuses temperatuuril  $25^\circ\text{C}$   $1,28 \cdot 10^{-11}$ . Arvutada happe dissotsiatsiooni konstant.

Vastus:  $1,95 \cdot 10^{-5}$ .

45. Etaanhape ja monoklooretaanhape dissotsiatsiooni konstandid on vastavalt  $1,8 \cdot 10^{-5}$  ja  $1,55 \cdot 10^{-3}$ . Määrata lahuse pH, mis sisaldab 1 mooli  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -d ja 1 mooli  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ -d liitris.

Vastus: 1,41.

46. Arvutada 0,1 M HCl-lahuse pH kontsentratsiooni ja aktiivsuse kaudu.

Vastus: 1,0; 1,076.

47. Milline on vesinikioonide aktiivsus lahustes, mille pH = -0,5, 5,94 ja 13,46? Kui suur on nendes lahustes  $\text{OH}^-$  ?

48. Hinnata 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lahuse pH, arvestades, et  $K_1 = 10^3$  ja  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ .

49. Arvutada järgmiste HJ-lahuste pH väärtused:

a)  $5 \cdot 10^{-4}$  M; b)  $5 \cdot 10^{-8}$  M. Temperatuur  $25^\circ\text{C}$ .

Vastus: 3,3; 6,89.

50. 1 liitrile 1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -lahusele lisatakse 8,2 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Milline on lahuse pH?

Vastus: 3,74.

51. Segati 200 ml 1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 500 ml 0,1 M HCl ja 200 ml 0,5 M NaOH. Määrata segu pH.

Vastus: 4,27.

52. Missuguses vahekorras peab segama 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ - ja 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -lahuseid, et puhversegu pH oleks 5?

Vastus: 1:1,78.

53. 50 ml 0,4 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ -lahusele lisati 50 ml 0,1 M HCl-lahust. Leida saadud segu pH.

Vastus: 9,73.

54. 7,5 ml 22%-lisele  $\text{NH}_3$  vesilahusele ( $d = 0,92 \text{ g/cm}^3$ ) lisati 2,6 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja saadud lahust lahjendati veega kuni ruumalani 100 ml. Leida pH.

Vastus: 9,52.

55. Arvutada  $a_{\text{H}^+}$  ja happe dissotsiatsioonilaste lahuses, mis sisaldab 0,25 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ja 0,025 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Vastus:  $2,6 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,04 \cdot 10^{-3}$ .

56. 9 ml 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -lahusele lisati 1 ml 2 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -lahust. Vesinikioonide aktiivsus lahuses on  $5,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Arvutada  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dissotsiatsioonikonstant.

Vastus:  $1,75 \cdot 10^{-5}$ .

57. Kuidas muutub vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahusele, mis sisaldab 0,05 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ja 0,01 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  1 liitris, lisada 0,001 mooli  $\text{HCl}$  või 0,001 mooli  $\text{NaOH}$ ?

58. Arvutada ekvivalentsete hulkade  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ja  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  segamisel saadud lahuse pH. Fosforhappe dissotsiatsioonikonstandid on  $K_1 = 7,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 7,5 \cdot 10^{-8}$  ja  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ .

Vastus: 7,13.

59. Leida 0,001 M  $\text{KCN}$ -lahuse hüdrolüüsiaste ja pH.  $\text{HCN}$  dissotsiatsioonikonstant on  $1 \cdot 10^{-9}$  ning vee ionkorrutis  $25^\circ\text{C}$  juures  $1,3 \cdot 10^{-14}$ .

Vastus: 0,11; 10,04.

60. Temperatuuril  $25^\circ\text{C}$  on aniliini dissotsiatsioonikonstant  $4,8 \cdot 10^{-10}$ , etanahappe dissotsiatsioonikonstant  $1,8 \cdot 10^{-5}$  ja vee ionkorrutis  $1,3 \cdot 10^{-14}$ . Määrata 0,01 M aniliinetanaadi hüdrolüüsiaste.

Vastus: 0,54.

61. Arvutada 0,05 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -lahuse hüdrolüüsikonstant, hüdrolüüsiaste ja pH temperatuuril  $25^\circ\text{C}$ .

Vastus:  $4,06 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,16 \cdot 10^{-3}$ ; 6,95.

62. Arvutada 0,05 M aniliinkloriidilahuse pH ja hüdrolüüsiaste, kui aluse dissotsiatsioonikonstant on  $4,8 \cdot 10^{-10}$ .

Vastus: 2,94; 0,023.

63. K-fenolaadi hüdrolüüsiaste 0,1 M lahuses on 0,03. Arvutada happe dissotsiatsioonikonstant.

Vastus:  $1,4 \cdot 10^{-10}$ .

64. Arvutada 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -lahuse hüdrolüüsiaste ja pH, kui süsihappe teine dissotsiatsioonikonstant on  $5,61 \cdot 10^{-11}$ .

Vastus: 0,048; 11,38.

## VIII p e a t ü k k

### E L E K T R O K E E M I L I S E D P R O T S E S S I D

---

Galvaanielementi võib esitada üldisel kujul skeemina:

(-) I elektrod | I lahus | II lahus | II elektrod (+)  
(VIII,1)

Tavaliselt võrdsustatakse elemendi elektromotoorjõud tasakaaluliste elektrodipotentsiaalide vahega:

$$E = E_2 - E_1 . \quad (\text{VIII},2)$$

Elektromotoorjõud on maksimaalne elektrodidevahelise pinge väärtus, mis vastab protsesside pöörduvale kulgemisele elektroodidel. Pöörduvalt töötavas galvaanielemendis muundub keemilise reaktsiooni vaba energia täielikult elektrienergiaks, seega

$$\Delta G = -nFE, \text{ kui } p, T = \text{const} \quad (\text{VIII},3)$$

$$\Delta F = -nFE, \text{ kui } v, T = \text{const} . \quad (\text{VIII},4)$$

Kasutades termodünaamika võrrandeid, saab keemilise reaktsiooni põhilised termodünaamilised iseloomustajad avaldada emj. väärtuse kaudu:

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} , \quad (\text{VIII},5)$$

$$\Delta H = -nFE + nFT \frac{dE}{dT} . \quad (\text{VIII},6)$$

Kui väljendada keemilise reaktsiooni  $\Delta G$  või  $\Delta F$  re-

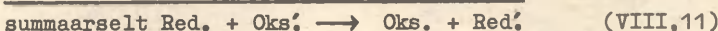
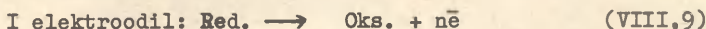
aktsiooni isotermi võrrandist (IV,18), siis saadakse emj. avaldis:

$$E = \frac{RT}{nF} (\ln K - \ln K') . \quad (\text{VIII},7)$$

Standardtingimustes  $K' = 1$  ja

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K . \quad (\text{VIII},8)$$

Kuna elektroodidel kulgeb alati mingi redoksreaktsioon, siis võib koostada keemilise galvaanielemendi jaoks järgmise reaktsiooniskeemi:



Rakendades võrrandeid (VIII,7) ja (VIII,8), tuletame emj. avaldise:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}} \cdot a_{\text{Red.'}}}{a_{\text{Red.}} \cdot a_{\text{Oks.'}}} . \quad (\text{VIII},12)$$

Võrrand (VIII,12) võimaldab arvutada keemilise elemendi  $E$  väärtust reaktsioonile iseloomulikust suurusest  $E^{\circ}$  ja reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsustest. Kui mõned reaktsioonist osavõtvatest ainetest moodustavad eraldi puhata faasi, siis nende aktiivsused võrduvad ühega.

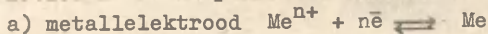
Vastavalt võrrandile (VIII,2) võime emj. võrrandi lahutada kaheks elektrodipotentsiaali avaldiseks:

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}}}{a_{\text{Red.}}} . \quad (\text{VIII},13)$$

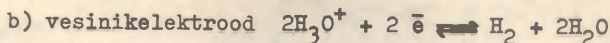
$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.'}}}{a_{\text{Red.'}}} ,$$

mille järgi toimubki konkreetsete elektroodide tasakaalupotentsiaali avaldiste koostamine. Esitame alljärgnevalt mõned olulisemad võrrandid.

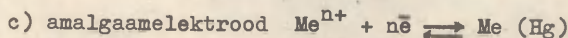
1. Katiooni suhtes pöörduvad elektroodid:



$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} ; \quad (\text{VIII},14)$$

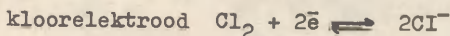


$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} ; \quad (\text{VIII}, 15)$$



$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}} . \quad (\text{VIII}, 16)$$

2. Aniooni suhtes pöörduvad elektrodid:

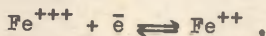


$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} . \quad (\text{VIII}, 17)$$

3. Aniooni ja katiooni suhtes pöörduvad elektrodid:  
hõbe-hõbekloriidelektrood  $\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}} + = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} . \quad (\text{VIII}, 18)$$

4. Tavaline redokselektrood:



$$E_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = E_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} . \quad (\text{VIII}, 19)$$

Kontsentratsioonilemendi emj. matemaatiline avaldamine allub ülaltoodud võrranditele, kui nendes võtta  $E^{\circ} = 0$ .

Elektrolüütide kokkupuutepindadega elementides tuleb emj. täpsel määramisel üldiselt arvestada ka difusioonipotentsiaale. Lihtsamatel juhtudel saab difusioonipotentsiaale arvutada võrranditest

$$E_d = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} . \quad (\text{VIII}, 20)$$

(piirpinna tüüp

$\text{K}^+\text{A}^-$  lahus aktiivsusega  $a_1$  | |  $\text{K}^+\text{A}^-$  lahus aktiivsusega  $a_2$ )

ja

$$E_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{t_1}{t_2} \quad (\text{VIII,21})$$

(piirpinna tüüp

$K_1^+A^-$  lahus aktiivsusega  $a$  |  $K_2^+A^-$  lahus aktiivsusega  $a$ ).

Paljud suure praktilise tähtsusega elektrolüüsiprotsessid on oma iseloomult mittepöörduvad ja seetõttu ei kulge nad tasakaalupotentsiaalil üldse või kulgevad liialt aeglaselt. Protsessi kiiruse tõstmiseks tuleb elektroodi polariseerida, s. o. vähendada protsessi aktiveerimisenenergiat elektroodi potentsiaali muutmise teel.

Kontsentratsioonipolarisatsiooni suurust arvutatakse lihtsamal juhul võrrandist

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_d} \right), \quad (\text{VIII,22})$$

milles piiriline difusioonivool avaldub:

$$i_d = nFD \frac{c}{\delta}. \quad (\text{VIII,23})$$

Võrrandi (VIII,23) kasutamist  $i$  arvutamiseks raskendab difusioonilise kihi paksuse  $\delta$  ebamäärasus. Üldjuhul sõltub  $\delta$  elektrolüüsi ajast, asukohast elektroodi pinnal, segamisrežiimist jt. faktoritest. Teoreetiliselt on võimalik pöörleva ketaselektroodi korral  $\delta$  leida võrrandist

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \cdot \omega^{1/6} \cdot \nu^{-1/2}. \quad (\text{VIII,24})$$

Polarograafilise meetodi aluseks on elavhõbe-tilkelektroodi kontsentratsioonipolarisatsiooni võrrandid

$$E = E_p + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\bar{I}_d}{I} - 1 \right), \quad (\text{VIII,25})$$

milles

$$\bar{I}_d = 0,627 nFc D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau_t^{1/6}. \quad (\text{VIII,26})$$

Ülepinge suuruse kõrgematel voolutihedustel määrab Tafeli võrrand

$$\eta = a + b \log i. \quad (\text{VIII,27})$$

Madalate voolutiheduste piirkonnas ( $\eta < 25$  mV) kehtib lineaarne sõltuvus  $\eta$  ja  $i$  vahel:

$$\eta = \zeta \cdot i . \quad (\text{VIII}, 28)$$

Teades ülepinge suurust, on võimalik välja arvutada elektrolüüsiks vajalik pinge (nn. lagunemispinge):

$$U_1 = E_{1,2} + \eta_1 + \eta_2 + iR_{1,2} , \quad (\text{VIII}, 29)$$

milles  $E_{1,2}$  tähistab elektrolüüsil tekkiva elemendi emj.,  $R_{1,2}$  elektrodidevahelise lahusekihi oomilist takistust,  $\eta_1$  ja  $\eta_2$  elektrodireaktsioonide ülepingete väärtusi elektrolüüsi algusele vastaval voolutihedusel.

Analoogiliselt saab avaldada vajaliku elektrodireaktsiooni ilmse kulgemise algusele vastava potentsiaali tasakaalupotentsiaali ja ülepinge kaudu:

$$E_1 = E_t + \eta \quad (\text{VIII}, 30)$$

Elektrolüüsiprotsessi lõpptulemuse - elektroodil eraldunud aine hulga  $q$  - arvutame Faraday seaduste põhjal võrrandi

$$q = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} \quad (\text{VIII}, 31)$$

abil. Kui elektroodil kulgeb elektrolüüsiitingimustes veel kõrvalreaktsioone, siis on antud protsessi saagis voolu järgi väiksem kui 100 %.

## 1. GALVAANIELEMENDI TERMODÜNAAMIKA

### Näited.

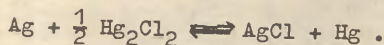
#### 1. Arvutada elemendi



elektromotoorjõud ja selle temperatuurikoefitsient  $25^\circ\text{C}$  juures. Elemendis kulgeva reaktsiooni soojusefekt  $\Delta H^\circ = 7,95 \text{ kJ}$  ja entroopia kasv  $\Delta S^\circ = 35,1 \text{ J}$ .

L a h e n d u s .

Elemendis kulgeva reaktsiooni summaarse võrrandi võime kirjutada järgmiselt:



Reaktsiooni vaba energia on

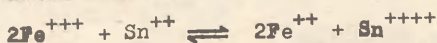
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 7950 - 298 \cdot 35,1 = -2510 \text{ J}.$$

Kasutades galvaanielemendi termodünaamika võrrandeid (VIII,3), (VIII,5), leiame:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} = \frac{2510}{1 \cdot 96500} = 0,026 \text{ V},$$

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{\Delta S}{nF} = - \frac{35,1}{1 \cdot 96500} = 3,64 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}.$$

2. Arvutada reaktsiooni



tasakaalukonstant, kui redokssüsteemide  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ja  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  standardpotentsiaalide vahe  $25^\circ\text{C}$  juures on  $0,633 \text{ V}$ .

L a h e n d u s .

Rakendame emj. avaldist (VIII,8):

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K,$$

millest

$$\log K = E^0 : 2,3 \frac{RT}{nF} = 0,633 : \frac{0,059}{2} = 21,4,$$

$$K = 2,5 \cdot 10^{21}.$$

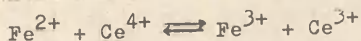
Seega on vaadeldava reaktsiooni tasakaal praktiliselt täielikult nihutatud paremale.

Ülesanded.

1. Katseliselt leiti Danielli elemendi jaoks temperatuuril  $15^\circ\text{C}$   $E = 1,09337 \text{ V}$  ja  $dE/dT = -0,000429 \text{ V/K}$ . Määrata reaktsiooni entalpia muutus ja elektriline töö.

Vastus:  $-230,7$ ;  $211,0 \text{ kJ}$ .

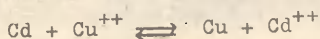
2. Määrata reaktsiooni



tasakaalukonstant, kui  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -elektroodi ja  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -elektroodi standardpotentsiaalid on vastavalt  $0,77$  ning  $1,55 \text{ V}$ .

Vastus:  $1,6 \cdot 10^{13}$ .

3. Arvutada reaktsiooni

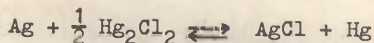


tasakaalukonstant, kui vask- ja kaadmiumelektroodi standard-

potentsiaalid on vastavalt 0,345 ja -0,402 V.

Vastus:  $1,75 \cdot 10^{25}$ .

#### 4. Reaktsiooni



alusel töötava elemendi elektromotoorjõud on 25 °C juures 0,0455 V ja 20 °C juures 0,0421 V. Määrata  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ja  $\Delta H^\circ$ .

Vastus: -4,39 kJ; 65,6 J; 15,15 kJ.

5. Määrata reaktsiooni  $\text{H}_2 + 2\text{AgBr} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{HBr}$  soojusefekt ja tasakaalukonstant 25 °C juures, kui selle reaktsiooni alusel töötava elemendi elektromotoorjõu temperatuurist sõltuvus on antud võrrandiga

$$E = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 3,45 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2.$$

Vastus: -42,4 kJ.

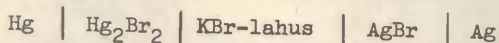
#### 6. Reaktsiooni



soojusefekt on 105,3 kJ/mol. Selle reaktsiooni alusel töötava elemendi elektromotoorjõud on 0,4900 V 25 °C juures. Määrata elemendi elektromotoorjõud 20 °C juures.

Vastus: 0,4909 V.

7. Tabelis toodud andmetest leida elemendi



standardne emj. temperatuuril 25 °C.

	$H^\circ$ , kJ	$S^\circ$ , J
$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	-206,8	213,0
AgBr	-99,5	64,4
Hg	0	77,4
Ag	0	42,7

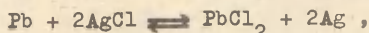
Vastus: 0,063 V.

8. Arvutada  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ja  $\Delta S$  väärtused 20 °C juures Westoni normaalelemendis kulgeva reaktsiooni jaoks, kui elemendi emj. väljendab võrrand

$$E = 1,0183 - 0,0000406 (t - 20) .$$

Vastus: -196,5; -197,9 kJ; -7,7 J.

9. Emj. galvaanielemendil, milles kulgeb reaktsioon



on 25 °C juures 0,491 V ja temperatuurikoefitsient  $(dE/dT)_P = -0,000186 \text{ V/K}$ . Arvutada antud reaktsioonile  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ja  $\Delta S$ .

Vastus: -94,57 kJ; -105,27 kJ; -35,9 J.

## 2. ELEKTROMOTOORJÕUD JA ELEKTROODIPOTENTSIAALID

### Näited.

3. Arvutada Danielli elemendi emj. standardpotentsiaali- de väärtustest, kui  $a_{\text{Zn}^{++}} = a_{\text{Cu}^{++}}$ . Kas on mõeldav voolu suuna muutmine elemendis  $\text{Cu}^{++}$  ja  $\text{Zn}^{++}$  kontsentratsioonide muutmise teel?

L a h e n d u s .

Kui

$$a_{\text{Zn}^{++}} = a_{\text{Cu}^{++}} ,$$

siis

$$E = E^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} .$$

Asendades tabelist leitud  $E^{\circ}$  väärtused, saame

$$E = 0,377 - (-0,763) = 1,100 \text{ V} .$$

Voolu suuna muutmiseks elemendis peab olema täidetud tin- gimus

$$E_{\text{Cu}} < E_{\text{Zn}}$$

ehk

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{++}} < E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}} ,$$

millest

$$\left( E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} \right) \frac{2F}{RT} < \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}} .$$

Viime võrratusse sisse teadaolevad suurused

$$\log \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}} > \frac{1,100}{0,029} ,$$

millest

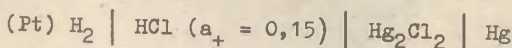
$$\frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}} > 10^{38} .$$

Seega ei ole praktiliselt võimalik kontsentratsioonide muutmise saavutada voolu suuna muutumist elemendis.

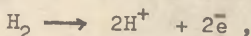
4. Arvutada vesinikelektroodi potentsiaal HCl-lahuses, mille aktiivsus on 0,15, samas lahuses oleva kalomelektroodi suhtes temperatuuril 25 °C.

L a h e n d u s .

Kirjutame välja elemendi skeemi:



ja elektroodidel kulgevate reaktsioonide võrrandid:



Väljendame elektrodipotentsiaalid:

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} , \text{ sest } E_{\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ ja antud juhul}$$

$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm. (101325 Pa) .}$$

$$E_{\text{k}} = E_{\text{k}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} , \text{ sest}$$

$$a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1 .$$

Edasi avaldame emj.:

$$E = E_{\text{k}} - E_{\text{H}_2} = E_{\text{k}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+} =$$

$$= E_{\text{k}}^{\circ} - 2 \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} .$$

Tabelist leiame  $E_{\text{k}}^{\circ} = 0,2681$  ,  
järelikult

$$E = 0,2681 - 2 \cdot 0,059 \log 0,15 = 0,3653 \text{ V .}$$

Seega, vesinikelektroodi potentsiaal kalomelelektroodi suhtes on 0,3653 V.

### 5. Arvutame gaaselemendi

(Pt) H<sub>2</sub> (1 atm) | 0,1 M HCl | Cl<sub>2</sub> (2 atm) (Pt)  
elektromotoorjõu temperatuuril 25 °C.

L a h e n d u s .

Emj. avaldame elektrodipotentsiaalide vahest:

$$E = E_{Cl_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} (\ln a_{Cl^-} - \frac{1}{2} \ln p_{Cl_2}) - E_{H_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} (\ln a_{H^+} - \frac{1}{2} \ln p_{H_2}) = E_{Cl_2}^{\circ} - E_{H_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) + \frac{RT}{2F} \ln (p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}).$$

Tabelist leiame  $E_{Cl_2}^{\circ} = 1,358$  V,  $E_{H_2}^{\circ} = 0$ ,  $\gamma_{\pm} = 0,796$ . Arvestades, et  $a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = a_{\pm}^2$ , kirjutame emj. avaldise ümber ja arvutame:

$$E = 1,358 - 2 \cdot 0,059 \log (0,1 \cdot 0,796) + \frac{0,059}{2} \log 2 = 1,496 \text{ V.}$$

### 6. Arvutada elemendi

(Pt)H<sub>2</sub> | 0,1 M NaOH | küllast. KCl | 0,5 M HCl | H<sub>2</sub>(Pt)  
elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C, kui H<sub>2</sub> on atmosfäärirõhul.

L a h e n d u s .

Kasutame tavalist kontsentratsioonielemendi emj. avaldist

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

millest

$$E = 0,059 \log \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1} = 0,059 \log \frac{(a_{H^+})_2 \cdot (a_{OH^-})_1}{K_v}$$

Tabelist leiame aktiivsuskoefitsiendid

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm} = 0,758,$$

$$\gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\pm} = 0,80.$$

Pärast asendamist saame

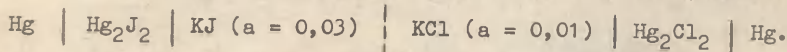
$$E = 0,059 \log \frac{0,5 \cdot 0,758 \cdot 0,1 \cdot 0,80}{1,27} \cdot 10^{14},$$

millest

$$E = 0,730 \text{ V}.$$

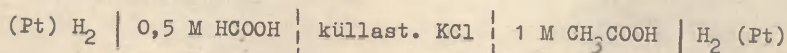
### Ülesanded.

10. Arvutada elemendi elektromotoorjõud 25 °C juures.



Vastus: 0,338.

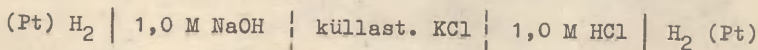
11. Määrata elemendi



elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C. Etaanhappe ja metaanhappe dissotsiatsioonikonstandid on vastavalt  $1,8 \cdot 10^{-5}$  ja  $1,27 \cdot 10^{-3}$ .

Vastus: 0,046.

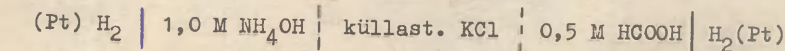
12. Arvutada elemendi



elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C kontsentratsioonide ja aktiivsuste kaudu.

Vastus: 0,825; 0,803.

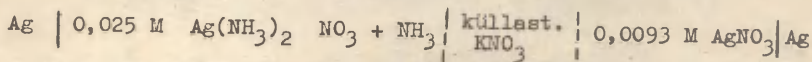
13. Määrata elemendi



elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C.

Vastus: 0,590.

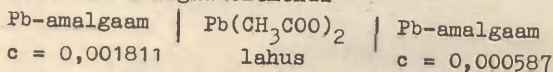
14. Elemendi



emj. on 0,3879 V. Määrata  $\text{Ag}^+$  aktiivsus ammoniaagilahuses.

Vastus:  $1,65 \cdot 10^{-9}$ .

15. Arvutada amalgaamelemendi



elektromotoorjõud.

Vastus: 0,0142.

16. Milline on 25 °C juures vesinik-gaaselemendi elektromotoorjõud, kui rõhud elektroodi ruumides on vastavalt 10133 ja 101325 Pa?

Vastus: 0,0296.

17. Arvutada elemendi

$(Pt)H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,001 \text{ M HCl } (\gamma_{\pm} = 0,966) \mid 1 \text{ M KCl} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$

elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C.

Vastus: 0,4583.

18. Määrata 0,1 M  $AgNO_3$ -lahuses oleva hõbeelektroodi potentsiaal 25 °C juures. Lahuse keskmine aktiivsuskoeffitsient on 0,72.

Vastus: 0,731.

19. Leida Ag/AgCl-elektroodi potentsiaal 0,1 M HCl-lahuses, mille keskmine aktiivsuskoeffitsient on 0,796.

20. Elemendi

$Ni \mid NiCl_2 \mid \text{küllast. KCl} \mid HCl \mid H_2(Pt)$

elektromotoorjõud on 0,309 V. Arvutada  $Ni^{++}$  aktiivsus, kui  $H^+$  aktiivsus HCl-s on 1.

Vastus: 0,01.

21. Arvutada Pb-elektroodi normaalpotentsiaal, kui on antud Pb-elektroodi potentsiaal 0,01 M  $Pb(NO_3)_2$ -lahuses, mille väärtus normaalse kalomelelektroodi suhtes on -0,469 V ( $t = 25$  °C).

Vastus: -0,403 V (kalomelelektroodi suhtes).

22. Süsteemi  $Fe^{+++} - Fe^{++}$  redokspotentsiaal 0,1 M HCl-lahuses ning Fe(II) ja Fe(III)-ioonide kontsentratsioonide suhte korral  $10^6$  on 0,387 V. Arvutada standardne redokspotentsiaal, kui  $FeCl_2$  ja  $FeCl_3$  keskmised aktiivsuskoeffitsiendid lahuses on vastavalt 0,33 ja 0,08.

Vastus: 0,771 V.

23. Elemendi

$Pb \mid PbSO_4 \mid 0,01 \text{ M } CuSO_4 \mid Cu$

elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C on 0,594 V. Arvutada  $\text{CuSO}_4$  keskmine aktiivsuskoeffitsient.

Vastus: 0,31.

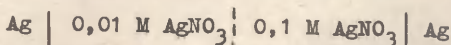
24. Koostada  $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ -elektroodi potentsiaali võrrand vesilahuses.

$$\text{Vastus: } E = E_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

### 3. KONTSENTRAATSIOONIELEMENID. DIFUSIOONIPOTENTIAAL

Näited.

7. Arvutada elemendi



elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C, arvestades difusioonipotentsiaali. 0,1 M ja 0,01 M  $\text{AgNO}_3$ -lahuse keskmised aktiivsuskoeffitsiendid on vastavalt 0,783 ja 0,892. Katiooni ülekandearv nendes lahustes on 0,54.

L a h e n d u s .

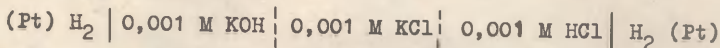
Arvutamisel kasutame võrrandit

$$E = 2t \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

millest

$$E = 2 \cdot 0,46 \cdot 0,059 \log \frac{0,1 \cdot 0,783}{0,01 \cdot 0,892} = 0,051 \text{ V}.$$

8. Arvutame elemendi



emj., arvestades difusioonipotentsiaale. Lahuste keskmised aktiivsuskoeffitsiendid võtta võrdseks ühega.  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  ja  $\text{OH}^-$  liikuvused on vastavalt  $3,15 \cdot 10^{-2}$ ;  $6,55 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,49 \cdot 10^{-3}$  ja  $1,74 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ . Katsetemperatuur on 18 °C.

L a h e n d u s .

Elemendi emj. suurusesse läheb antud juhul sisse kaks difusioonipotentsiaali, mis oma märgilt on vastupäisea kontsentratsioonielemendi emj-ga. Seega

$$E = E_{\text{konts.}} - E'_d - E''_d.$$

Difusioonipotentsiaalid arvutame võrrandist (VIII,21), milles elektrolüütidele ühiste ioonide ülekandearvud  $t_1$  ja  $t_2$  asendame liikuvuste suhtega:

$$E_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_+' (\lambda_+'' + \lambda_-'')}{(\lambda_+' + \lambda_-') \lambda_+''}.$$

Kuna ühise iooni liikuvused kummaski lahuses on ühesugused:

$$\lambda_+' = \lambda_+'' , \text{ siis}$$

$$E_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_+'' + \lambda_-''}{\lambda_+' + \lambda_-'}.$$

Avaldame emj.:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}''}{a_{H^+}'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_{K^+}'' + \lambda_{OH^-}''}{\lambda_{K^+}' + \lambda_{Cl^-}'} - \\ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_{Cl^-}'' + \lambda_{H^+}''}{\lambda_{Cl^-}' + \lambda_{K^+}'}.$$

Teades, et

$$a_{H^+}'' = \frac{K_v}{a_{OH^-}''}, \text{ kus } K_v = 1,2 \cdot 10^{-14}, \text{ saame:}$$

$$E = 0,058 \log \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-14}} - 0,058 \log \frac{64,9 + 174}{64,9 + 65,5} - \\ - 0,058 \log \frac{315 + 65,5}{64,9 + 65,5} = 0,417 \text{ V.}$$

### Ülesanded.

25. Arvutada emj. kontsentratsioonielemendil, mille moodustavad ühesugused vesinikelektroodid 0,0814 M ja 0,00924 M HCl-lahustes. Difusioonipotentsiaali leidmiseks kasutada  $Cl^-$  ja  $H^+$  liikuvuse andmeid, mis on vastavalt  $7,63 \cdot 10^{-3}$  ja  $3,497 \cdot 10^{-2} \text{ s} \cdot \text{m}^2$ .

Vastus: 0,034 V.

26. Arvutada difusioonipotentsiaalid järgmiste piirpindade korral:

$$\begin{array}{l|l} \text{a) HCl (0,1 M)} & \text{HCl (0,01 M)}, \\ \text{b) KCl (0,1 M)} & \text{KCl (0,01 M)}, \end{array}$$

kui  $K^+$  ja  $H^+$  ülekandearvud nendes lahustes on vastavalt

0,4898 ja 0,8314 ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ), ja

c)  $\text{KCl}$  (0,001 M) ;  $\text{KOH}$  (0,001 M) ,

kui  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ja  $\text{OH}^-$  liikuvused on vastavalt  $6,49 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $6,55 \cdot 10^{-3}$  ja  $1,74 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ .

Vastus: a) 0,0367; b) 0,001; c) 0,0153 V.

27. 0,1 ja 0,001 M  $\text{AgNO}_3$ -lahuse ekvivalendijuhtivused temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$  on vastavalt  $1,091 \cdot 10^{-2}$  ja  $1,3047 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ ,  $\text{Ag}^+$  aktiivsuskoeffitsiendid nendes lahustes aga 0,78 ja 0,96. Arvutada hõbeelektroodidega kontsentratsiooniele-mendi emj. elektrijuhtivuste ning aktiivsuste abil, kui di-fusioonipotentsiaal on kõrvaldatud.

Vastus: 0,1136; 0,1126.

28. Arvutada elemendi

$(\text{Pt}) \text{H}_2 \mid 0,1 \text{ M HCl} \mid \text{küllast. KCl} \mid 1,0 \text{ M HCl} \mid \text{H}_2(\text{Pt})$

elektromotoorjõud temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$  . 0,1 M ja 1 M  $\text{HCl}$ -lahuse mooljuhtivused on vastavalt  $3,898 \cdot 10^{-2}$  ja  $3,328 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ . Võrrelda tulemust täpse elektromotoorjõu väärtusega, mis on leitud aktiivsuste abil.

Vastus: 0,055 V.

29. Arvutada elemendi

$(\text{Pt}) \text{H}_2 \mid 0,01 \text{ M HCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 0,1 \text{ M HCl} \mid \text{H}_2 (\text{Pt})$

elektromotoorjõud temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$  . Aktiivsuskoeffitsi-endid leida tabelist. Määrata elemendi poolused.

Vastus: 0,1115.

#### 4. POTENTSIOMEETRILISTE MÕÖTMISTE RAKENDUSI

##### Näited.

9. Lahuses, mille pH on tarvis määrata, oli kinthüdroon-elektroodi potentsiaal 0,1 M kalomelelektroodi suhtes 0,3394 V. Võrdluselektroodi potentsiaal katsetemperatuuril ( $25^{\circ}\text{C}$ ) oli 0,3335 V. Arvutada pH.

## L a h e n d u s .

Kuna ülesande tingimustes ei ole näidatud, kas kinhüdroonelektrood oli võrdluselektroodi suhtes positiivseks või negatiivseks elektroodiks, siis on võimalik anda kaks lahendit.

1. Kinhüdroonelektrood on positiivsem kalomelelektroodist. Sel juhul

$$E_{kh} = 0,3394 + 0,3335 = 0,673 .$$

Kuna

$$E_{kh} = E_{kh}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = 0,699 + 0,059 \log a_{H^+} ,$$

siis

$$pH = \frac{0,699 - 0,673}{0,059} = 0,44 .$$

2. Kui kinhüdroonelektrood on negatiivseks pooluseks elemendis, siis kasutades analoogilist arvutuskäiku, leiame

$$E_{kh} = 0,3335 - 0,3394 = -0,006 ;$$

$$-0,006 = 0,699 - 0,059 \text{ pH} ,$$

$$\text{pH} = 12,0 .$$

Tuleb eelistada esimest lahendit, sest  $\text{pH} = 12,0$  on väljaspool kinhüdroonelektroodi kasutamise piirkonda.

10. Arvutada  $\text{AgCl}$  lahustuvus ja lahustuvuskorrutis temperatuuril  $25^{\circ}\text{C}$ , kui elemendi

$\text{Ag} \mid 0,1 \text{ M AgNO}_3 \mid$  küllast.  $\text{KNO}_3 \mid 0,1 \text{ M KCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$   
elektromotoorjõud on  $0,450 \text{ V}$ .

## L a h e n d u s .

$\text{AgCl}$  lahustuvuse leidmiseks  $0,1 \text{ M KCl}$ -lahuses avaldame hõbekontsentratsioonieleменти emj.:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} .$$

$0,1 \text{ M AgNO}_3$ -lahuses

$$a_2 = m_2 \cdot \gamma_2 = 0,1 \cdot 0,78 = 0,078 ,$$

seega

$$0,450 = 0,059 \log \frac{0,078}{a_1} ,$$

millest

$$a_1 = 1,83 \cdot 10^{-9}$$

Teades  $Ag^+$  aktiivsust, saame arvutada lahustuvuskorrutise

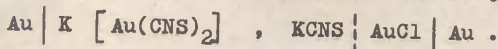
$$K_1 = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = 1,89 \cdot 10^{-9} \cdot 0,078 = 1,43 \cdot 10^{-10}$$

11. Arvutada potentsiomeetristest andmetest kompleksiooni  $[Au(CNS)_2]^-$  ebastabiilsuse konstant. On antud standardpotentsiaalid

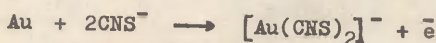
$$E^{\circ}_{Au^+, Au} = 1,70 \text{ V}; \quad E^{\circ}_{Au, [Au(CNS)_2]^-} = 0,69 \text{ V}.$$

L a h e n d u s .

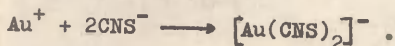
Koostame galvaanielemendi järgmise skeemi järgi:



Elemendi elektroodidel kulgevad reaktsioonid



ning elemendis summaarne protsess



Viimasest võrrandist selgub, et elemendis kulgeva reaktsiooni tasakaalukonstant on arvuliselt võrdne kompleksühendi ebastabiilsuse konstandi  $K_m$  pöördväärtusega.

Võrrandist (VIII,8)

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K,$$

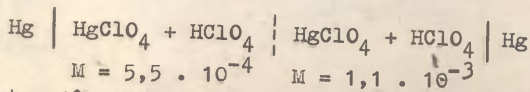
millest

$$\log K_m = -\log K = -\frac{E^{\circ}}{2,3 \frac{RT}{nF}} = -\frac{1,70 - 0,69}{0,059} = -17,12$$

ja

$$K_m = 7,6 \cdot 10^{-18}.$$

12. Määrata formaalselt ühelaenguliseks peetava Hg-iooni tegelik laeng elemendi



elektromotoorjõu väärtusest 8,9 mV ( $t = 25^{\circ}C$ ).

L a h e n d u s .

Kontsentratsioonieleменти emj. võrrandis

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

asendame Hg-ioonide aktiivsused kontsentratsioonidega

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-4}}$$

millest

$$n = \frac{59,16}{8,9} \cdot \log 2 = 2.$$

Seega on tegelik iooni laeng 2, millest tuleneb kirjutusviis  $\text{Hg}_2^{++}$ .

Ülesanded.

30. Kinhüdroonelektroodi potentsiaal tundmatu pH-ga lahuses on küllastatud kalomelektroodi suhtes võrdne 0,251 V-ga ( $t = 18^\circ\text{C}$ ). Arvutada pH.

Vastus: 3,6.

31. Kinhüdroonelektroodidest koosneva kontsentratsioonielementi emj. temperatuuril  $18^\circ\text{C}$  on 0,310 V. Leida ühe elektrolüüdi pH, kui teiseks elektrolüüdiks on võetud 0,01 M HCl.

Vastus: 7,42.

32. Vesinikelektroodi potentsiaal küllastatud kalomelektroodi suhtes temperatuuril  $18^\circ\text{C}$  on 0,548 V. Arvutada lahuse pH.

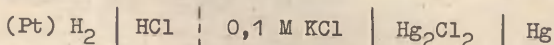
Vastus: 5,23.

33. Ühele liitrile 0,22 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -lahusele lisati x ml 0,50 M NaOH-lahust. Saadud lahusesse viidi vesinikelektrood ja määrati viimasest ning küllastatud kalomelektroodist koostatud elementi emj. kompensatsioonimeetodil. Elementi emj. väärtusele vastas kompensatsioonipunkt 36,4 cm kaugusel silla otsast. Westoni normaalelement ( $E = 1,0183\text{V}$ ) kompenseerus liugkontakti asendis 63,6. Leida x, kui katsetemperatuur oli  $18^\circ\text{C}$ .

Vastus: 400.

34. Määrata kinhüdroonelektroodi ja vesinikelektroodi potentsiaalide erinevus temperatuuril 25 °C lahuses, mille pH = 2,2.

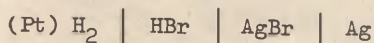
35. Elemendi



elektromotoorjõud on 0,50 V temperatuuril 25 °C. Määrata a<sub>H<sup>+</sup></sub> ja pH HCl-lahuses.

Vastus: pH = 2,78.

36. Arvutada 0,1 M ja 0,01 M HBr-lahuse aktiivsuskoeffitsiendid. On antud elemendi

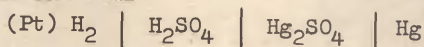


elektromotoorjõu väärtused temperatuuril 25 °C erinevate HBr-lahuse kontsentratsioonide korral:

M · 10 <sup>3</sup>	0,1262	0,1755	0,4172	1,0	10,0	100,0
E	0,5330	0,5162	0,4721	0,4277	0,3126	0,2004

Vastus: 0,839; 0,925.

37. Tuletada avaldis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-lahuse aktiivsuskoeffitsientide arvutamiseks elemendi

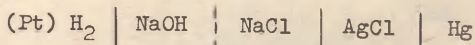


elektromotoorjõu väärtusest.

38. Eelmises ülesandes toodud elemendi elektromotoorjõud on 0,7540, kui M = 0,05; ja E = 0,6959, kui M = 0,5. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keskmine aktiivsuskoeffitsient on 0,34, kui M = 0,05. Arvutada aktiivsuskoeffitsient kontsentratsioonil M = 0,5.

Vastus: 0,1542.

39. Elemendi



elektromotoorjõud NaCl ja NaOH ühesuguse (küllalt madala) molaalse kontsentratsiooni juures on püsiva väärtusega: 1,0508 V (t = 25 °C). Arvutada nendest andmetest veeioonkorrutis.

Vastus: 0,95 · 10<sup>-14</sup>.

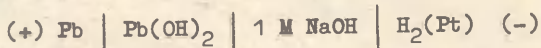
40. Määrata AgCl lahustuvus ja lahustuvuskorrutis 0,1 M KCl-lahuses. On antud elemendi



elektromotoorjõud temperatuuril 25 °C:  $E = 0,0455 \text{ V}$ .

$$\text{Vastus: } 2,2 \cdot 10^{-9}; 1,7 \cdot 10^{-10}.$$

41. Arvutada  $\text{Pb(OH)}_2$  lahustuvuskorrutis temperatuuril 25 °C, kui on teada, et elemendi



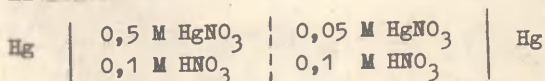
elektromotoorjõud sellel temperatuuril on 0,404.

$$\text{Vastus: } 1,12 \cdot 10^{-15}.$$

42. Kasutades standardpotentsiaalide tabelit, arvutada  $\text{PbSO}_4$  lahustuvuskorrutis.

$$\text{Vastus: } 1,74 \cdot 10^{-8}.$$

43. Elemendi



elektromotoorjõud temperatuuril 17 °C on 0,029 V. Arvutada Hg-iooni laeng.

$$\text{Vastus: } 2.$$

## 5. ELEKTROLÜÜS JA POLARISATSIOON

### Näited.

13. Raudplaadile pindalaga 1000 cm<sup>2</sup> sadestati elektro-lüütiliselt tsingikiht. Arvutada kihi paksus, kui elektro-lüüs kestis 25 min ja voolutihedus oli 2,5 A/dm<sup>2</sup>.

L a h e n d u s .

Faraday seadusest leiame sadenenud Zn hulga

$$q = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{65,38}{2} \cdot \frac{25 \cdot 60 \cdot 2,5 \cdot 10}{96 \cdot 500} = 12,7 \text{ g}$$

ja sellest metalli ruumala, kui tihedus on 7,15 g/cm<sup>3</sup>:

$$v = \frac{12,7}{7,15} = 1,776 \text{ cm}^3.$$

Jagades ruumala pindalaga, saame metallikihi paksuse:

$$h = \frac{1,776}{1000} = 1,766 \cdot 10^{-3} \text{ cm}.$$

14. Elektrolüüsitakse 0,01 M CuSO<sub>4</sub>-lahust 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-s. Kuidas muutub elektroodi potentsiaal, kui Cu<sup>++</sup> kontsentratsioon elektrolüüsil langeb 10<sup>-7</sup>-ni. Millisel potentsiaalil algab vesiniku ilmne eraldumine?

L a h e n d u s .

Vaskelektroodi potentsiaal 0,01 M CuSO<sub>4</sub>-lahuses on

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{++}} =$$

$$= 0,34 + 0,029 \log 0,01 \cdot 0,13 = 0,34 - 0,029 \cdot 2,89 =$$

$$= 0,256 \text{ V} .$$

Kontsentratsioonil 10<sup>-7</sup> on vaskelektroodi potentsiaal

$$E_2 = 0,34 + 0,029 \log 10^{-7} \cdot 0,13 =$$

$$= 0,34 - 0,029 \cdot 7,89 = 0,11 \text{ V} .$$

Tabelist leiame, et ilmne vesiniku eraldumine vasel algab ülepingsel 0,23 V. Sellest arvutame vesiniku eraldumise alguse potentsiaali:

$$E_3 = -\eta + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -0,23 + 0,059 \log 1 \cdot 0,13 =$$

$$= -0,23 - 0,053 = -0,283 \text{ V} .$$

15. Arvutada kontsentratsioonipolarisatsiooni muutus plaatinaelektroodil FeCl<sub>3</sub>-lahuse kontsentratsiooni muutumisel 0,25 M - 0,0312 M. Elektroodi polariseeritakse katoodina voolutihedusel 0,5 mA/cm<sup>2</sup>. Difusioonikihi paksus võtta võrdseks katseliselt leitud ligikaudse suurusega 0,05 cm.

L a h e n d u s .

Arvutame piirilise difusioonivoolu väärtused võrrandist (VIII,23)

$$i_d = nFD \frac{c}{\delta} ,$$

milles difusioonikoefitsiendi väärtuse võtame:

$$D = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} .$$

Seega

$$i_d' = 1 \cdot 96500 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,025 \cdot 0,25 =$$

$$= 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$$

ja

$$i_d'' = 0,025 \cdot 0,0312 = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2.$$

Edasi leiame kontsentratsioonipolarisatsiooni suurused võrrandist (VIII,22):

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) = 58 \log \left(1 - \frac{0,5}{6,25}\right) = 2,3 \text{ mV},$$

$$E_2 = 58 \log \left(1 - \frac{0,5}{0,78}\right) = 26 \text{ mV}.$$

16. Arvutada katoodina polariseeritud elavhõbe-elektroodi potentsiaal 1 M HCl-lahuses küllastatud KCl-lahusega kalomelelektroodi suhtes. Voolutihedus katoodil on  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$ . Tafeli võrrandi konstandid vesiniku eraldumise protsessi korral elavhõbedal on  $a = 1,40$  ja  $b = 0,12 \text{ V}$ .

L a h e n d u s .

Tafeli võrrandist leiame vesiniku ülepinge suuruse antud tingimustes:

$$\eta = a + b \log i = 1,40 + 0,12 \log 10^{-2} = 1,16 \text{ V}.$$

Katoodi potentsiaal normaalvesinikelektroodi suhtes on

$$E = -\eta + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -1,16 + 0,059 \log 0,81 = \\ = -1,16 - 0,059 \cdot 0,091 = -1,165 \text{ V}.$$

Kui võrdluselektroodiks valida küllastatud kalomel-elektrood, mille potentsiaali võtame võrdseks  $0,245 \text{ V}$ -ga, siis saame katoodi potentsiaali

$$E' = -1,165 - 0,245 = -1,410 \text{ V}.$$

Ülesanded.

44. Voolu toimel eraldub gaaskulonomeetris 4 minuti jooksul  $50 \text{ cm}^3$  vesinikku temperatuuril  $17^\circ \text{C}$  ja rõhul  $100 \text{ kPa}$ . Leida voolutugevus.

Vastus:  $1,67 \text{ A}$ .

45. Lahuse elektrolüüsil voolutugevuse juures  $2,8 \text{ A}$  eraldus katoodil 5 minuti 32 sekundi vältel  $0,324 \text{ g}$  metalli. Leida metalli molekulmass, kui  $n = 2$ .

Vastus:  $65,2$ .

46. NaCl-lahuse elektrolüüsil saadi 600 ml 1 M NaOH-lahust. Elektrolüüsi aja vältel eraldus vaskkulonomeetris 30,4g metalli. Arvutada NaOH saagis voolu järgi.

Vastus: 62,8 %.

47. Läbi nitrobenseenilahuse juhiti 26,5 ampertundi voolu, mille toimel eraldus katoodil 12,76 g aniliini. Määrata saagis voolu järgi.

Vastus: 82 %.

48. NiSO<sub>4</sub>-lahuse elektrolüüsil eraldus 0,25 A voolu läbijuhtimisel 2 tunni vältel 0,00155 g vesinikku. Määrata nikli saagis voolu järgi.

Vastus: 91,8 %.

49. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-lahuse elektrolüüs lahustumatute elektrodidega kestis 10 tundi voolutugevusel 4 A. Arvutada happe ja leelise kontsentratsioon, kui katolüüdi ruumala oli 5 l, anolüüdi oma 8 l.

Vastus: 0,0933 ja 0,2985 M.

50. Kulla tsüaniidkomplekssoola elektrolüüsil eraldus voolutugevusel 0,5 A 7,5 minuti jooksul 0,4598 g Au. Milline on elektrodireaktsiooni võrrand ja mitu elektroni võtab osa protsessi elementaarsest aktist?

Vastus: 1 elektron.

51. Vool, tugevusega 2,0 A, läbib 1 tunni vältel elektrolüüsirakku, milles on kaks plaatinaelektroodi. Rakus on üks järgmistest elektrolüütidest:

a) CuSO<sub>4</sub>, b) NaOH, c) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Cl, d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Milline aine ja millises koguses (grammides või milliliitrites normaaltingimustel) eraldub katoodil igal üksikul juhul?

52. NaCl ja NaBr sisaldavat lahust elektrolüüsitakse 0,5 V juures. Hõbeanoodil sadeneb sellel potentsiaalil üheaegselt AgCl ja AgBr. Vooluahelasse järjestikku lülitatud gaaskulonomeetris eraldub kogu kloriidi ja bromiidi elektrolüüttiliseks sadestamiseks vajaliku aja vältel 79,32 cm<sup>3</sup> gaasi (n.t.). Elektrolüüsil suureneb hõbeelektroodi kaal 0,170 g võrra. Arvutada kloriidi- ja bromiidisisaldus lahuses.

53. Lahus sisaldab 0,1 mooli  $\text{CdSO}_4$  ja  $\text{ZnSO}_4$  liitris. Milline osa kaadmiumist eraldub elektrolüüsil, enne kui algab tsiingi märgatav sadenemine? Mõlemad metallid sadenevad puhtal kujul, seejuures puudub praktiliselt ülepinge.

54. Metallide  $M_1$  ja  $M_2$  tasakaalupotentsiaalid erinevad antud lahuses 0,3 V. Milline osa varem sadenevatestioonidest  $M_1^{++}$  jääb lahusesse teise metalli ionide  $M_2^{++}$  märgatava sadenemise alguseks?

55. Vase tasakaalupotentsiaal 0,1 M  $\text{K}_2 [\text{Cu}(\text{CN})_4]$  -lahuses, mis sisaldab KCN liiga, on -1,0 V. Seletada, miks KCN-lahuse toimel vasesse eraldub vesinik, kui KCN-lahuse pH on 11.

56. Arvutada  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  lagunemispinge, kui  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  hapustatud lahust elektrolüüsitakse plaatinaelektroodidega. Milline oleks lagunemispinge hõbeelektroodide kasutamisel? Hõbeda sadenemise ja lahustumise ülepingat mitte arvestada, hapniku ülepinge plaatal võtta võrdseks 0,45 V-ga.

57. HCl, HBr ja HJ lagunemispinge väärtused plaatinaelektroodide kasutamisel on mõõtmiste põhjal vastavalt 1,31; 0,94 ja 0,52 V. Millise järelduse võite nendest andmetest teha protsesside iseloomu ja ülepingete kohta?

58. Katse näitab, et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - ja KOH-lahuste lagunemispinged on võrdsed: 1,67 V. Seletada lagunemispingete praktilist kokkulangevust happes ja leelises.

59. Arvutada difusioonikihi paksus, kui ühevalentse iooni reageerimise piiriline difusioonivool on  $0,625 \text{ mA/cm}^2$  kontsentratsioonil  $0,025 \text{ mol/l}$ .

Vastus: 0,05 cm.

60. Arvutada kontsentratsioonipolarisatsioon erinevatel voolutihedustel ja joonistada E-i graafik, kui ühevalentse metalli sadenemisel tahkel elektroodil on piiriline difusioonivool  $1 \text{ mA/cm}^2$  temperatuuril  $25^\circ \text{C}$ .

61. Määrata kaadmiumi kontsentratsioon lahuses, kui liksamiste meetodil läbiviidud polarograafilisel analüüsil andis uuritav lahus kaadmiumi polarograafilise laine kõrgusega

20,5 mm, pärast 2 cm<sup>3</sup> standardlahuse (0,026 M CdCl<sub>2</sub>) liesmist aga suurenes laine kõrgus 24,3 mm-ni. Lahuse esialgne ruumala oli 15 cm<sup>3</sup>.

Vastus: 0,011 M.

62. Arvutada katoodina polariseeritud pliielektroodi potentsiaal 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-lahuses. Voolutihedus katoodil on 1 mA/cm<sup>2</sup>. Tafeli võrrandi konstandid vesiniku eraldumise protsessi korral on pliil  $a = 1,56$  ja  $b = 0,12$  V.

Vastus: 1,20 V.

63. Tabelis on toodud andmed vesiniku eraldumise ülepinge kohta nikkelelektroodil 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-lahuses. Määrata graafiliselt Tafeli võrrandi konstandid.

$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1	2	5	10	20
$\eta$ (V)	0,308	0,340	0,385	0,417	0,452

Vastus:  $a = 0,637$  ja  $b = 0,11$  V.

## K i r j a n d u s

### I. ÕPIKUD JA KÄSIRAAMATUD

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии, т. I и II. - М.: Госхимиздат, 1963 - 1965.
2. Глестон С. Введение в электрохимию. - М.: И.Л., 1951.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. - М.: Высшая школа, 1978.
4. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1967.
5. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1976.
6. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. - М.: Химия, 1975.
7. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Госхимиздат, 1955.

8. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Термодинамика растворов. - М.: Госэнергоиздат, 1956.
9. Краткий справочник физико-химических величин. - М.-Л.: Госхимиздат, 1957.
10. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. - М.: Госхимиздат, 1959.
11. Справочник химика, т. I-III. - М.-Л.: Госхимиздат, 1962-1964.
12. Tinoco, I., Sauer, K., Wang, J.C. Physical Chemistry. Prentice Hall. New Jersey, 1978.
13. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. - М.: Мир, 1976.
14. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. - М.: Мир, 1980.
15. Эткинс П. Физическая химия. - М.: Мир, 1980.
16. Haldma, K. jt., Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum. - Tln.: ER Kirjastus, 1962.
17. Palm, U., Past, V. Füüsikaline keemia. - Tln.: Valgus, 1974.

## II. ÜLESANNETE JA HARJUTUSTE KOGUMIKUD

18. Андрианова Т.Н. и др. Сборник задач по технической термодинамике. - М.: Энергия, 1964.
19. Баталин Г.И. Сборник примеров и задач по физической химии. - Киев: Изд-во Киевского ун-та, 1960.
20. Гуггенгейм Э. и Пру Дж. Физико-химические расчеты. - М.: И.Л., 1958.
21. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. - М.: Высшая школа, 1974.
22. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. - М.-Л.: Госхимиздат, 1953.
23. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. - М.: Химия, 1975.
24. Киселева Е.В. и др. Сборник примеров и задач по физической химии. - М.-Л.: Госхимиздат, 1960.
25. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. - М.: Мир, 1972.

26. Лаптев Д.М. Задачи и упражнения по термодинамике растворов. - М.: Металлургия, 1965.
27. Новиков И.И., Зайцев В.М. Термодинамика в вопросах и ответах. - М.: Гос. изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961.
28. Пономарева К.С. Сборник задач по физической химии. - М.: Металлургиздат, 1959.
29. Стромберг А.Г. и др. Сборник примеров и задач по электрохимии. - Изд-во Томского ун-та, 1962.
30. Näser, K.-H. Physikalisch-chemische Rechenaufgaben. Leipzig, 1963.
31. Ott, R., Pikaarv, A., Talts, E. Keemia ülesannete kogu. - Tln.: Valgus. 1969.

**HARJUTUSÜLESANDED TERMOKEEMILISTEKS JA KEEMILISE  
TASAKAALU ARVUTUSTEKS<sup>3</sup>**

- 1)  $2 \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) = 2 \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$
- 2)  $4 \text{C} (\text{gr}) + 5 \text{H}_2 (\text{g}) = \text{nC}_4\text{H}_{10} (\text{g})$
- 3)  $\text{C} (\text{gr}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$
- 4)  $\text{NH}_3 (\text{g}) + \text{CH}_4 (\text{g}) = \text{HCN} (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g})$
- 5)  $\text{CH}_4 (\text{g}) + 4 \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{CCl}_4 (\text{g}) + 4 \text{HCl} (\text{g})$
- 6)  $6 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) = 6 \text{S} (\text{r}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 7)  $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{g})$
- 8)  $\text{FeO} (\text{t}) + \text{CO} (\text{g}) = \text{Fe} (\text{t}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- 9)  $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{SO}_3 (\text{g})$
- 10)  $2 \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) = 4 \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 11)  $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) = 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 4 \text{NO} (\text{g})$
- 12)  $2 \text{NaHCO}_3 (\text{t}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{t}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- 13)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{t}) + \text{H}_2 (\text{g}) = 3 \text{FeO} (\text{t}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 14)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{t}) + \text{CO}_2 (\text{g}) = \text{CaCO}_3 (\text{t}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 15)  $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) = \text{S} (\text{t}) + 2 \text{CO}_2 (\text{g})$
- 16)  $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) = \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 17)  $2 \text{AgNO}_3 (\text{t}) = 2 \text{Ag} (\text{t}) + 2 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$
- 18)  $\text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 19)  $\text{CO} (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 20)  $4 \text{CO} (\text{g}) + 2 \text{SO}_2 (\text{g}) = \text{S}_2 (\text{g}) + 4 \text{CO}_2 (\text{g})$
- 21)  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{HCOH} (\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$
- 22)  $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) = \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{COS} (\text{g})$
- 23)  $4 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + 2 \text{SO}_2 (\text{g}) = 3 \text{S}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 24)  $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CS}_2 (\text{g})$

---

<sup>3</sup> Ulesande tingimused ja arvutatavad suurused antakse õppejõu poolt.

- 25)  $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) + \text{COS} (\text{g}) = \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CS}_2 (\text{g})$
- 26)  $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) = \text{CS}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2 (\text{g})$
- 27)  $\text{CH}_3\text{OH} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH} (\text{g})$
- 28)  $\text{FeO} (\text{t}) + \text{CO} (\text{g}) = \text{Fe} (\text{t}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- 29)  $2 \text{C}_{10}\text{H}_8 (\text{t}) = \text{C}_{14}\text{H}_{10} (\text{t}) + \text{C}_6\text{H}_6 (\text{g})$
- 30)  $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{g})$
- 31)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{v}) = \text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{v})$
- 32)  $\text{CH}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) = 2 \text{CO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g})$
- 33)  $\text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{PCl}_5 (\text{g})$
- 34)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} (\text{t}) = \text{Na}_2\text{HPO}_4 (\text{t}) + 12 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 35)  $\text{MgCO}_3 (\text{t}) = \text{MgO} (\text{t}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- 36)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{t}) + 3 \text{CO} (\text{g}) = 2 \text{Fe} (\text{t}) + 3 \text{CO}_2 (\text{g})$
- 37)  $\text{C} (\text{gr}) + \text{CO}_2 (\text{g}) = 2 \text{CO} (\text{g})$
- 38)  $2 \text{NH}_3 (\text{g}) + 3 \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{N}_2 (\text{g}) + 6 \text{HCl} (\text{g})$
- 39)  $2 \text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = 4 \text{HF} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$
- 40)  $\text{SiO}_2 (\text{kvarts}) + 4 \text{HF} (\text{g}) = \text{SiF}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 41)  $\text{CaF}_2 (\text{t}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{v}) = \text{CaSO}_4 (\text{t}) + 2 \text{HF} (\text{g})$
- 42)  $4 \text{HJ} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{J}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 43)  $2 \text{KClO}_3 (\text{t}) = 2 \text{KCl} (\text{t}) + 3 \text{O}_2 (\text{g})$
- 44)  $\text{ZnS} (\text{t}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) = \text{ZnSO}_4 (\text{t})$
- 45)  $\text{MnO}_2 (\text{t}) + 4 \text{HCl} (\text{g}) = \text{MnCl}_2 (\text{t}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 46)  $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) = \text{HCOOH} (\text{g})$
- 47)  $2 \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) = (\text{H}_2\text{N})_2 \text{CO} (\text{t}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- 48)  $3 \text{H}_2 (\text{g}) + 6 \text{C} (\text{t}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{g})$
- 49)  $6 \text{C} (\text{t}) + 6 \text{H}_2 (\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{g})$
- 50)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{g}) = \text{CH}_3\text{CHO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$

T A B E L I D  
TÄHTSAMAI D FÜÜSIKALISI KONSTANTE

Konstandi nimetus	Tähis	Väärtus SI süsteemis	Teisi väärtusi
Avogadro arv	$N_A$	$6,02 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universaalne gaasikonstant	R	$8,314 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$	$8308,6 \text{ N} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ $0,082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmanni konstant	$k_B$	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$
Plancki konstant	h	$6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
Elektroni laeng	e	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$4,8 \cdot 10^{-10} \text{ alü}$
Faraday arv	F	$9,649 \cdot 10^7 \text{ C} \cdot \text{kmol}^{-1}$	$96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ideaalgaasi moolruumala normaaltingimustes	$V_0$	$22,41 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$	$22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Normaalne õhurõhk	$p_0$	$101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \text{ (Pa)}$	1 atm

IOONIDE AKTIIVSUSKOEFIITSIENDID JA LAHUSE IOONTUGEVUS

Ioontugevuse väärtus	Aktiivsuskoeffitsientide ligikaudsed väärtused		
	Ühelaengulised ioonid	Kahelaengulised ioonid	Kolmelaengulised ioonid
$1 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,95	0,90
$5 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,90	0,80
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,51
0,01	0,89	0,63	0,39
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,78	0,33	0,08
0,2	0,70	0,24	0,04

IOONIDE MOOLJUHTIVUSED VEES LÕPMATUL LAHJENDUSEL  
(25 °C) ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )

Katioon	$\lambda_+ \cdot 10^3$	Anioon	$\lambda_- \cdot 10^3$
H <sup>+</sup>	34,98	OH <sup>-</sup>	19,83
Li <sup>+</sup>	3,86	Cl <sup>-</sup>	7,635
Na <sup>+</sup>	5,010	Br <sup>-</sup>	7,814
K <sup>+</sup>	7,350	I <sup>-</sup>	7,68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,35	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,146
Ag <sup>+</sup>	6,19	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,73
Ca <sup>2+</sup>	11,90	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09
Mg <sup>2+</sup>	10,60	HCOO <sup>-</sup>	5,45
Ba <sup>2+</sup>	12,72	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,00
Zn <sup>2+</sup>	10,56	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	13,86

TUGEVATE ELEKTROLÜÜTIDE AKTIIVSUSKOEPIITSIENTE (25 °C)

Elektrolüüt	MolaaIne kontsentratsioon			
	0,001	0,01	0,1	1
HBr	0,966	0,906	0,796	0,809
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,544	0,265	0,130
KOH	-	0,90	0,82	0,76
Ba(OH) <sub>2</sub>	-	0,712	0,443	-
NaCl	0,967	0,909	0,788	0,66
NaBr	0,968	0,914	0,808	0,686
NaNO <sub>3</sub>	0,967	0,906	0,77	0,55
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,967	0,910	0,808	0,781
NaHCO <sub>3</sub>	0,967	0,909	0,762	0,656
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,887	0,714	0,45	0,20
KCl	0,967	0,905	0,773	0,606
KI	0,965	0,905	0,80	0,68
NH <sub>4</sub> Cl	0,961	0,88	0,74	0,57
AgNO <sub>3</sub>	-	0,90	0,72	0,40
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,88	0,69	0,37	0,11
ZnSO <sub>4</sub>	0,70	0,39	0,15	0,045
CuSO <sub>4</sub>	0,74	0,41	0,16	0,047
HCl	0,001	0,005	0,01	0,02
	0,966	0,929	0,905	0,876
HCl	0,05	0,1	0,2	0,5
	0,830	0,796	0,767	0,758
HCl	1,0	2,0	3,0	4,0
	0,809	1,01	1,32	1,76

ELEKTROODIDE STANDARDPOTENTSIAALE VESILAHUSTES (25 °C)

Elektroodireaktsioon	E° (V)
$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K}$	-2,925
$\text{Ca}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,713
$\text{Mg}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,36
$\text{Zn}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Fe}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,402
$\text{Tl}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Tl}$	-0,335
$\text{Ni}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Hg}_2^{++} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,789
$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{++} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Au}^{+++} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Au}$	+1,498

$\text{Pb(OH)}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb} + 2 \text{OH}^-$	-0,578
$\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{--}$	-0,356
$\text{AgI} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$1/2 \text{Hg}_2\text{I}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + \text{I}^-$	-0,040
$\text{AgBr} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$	+0,098
$1/2 \text{Hg}_2\text{Br}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + \text{Br}^-$	+0,140
$\text{AgCl} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+0,268
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{--}$	+0,615
<hr/>	
$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2 \text{OH}^-$	+0,401
$1/2 \text{I}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{I}^-$	+0,536
$1/2 \text{Br}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Br}^-$	+1,066
$1/2 \text{Cl}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Cl}^-$	+1,358
<hr/>	
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771

## MÖNINGATE LIHTAINETE JA ÜHENDITE TERMODÜNAAMILISED OMADUSED

Valem	Olek	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ põl. kJ/mol	$\Delta H_{298}^{\circ}$ tekke kJ/mol	$\Delta G_{298}^{\circ}$ tekke kJ/mol	$S_{298}^{\circ}$ J/mol.K	Soojumahutus			
						$C_{P298}^{\circ}$ J/mol.K	$C_P^{\circ} = f(T)$ koefits.		
							a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	graf.	-	0	0	5,70	8,67	17,16	4,27	-
Cl <sub>2</sub>	g	-	0	0	223,1	33,95	36,71	1,05	-
H <sub>2</sub>	g	285,9	0	0	130,6	28,84	29,10	-0,84	2,00
N <sub>2</sub>	g	-	0	0	191,6	29,13	27,88	4,27	-
O <sub>2</sub>	g	-	0	0	205,1	29,39	31,48	3,39	-
CO	g	283,1	-110,6	-137,3	198,0	29,18	27,63	5,02	-
CO <sub>2</sub>	g	-	-393,7	-394,6	213,7	37,13	44,16	9,04	-
COCl <sub>2</sub>	g	-	-223,1	-210,6	289,4	60,73	67,19	12,10	-
HCl	g	-	-92,3	-95,3	186,8	29,13	26,54	4,60	-
H <sub>2</sub> O	g	-	-242,0	-228,7	188,8	33,57	30,14	11,30	-
H <sub>3</sub> N	g	-	-46,2	-16,7	192,6	35,66	29,80	25,53	-
NO	g	-	89,9	90,4	210,3	29,89	29,60	3,85	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NO <sub>2</sub>	g	-	33,9	51,9	240,6	37,93	42,95	8,54	-
S	t, romb.	-	0	0	31,9	22,7	15,0	26,1	-
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	g	-	-362,5	-319	310	77,4	53,7	79,5	-
H <sub>2</sub> S	g	-	-20,9	-33,8	205,7	34,2	32,7	12,4	-0,2
CCl <sub>4</sub>	g	-	-103	-60,7	310	83,2	27,6	5,2	-
PCl <sub>3</sub>	g	-	-279,6	-260,6	311,9	74,1	83,7	1,2	-
PCl <sub>5</sub>	g	-	-367,1	-279,2	364,6	113	19,8	449,2	-
PH <sub>3</sub>	g	-	5,4	13,4	210,1	37,1	18,8	60,2	-
NOCl	g	-	52,6	66,4	263,7	38,72	-	-	-
SO <sub>2</sub>	g	-	-297,2	-300,6	248,6	39,81	47,72	7,16	-
SO <sub>3</sub>	g	-	-395,4	-370,5	256,3	50,65	57,34	26,87	-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CS <sub>2</sub>	g	-	115,35	65,11	238,00	45,64	52,13	6,70	-
HF	g	-	-268,80	-270,90	173,63	29,14	27,72	2,93	-
HCl	g	-	-92,38	-95,33	186,81	29,14	26,55	4,61	-
HBr	g	-	-36,26	-53,26	198,63	29,14	26,17	5,86	-
HI	g	-	25,96	1,30	206,46	29,14	26,33	5,95	-
HCN	g	-	130,63	120,17	201,94	35,92	37,34	12,98	-
HNO <sub>3</sub>	g	-	-133,98	-73,65	266,38	58,62	58,62	-	-
	v	-	-173,34	-79,97	155,71	109,95	109,95	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	v	-	-811,90	-687,09	156,97	137,67	137,67	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	g	-	-136,20	-105,50	232,63	43,17	-	-	-
	v	-	-187,75	-118,20	102,33	82,35	82,35	-	-
H <sub>2</sub> O	v	-	-286,04	-237,36	70,00	75,34	75,34	-	-
SiH <sub>4</sub>	g	-	-61,97	-39,36	203,91	42,87	46,08	36,76	-
SiF <sub>4</sub>	g	-	-1552,5	-1509,8	276,55	70,68	95,05	8,58	-
COS	(g)	553,52	-137,33	-169,36	231,71	41,54	48,15	8,46	-

Valem	Nimetus	Olek	$\Delta H_{298}^{\circ}$ KJ/mol	$\Delta H_{298}^{\circ}$ KJ/mol	$\Delta G_{298}^{\circ}$ KJ/mol	$S_{298}^{\circ}$ J/mol.K	Soojusmahtuvus			
							$C_{P298}^{\circ}$ J/mol.K	$C_P^{\circ} = f(T)$ koefits.		
								a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CH <sub>4</sub>	metaan	g	891,0	-74,9	-50,8	186,3	35,74	17,46	60,50	1,12
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	etuün	g	1300,6	226,9	209,4	201,0	44,00	23,45	85,83	-58,20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	eteen	g	1264,9	52,3	68,2	219,6	43,54	4,19	154,71	-81,14
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etaan	g	1561,0	-84,6	-32,9	229,7	52,71	4,48	182,4	-74,95
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propeen	g	2060,0	20,4	62,8	267,1	63,93	3,31	236,0	-117,66
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	tsis-2-buteen	g	2628,6	-5,70	67,2	301,0	78,97	8,58	269,2	83,03
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-butaan	g	-	-126,2	-17,2	310,1	97,45	18,2	303,6	-92,7
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-pentaan	g	3538,7	-146,5	-8,37	349,2	120,29	1,44	476,8	-250,6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benseen	g	3303,9	83,0	129,8	296,4	81,73	-33,91	472,3	-298,5
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-pentadekaan	g	10131	-253,0	75,4	739,8	349,2	19,68	1111,6	740,5
HCOOH	metaanhape	g	-	-362,9	-335,9	251,2	54,43	30,69	89,26	-34,58
CH <sub>3</sub> COOH	etaanhape	g	-	-436,7	-381,9	293,5	47,31	21,77	193,3	-76,83
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	fenool	t	3065,7	-156,0	-40,8	142,3	133,1	23,03	288,1	217,7
(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CO	karbamiid	t	634,7	-333,4	-197,3	104,7	93,20	-	-	-

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
$C_4H_6$	1,3-butadien	g	2543,56	110,24	150,73	278,94	79,60	-2,96	340,33	-223,84
$C_6H_{12}$	1-hekseen	g	4037,36	-41,70	87,68	384,91	132,43	8,63	515,0	-282,2
$C_7H_8$	metüülbenseen	g	3950,77	50,08	122,39	319,97	103,84	-33,91	557,44	-342,61
$C_{10}H_8$	naftaliin	t	5160,48	78,51	201,39	167,52	167,06	167,06	-	-
$C_{14}H_{10}$	antratseen	t	7119,57	106,90	263,57	207,68	208,1	208,1	-	-
$OH_2O$	metanaal	g	561,48	-116,27	-110,12	220,24	35,38	18,83	58,41	-15,62
$C_2H_4O$	etanaal	g	1172,36	-166,48	-133,82	265,87	62,80	31,07	121,55	-36,51
$C_3H_6C$	atsetoon	g	-	-216,84	-152,57	296,10	124,81	22,48	201,94	-63,56
$CH_3OH$	metanool	g	-	-201,31	-162,00	237,82	49,41	20,43	103,75	-24,66
		v	715,56	-238,74	-166,35	126,87	81,65	81,65	-	-
$C_2H_5OH$	etanool	g	-	-235,48	-168,74	282,20	71,18	20,71	205,53	-100,00
		v	1371,66	-277,83	-174,90	160,78	111,46	106,60	-165,80	573,62
$C_3H_7OH$	propanool	g	-	-260,52	-165,43	323,45	-			
$C_3H_5(OH)_3$	propaantriool	v	1662,24	-669,10	-477,38	204,62	150,31			
$C_4H_8O_2$	etüületanaat	v	2248,00	-471,33	-324,91	259,60	169,15			
$C_4H_{10}O$	dietüüleeter	v	2728,67	-273,41	-116,73	253,31	170,83			
$C_6H_{12}O$	tsükloheksanool	v	3729,36	-349,41	-134,28	199,72	209,06			

## S i s u k o r d

I. GAASIDE SEADUSED JA OLEKUVÖRRANDID .....	3
1. Ideaalgaas .....	5
2. Reaalgaasid .....	11
II. TERMODÜNAAMIKA ALUSED .....	14
1. Termodünaamika I seadus .....	15
2. Töö, soojus ja energia ideaalgaasi protsesside korral .....	18
3. Ringprotsessid .....	21
4. Entroopia .....	23
5. Termodünaamilised potentsiaalid .....	28
6. Clausiuse-Clapeyroni võrrand .....	32
III. LAHUSED .....	35
1. Mitmekomponendiliste süsteemide koostise ja omaduste väljendamine .....	39
2. Ideaalsed lahused .....	41
3. Lahjendatud lahused. Raoult'i ja Henry seadused .....	45
4. Lahjendatud lahuse osmootne rõhk, külmumis- ja keemistemperatuur .....	47
5. Jaotusseadus lahjendatud lahuses .....	51
6. Fugatiivsus .....	53
7. Reaalsed lahused. Aktiivsus .....	56
IV. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE TERMODÜNAAMIKA .....	59
1. Reaktsioonide soojusefektid. Hessi seadus ....	64
2. Reaktsiooni soojusefekti sõltuvus temperatuurist .....	67
3. Keemiline tasakaal .....	70
4. Reaktsiooni tasakaalukonstant erinevatel temperatuuridel .....	74
5. Tasakaalukonstant ja reaktsiooni vaba energia. ....	76

V. FAASIDE TASAKAALU DIAGRAMMID .....	83
VI. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE KINEETIKA .....	88
1. Reaktsiooni kiirus ja kiiruskonstant .....	91
2. Reaktsiooni järgu määramine .....	95
3. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist. Aktiveerimisenergia .....	98
VII. ELEKTROLÜÜDID .....	101
1. Elektrolüütide elektrijuhtivus .....	104
2. Ioonide ülekandearvud .....	108
3. Elektrolüütide aktiivsused .....	110
4. Lahustuvuskorrutis .....	112
5. Elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid ..	114
VIII. ELEKTROKEEMILISED PROTSESSID .....	119
1. Galvaanielemendi termodünaamika .....	123
2. Elektromotoorjõud ja elektrodipotentsiaalid	126
3. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotent- siaal .....	131
4. Potentsiomeetriliste mõõtmiste rakendusi ...	133
5. Elektrolüüs ja polarisatsioon .....	138
Kirjandus .....	143
Harjutusülesanded termokeemilisteks ja keemilise ta- sakaalu arvutusteks .....	146
Tabelid .....	148

ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.  
Составители Велло П а с т, Хелдур К е й с.  
На эстонском языке.  
Тартуский государственный университет,  
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Каммоли, 18.  
Vastutav toimetaja A. Kõõrits.  
Korrektor L. Jago.  
Paljundamisele antud 28.06.1982.  
Formaat 60x84/16.  
Rotaatoripaber.  
Masinakiri. Rotaprint.  
Tingtrükipoognaid 9,3.  
Argvestuspoognaid 8,26. Trükipoognaid 10,0.  
Trükiarv 300.  
Tell. nr. 691.  
Hind 25 kop.  
TRÜ trükikoda. ENSV, 202400 Tartu, Pälsoni t. 14.