



E. TALTS

Reaktsiooni  
tasakaal  
gaasi faasis

TALLINN  
1966

-27989

TALLINNA POLÜTEHNILINE INSTITUUT  
Anorgaaniliste ainete tehnoloogia kateeder

E. Talts

FÜÜSIKALISE KEEMIA PRAKTIKUM  
REAKTSIOONI TASAKAAL GAASI FAASIS

Tallinn

1966

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
Кафедра технологии неорганических веществ

Э. Талтс

Практикум по физической химии  
Химическое равновесие в газовых реакциях  
На эстонском языке

S i s u k o r d

Keemiline tasakaal . . . . .	3
Reaktsiooni tasakaalukonstandi tempera- tuurolenevus . . . . .	16
Näidisülesanded . . . . .	21
Ulesanded lahendamiseks . . . . .	39
Praktiline töö. Generaatorigaasi reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurolenevuse määramine ja reaktsiooni soojusefekti arvutamine . . . . .	43
Kasutatud kirjandus . . . . .	47

Vastutav toimetaja M. Raukas

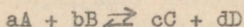
---

Trükkimisele antud 15.IV 66. Paber 60x84, 1/16  
Trükipg. 3,0. Tingpg. 2,8. Tiraaž 400  
MB-04239. TPI rotaprint, 1966. Tell. nr.191  
2  
Lind 8 kop.

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

## KEEMILINE TASAKAAL

Vaatleme püsival temperatuuril kulgevat reaktsiooni



gaasi faasis. Reaktsioon on võimalik ainult reageerivate molekulide omavahelisel kokkupõrkel ning kokkupõrgete arv on võrdeline kokkupõrkavate molekuliliikide kontsentratsioonide korrutisega. Reaktsiooni kiiruseks nimetatakse reageerivate ainete kontsentratsioonide muutusi ajaühikus. Pärisuunalise reaktsiooni kiirus on võrdeline korrutisega, milles reageerivate ainete kontsentratsioonid esinevad astmetes, mis võrduvad reaktsioonivõrrandi stöhhiomeetriliste koefitsientidega  $a$  ja  $b$

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b.$$

Vastassuunalise reaktsiooni kiirus on aga võrdeline reaktsiooni tagajärjel tekkivate ainete kontsentratsioonide vastava korrutisega:

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d.$$

Siin tähistavad  $v_1$  ja  $v_2$  reaktsioonide kiirusi,  $k_1$  ja  $k_2$  võrdelisuse tegureid, mida nimetatakse reaktsiooni kiiruskonstantideks. Reaktsiooni kiiruskonstant võrdub reaktsiooni kiirusega tingimusel, mille juures kõik reageerivate ainete kontsentratsioonid võrduvad ühega. Nurksulgudesse pandud ainete sümbolid tähistavad nende ainete kontsentratsioone (  $\frac{\text{mool}}{\text{liiter}}$  või  $\frac{\text{kmool}}{\text{m}^3}$  ) reaktsioonisegus ning vas-

tavad väikesed tähed nende ainete moolide arvu reaktsiooni-  
võrrandis - stöhiomeetrilisi koefitsiente.

Reaktsiooni vältel vähenevad lähteainete A ja B kontsentratsioonid, reaktsiooniproduktide kontsentratsioonid aga suurenevad reaktsiooni kulgemisel. Seetõttu väheneb reaktsiooni vältel pärisuunalise reaktsiooni kiirus ning kasvab vastassuunalise reaktsiooni kiirus kuni ajani, mil mõlema reaktsiooni kiirused saavad võrdseks. Sellest momendist alates ei muutu ainete kontsentratsioonid reaktsioonisegus, sest ajaühikus tekib niisama palju reaktsiooniprodukte juurde, kui neid vastassuunalise reaktsiooni tagajärjel ära reageerib. Seda süsteemi olekut, milles päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on võrdsed, nimetatakse tasakaaluolekuks, mille juures kehtivad vahekorrad

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d,$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1)$$

Päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruskonstantide suhet nimetatakse reaktsiooni tasakaalukonstandiks, mis ei olene reaktsioonist osavõtivate ainete kontsentratsioonidest, vaid ainult temperatuurist. Reaktsiooni tasakaaluolek ise loomustab seda piiri, milleni reaktsioon antud tingimustes saab iseendast, ilma välise tööta kulgeda. Antud juhul tähistatakse tasakaalukonstanti  $K_c$ -ga sellepärast, et konstant on avaldatud reaktsioonist osavõtivate ainete kontsentratsioonide abil. Avaldusest on näha, et muid  $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$  on konstantne suurus, mis ei olene sellest, kas segus olid algul ainult lähteained või ainult reaktsiooniproduktid või kõikide komponentide segu.

Samale tulemusele jõuame ka siis, kui tuletame reaktsiooni tasakaalukonstandi termodünaamiliselt, mitte aga mole-

kulaarkineetilisel, nagu tegime eespool. Tuletades reaktsiooni tasakaalu seaduspärasusi termodünaamika alusel, võib lähtuda nii ringprotsesside kui ka termodünaamiliste funktsioonide meetodist. Kasutame siin viimast meetodit kui levinumat.

Kui tahame määrata tasakaalutingimusi termodünaamilistes süsteemides, peame leidma suuruse, mis iseloomustaks füüsikalise-keemilise tasakaalu niisamuti kui potentsiaalse energia minimaalne väärtus mehhaanilise tasakaalu. Selleks sobiv funktsioon on termodünaamilise süsteemi "vaba energia"

9. Füüsikalise-keemiliste süsteemide tasakaaluolekut antud konstantsel temperatuuril iseloomustab siis selle funktsiooni minimaalne väärtus. Vaba energia kasutamiseks tasakaaluolekute määramisel peame leidma tema seose suurustega, mida saab otseselt mõõta. Kasutame selle seose leidmiseks teist termodünaamika seadust.

Keemilise reaktsiooni uurimisel on esimesteks küsimusteks: kas reaktsioon antud tingimustes üldse toimub või mitte ning millises suunas ja kui kaugemale ta kulgeb? Nendele küsimustele saab vastata, rakendades teist termodünaamika seadust.

Teise termodünaamika seaduse põhiväide seisneb selles, et ka täiesti pööratavalt läbiviidud protsessi puhul saadakse tööd ainult süsteemi kogu energia muutuse ühe osa arvel, teine osa aga ei muutu tööks, vaid eraldub alati soojusena. Enamik keemilisi reaktsioone toimub konstantsel rõhul ja temperatuuril, sellepärast vaatleme süsteemi peamiselt neis tingimustes.

Matemaatilisel avaldub teise termodünaamika seaduse põhiväide järgmiselt:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (2)$$

Protsessi kogu energia (ehk entalpia) muutus  $\Delta H$  võrdub reaktsiooni isobaarse soojusefektiga reaktsiooni täiesti mittepöörataval kulgemisel, kui reaktsioonil tööd ei esine. Soojushulk, mida ka täiesti pööratavalt läbiviidud protsessil ei saa üle viia tööks,  $Q$  pöörat.,

võrdub absoluuttemperatuuri ja süsteemi olekufunktsiooni entroopia ( $S$ ) muutuse korrutisega:

$$Q_{\text{pöörat.}} = T \Delta S,$$

millest saame avalduse entroopia muutuse arvutamiseks

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{pöörat.}}}{T}.$$

Maksimaalselt tööks muunduda võiva energia hulk võrdub aga protsessi vältel toimuva vaba energia muutusega  $\Delta G$ .  $\Delta G$  on maksimaalne energiahulk, mida antud tingimustes saab üle viia kasulikuks tööks. Seda suurust nimetatakse ka süsteemi töö- võime muutuseks konstantsel rõhul ja temperatuuril või süsteemi isobaarilis-isotermilise potentsiaali muutuseks. Nime- tame funktsiooni  $G$  edaspidi vabaks energiaks (Gibbsi vaba energia) mida vanemas kirjanduses tähistatakse  $Z$  ja  $\Phi$ ).

Kui reaktsioon toimub konstantse ruumala ja temperatuuri juures, siis kehtib seos

$$\Delta U = \Delta F + T \Delta S, \quad (3)$$

kus  $\Delta U$  on süsteemi siseenergia ja  $\Delta F$  vaba energia konstant- sel ruumalal ja temperatuuril (Helmholtzi vaba energia).

Teatud hulga aine vaba energia, nagu iga teinegi potent- siaalfunktsioon, väheneb tööd tehes. Iseenesest kulgevad protsessid kulgevad potentsiaali vähenemise suunas. Kui vaba energia  $G$  mõne reaktsiooni tagajärjel väheneb, kulgeb reakt- sioon iseenesest selles suunas. Nii saab  $\Delta G$  märgi järgi otsustada reaktsiooni suuna üle, tema absoluutne suurus mää- rab aga reaktsiooni "liikumapaneva jõu" ehk "afiinsuse". Kui reaktsioon on jõudnud tasakaalulekusse, on vaba energia  $G$  saavutanud neis tingimustes võimaliku minimaalse väärtuse ega muutu enam. Tasakaalus oleval süsteemil  $\Delta G = 0$  ( $p$  ja  $T$  konstantsed) või  $\Delta F = 0$  ( $v$  ja  $T$  konstantsed).

Vaba energia  $G$  on samuti nagu entalpia  $H$  ja entropia  $S$  olekufunktsioon, s.t. et tema muutuse suurus sõltub ainult süsteemi alg- ja lõppolekust, mitte aga protsessi lä- biviimise teest. Sellepärast saab  $\Delta G$  suurust keemilise

reaktsiooni juures arvutada analoogiliselt hessi seadusega, mis kehtib reaktsiooni soojusefektide  $\Delta H$  arvutamisel. Tabeleisse [1, 3]<sup>x</sup> on kogutud ühendite tekkereaktsioonide  $\Delta g^\circ$  väärtused 298°K ja 1 atm rõhu juures. Neist saab arvutada reaktsioonide vaba energia muutuse  $\Delta g_r^\circ$  neis tingimustes

$$\Delta g_r^\circ = \sum_n \Delta g^\circ_{\text{tekke prod.}} - \sum_n \Delta g^\circ_{\text{tekke lähte}} \quad (4)$$

Näitena toodud reaktsiooni korral:

$$\Delta g_r^\circ = c \Delta g_C^\circ + d \Delta g_D^\circ - a \Delta g_A^\circ - b \Delta g_B^\circ$$

Indeks *c* üleval tähistab standardtingimusi.

Reaktsioonil esinev vaba energia muutus on võrdne reaktsiooniproduktide ja lähteainete tekkereaktsioonide vaba energia muutuste algebraliste summade vahega. Lihtsustatult kasutatakse sageli termini "reaktsiooni vaba energia muutus" asemel terminit "reaktsiooni vaba energia".

Tasakaalu arvutamisel vajatakse ka üksikute ainete keemilisi potentsiaale. Puhta aine vaba energia sõltub aine keemilisest iseloomust, aine hulgast, agregaatolekust; temperatuurist ja rõhust. Kui *n* mooli aine vaba energia võrdub *g*-ga, siis ühe mooli vaba energia *g* võrdub  $\frac{g}{n}$ . Suurus *g* iseloomustab ainet kindlas agregaatolekus ning kindla rõhu ja temperatuuri juures. Seda suurust nimetatakse ka keemiliseks potentsiaaliks  $\mu$ .

$$\mu = g = \frac{g}{n} \quad (\text{puhta aine korral}).$$

Lahustes pole keemiline potentsiaal ja mooli vaba energia nii lihtsas seoses. Kui segudes, milles on kaks või enam ainet, mis keemiliselt ei ühine ega teineteises ei lahustu, on süsteemi vaba energia võrdne kahe puhta komponendi vabade energiatega summaga. Lahuses oleva aine *i* keemiliseks potentsiaaliks

[ ] olevad numbrid viitavad kirjanduse loetelule lk-1 47.

siaaliks nimetatakse kogu süsteemi vaba energia muutust, kui aine moolide arv  $n_1$  muutub ühe võrra, sealjuures aine i kontsentratsioon aga praktiliselt ei muutu. (Iahust on nii palju, et 1 mooli lisamine kontsentratsiooni märgatavalt ei muuda). Ka kõik teised termodünaamilised olekuparameetrid (rõhk  $p$ , temperatuur  $T$  ja teiste komponentide moolide arvud  $n_j$ ) jäävad sealjuures konstantseiks

$$\mu_i = \left(\frac{4g}{n_i}\right)_{p,T,n_j} \quad (\text{lahuses olevale ainele}).$$

Ideaalgasi keemilise potentsiaali avaldise leiame järgmiselt: kui laseme gaasi paisuda konstantsel temperatuuril, teeb gaas paisumistööd ja tema töövoime väheneb  $-dG$  võrra:

$$pdv = -dG.$$

Asetades ideaalgasi võrrandist  $p = n \frac{RT}{V}$  sellesse avaldisse, saame integreerides

$$-G = nRT \ln v + c = -nRT \ln p + c'$$

$$\text{või } G = \text{const.} + nRT \ln p.$$

Kui  $p = 1$ , siis  $G = G^0 = \text{const.}$  ja

$$G = G^0 + nRT \ln p. \quad (5)$$

Ümberarvutatult ühele moolile saame puhta aine jaoks

$$\mu_{i,0} = \mu_{i,0} + RT \ln p_{i,0}. \quad (5a)$$

$p_{i,0}$  on gaasi rõhk või auru puhul küllastatud auru rõhk. Indeks  $o$  üleval tähistab standardolekut, indeks  $o$  all puhast ainet, harilikult jäetakse see kirjutamata.  $\mu_{i,0}$  on konstantsel temperatuuril konstantne suurus.

Kui gaas esinet segus, siis saame:

$$\mu_i = \mu_{i,0}^o + RT \ln p_i, \quad (5b)$$

kus  $p_i$  on gaasi osarõhk.

See võrrand kehtib ideaalsetele süsteemidele, milles komponendid üksteist ei mõjosta. Reaalsetes süsteemides esineb kõrvalekaldumisi molekulidevaheliste vastasmõjude tagajärjel. Sel juhul kehtib eelmine võrrand, kui asendada selles rõhu  $p$  fugitiivsusega  $f$ , mis võtab arvesse aine kõrvalekaldumist ideaalsest olekust

$$f_i = \gamma_i \cdot p_i,$$

kus  $\gamma_i$  on aktiivsuse koefitsient.

Lahuses olevate ainete kõrvalekaldumist ideaalsest olekust võetakse arvesse, korrutades kontsentratsiooni aktiivsuse koefitsiendiga  $\gamma$ . Saadud suurust nimetatakse aktiivsuseks  $a$ :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i.$$

Kui reaktsiooni vältel muutub komponendi  $i$  moolide arv  $\Delta n_i$  võrra, siis muutub selle tagajärjel süsteemi vaba energia  $\Delta G_i$  võrra:

$$\Delta G_i = \Delta n_i \cdot \mu_i.$$

Olgu näitena toodud reaktsioonist osavõtvate gaaside keemilised potentsiaalid vastavalt  $\mu_A, \mu_B, \mu_C$  ja  $\mu_D$ .

Konstantse temperatuuri ja rõhu juures on suletud süsteemi tasakaaluolekus  $\Delta G = 0$ . Kui süsteemist kaob  $a$  mooli  $A$ -d ja  $b$  mooli  $B$ -d, väheneb süsteemi vaba energia summa  $a\mu_A + b\mu_B$  võrra. Samaaegselt suureneb süsteemi keemiline potentsiaal  $c$  mooli  $C$  ja  $d$  mooli  $D$  tekkimisel summa  $c\mu_C + d\mu_D$  võrra.

Et tasakaaluolekus  $\Delta G = 0$ , siis

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0.$$

Ideaalgasidele on see avaldis vastavalt võrrandile (5b)

$$(c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ}) + RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B) = 0$$

$$\ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = - \frac{1}{RT} (c \mu_C^0 + d \mu_D^0 - a \mu_A^0 - b \mu_B^0).$$

Võrrandi parem pool on konstantsel temperatuuril konstantne suurus ning sellepärast peab olema konstantne ka võrrandi vasak pool. Tähistame konstantse suuruse

$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p \quad (6)$$

ning nimetame  $K_p$  reaktsiooni tasakaalukonstandiks, mis on avaldatud osarõhkude abil.

Ideaalgasidel on osarõhud ja kontsentratsioonid seotud järgmiselt:

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

kus  $C_i$  on komponendi kontsentratsioon, mida eespool tähistasime nurksulgudesse asetatud sümboliga. Tasakaalukonstandi võime kirjutada järgmiselt:

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c \cdot (RT)^{c+d-a-b}$$

Tähistame gaasiliste ainete moolide arvu muutuse reaktsioonivõrrandis  $\Delta n$ -ga ja kirjutame:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{või} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}. \quad (7)$$

Sellest vahekorrast näeme, et  $K_p$  ja  $K_c$  arvulised väärtused on võrdsed ainult siis, kui  $\Delta n = 0$ .

Ideaalgaside osarõhku avaldatakse ka moolmurru  $x_i$  abil, mis on defineeritud järgmiselt:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

kus  $n_i$  tähistab komponendi  $i$  moolide arvu gaasisegus,  $\sum n_i$  kõikide segu komponentide, kaasa arvatud ka reaktsioonist mitte osavõtvad gaasid, moolarvude summat.

$$p_i = x_i \cdot p.$$

Siin  $p$  tähistab gaasisegu üldrõhku.

Tasakaalukonstandi võime kirjutada kujul:

$$K_p = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} p^{\Delta n} = K_x \cdot p^{\Delta n} \quad (8)$$

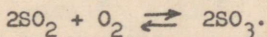
või

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta n}.$$

Sellest avaldisest näeme, et erinevalt  $K_p$ -st ja  $K_c$ -st, oleneb  $K_x$  arvuline väärtus süsteemi üldrõhust. Rõhu mõju on vastavuses Le Chatelier' printsiibiga: rõhu suurendamisel nihkub reaktsiooni tasakaal suunas, milles väheneb süsteemi ruumala, s.t. väheneb gaasiliste ainete moolide arv. Kui gaasiliste ainete moolide arv ei muutu reaktsiooni tagajärjel, siis rõhk ei avalda mõju tasakaalusegu koostisele.

Konkreetselt reaktsiooni jaoks on tasakaalukonstandi arvuline väärtus ka reaktsioonivõrrandi kirjutusviisist.

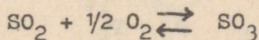
Vaatleme näitena vääveldioksiidi hapendamisreaktsiooni vääveltrioksiidiks:



Niiviisi kirjutatud reaktsiooni tasakaalukonstant

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}.$$

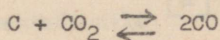
Reaktsioonivõrrandile





$K_p'$  on konstantne seni, kuni süsteemis leidub veel tahket komponenti A.

Reaktsioonidel, milles esineb tahkeid ja vedelaid komponente, ei esine nende aururõhud  $K_p$  avaldises. Näiteks reaktsiooni



tasakaalukonstant on

$$K_p' = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

Vaatleme nüüd reaktsiooni konstantse rõhu ja temperatuuri juures, kuid valime komponentide osarõhud täiesti meelevaldsed ja tasakaaluosarõhkudest erinevad. Olgu süsteemis kõiki aineid nii palju, et a mooli A ja b mooli B reageerimisel ning c mooli C ja d mooli D tekkimisel kontsentratsioonid süsteemis märgatavalt ei muutu. Kui reageerisid need ainehulgad, siis süsteemi vaba energia muutus:

$$\begin{aligned} \Delta g &= \sum \mu_i' dn_i = c \mu_C' + d \mu_D' - a \mu_A' - b \mu_B' = \\ &= (c \mu_C^0 + d \mu_D^0 - a \mu_A^0 - b \mu_B^0) + RT (c \ln p_C' + d \ln p_D' - \\ &\quad - a \ln p_A' - b \ln p_B'). \end{aligned}$$

$P_i'$ -ga tähistame komponentide osarõhke valitud lähteolekus. Eespool nägime, et esimestes sulgudes olev summa võrdub  $-RT \ln K_p$  ning käesoleval juhul

$$\Delta g = RT(c \ln p_C' + d \ln p_D' - a \ln p_A' - b \ln p_B') - RT \ln K_p$$

$$\Delta g = RT \left( \ln \frac{P_C'^c \cdot P_D'^d}{P_A'^a \cdot P_B'^b} - \ln K_p \right). \quad (10)$$

Reaktsioonidele, mis kulgevad konstantsel ruumalal ja temperatuuril, on  $\Delta F = 0$ . Neis tingimustes saame tuleta-  
da võrrandi

$$\Delta F = RT \left( \ln \frac{[C]'^c [D]'^d}{[A]'^a [B]'^b} - \ln K_c \right). \quad (10 a)$$

Mõlemat võrrandit nimetatakse reaktsiooni isotermi võrran-  
diks, sest nad kehtivad konstantsel temperatuuril.

Reaktsiooni isotermi võrrandi abil saab arvutada suuna,  
milles reaktsioon kulgeb komponentide etteantud osarõhkude  
või kontsentratsioonide juures. Kui valitud lähtekontsentratsio-  
onide puhul isotermi võrrandist arvutatud  $\Delta G$  või  
 $\Delta F$  on negatiivsed, siis kulgeb reaktsioon iseendast päri-  
suunaliselt. Kui  $\Delta G$  või  $\Delta F$  väärtused on positiivse mär-  
giga, võib reaktsioon iseendast kulgeda ainult vastassuunali-  
selt. Kui  $\Delta G$  või  $\Delta F$  võrduvad nulliga, võrduvad vali-  
tud osarõhud tasakaalu osarõhkudega.

Erinevaid keemilisi reaktsioone võib võrrelda nende  
reaktsioonivõime suhtes. Puhaste kondenseeritud ainete reakt-  
sioonivõimet võrreldakse rõhul 1 atm, gaaside ja lahuste  
puhul aga tingimusel, milles kõigi komponentide aktiivsused  
võrduvad ühega. Neid olekuid nimetatakse standardseiks.  
Gaasisegudes, milles rõhk pole väga kõrge, vastab standard-  
olek tingimusele, et kõigi komponentide osarõhud võrduvad  
1 atm ( $1,01325 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}$ ):

$$p_C' = p_D' = p_A' = p_B' = 1 \text{ atm.}$$

Sel tingimusel isotermi võrrand muutub:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \quad (11)$$

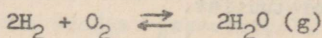
kus  $\Delta G^\circ$  on standard vaba energia muutus ehk reaktsiooni  
standardafiinsus, mis on reaktsioonivõime mõõduks.

Reaktsiooni  $\Delta G^\circ$  väärtust kasutatakse tasakaalu-  
konstandi arvutamiseks.

Reaktsiooni isotermi võrrandi tulebasime tingimusel, milles rõhud on avaldatud atmosfäärides. Siis saame  $\Delta G^\circ$  väärtustest arvutada  $K_p$  väärtused, milles rõhud on antud atmosfäärides.

Üle minnes SI mõõdusüsteemile, arvutame aga järgmiselt:

Näiteks on reaktsioonile



$$\Delta n = -1 \text{ ja}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad [\text{atm}]^{-1}$$

Asendades 1 atm  $1,0133 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ -ga, tähistame tasakaalukonstandi  $K_p'$ -ga.

$$K_p' = K_p \cdot (1,0133 \cdot 10^5)^{\Delta n} \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]^{\Delta n}$$

Standardafiinsuse  $\Delta G^\circ$  arvutamiseks saame järgmise avaldise:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= -RT \ln K_p = -RT \ln K_p' (1,0133 \cdot 10^5)^{-\Delta n} = \\ &= \Delta n RT \ln 1,0133 \cdot 10^5 - RT \ln K_p' = 8,3143 \cdot 2,303 \cdot \\ &\quad \cdot 5,0057 \Delta n T - RT \ln K_p' \end{aligned}$$

$$\Delta G_T^\circ = 95,728 \Delta n T - RT \ln K_p' \quad (12)$$

$298^\circ \text{K}$  juures on võrrandil kuju

$$\Delta G_{298}^\circ = 2,852 \cdot 10^4 \Delta n - 5,699 \cdot 10^3 \lg K_p' \quad (12 \text{ a})$$

REAKTSIOONI TASAKAALUKONSTANDI TEMPERAATUUR-  
OLENEVUS

Tuletame tasakaalukonstandi vaba energia temperatuur-olenevusest.

Diferentseerime reaktsiooni isotermi võrrandit (10) T suhtes eeldusel, et  $p_A'$ ,  $p_B'$ ,  $p_C'$  ja  $p_D'$  on ette antud ega olene temperatuurist.

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = R \ln \left( \frac{p_C' \cdot p_D'}{p_A' \cdot p_B'} \right) - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Asetame diferentseerimise tulemuse ning  $\Delta G$  väärtuse isotermi võrrandist (10) Gibbs-Helmholtzi võrrandisse

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \quad (-\Delta S = \frac{\partial \Delta G}{\partial T})$$

ning saame

$$RT \left( \ln \frac{p_C' \cdot p_D'}{p_A' \cdot p_B'} - \ln K_p \right) = \Delta H + RT \ln \left( \frac{p_C' \cdot p_D'}{p_A' \cdot p_B'} \right) - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Pärast taandamist ja ümberkirjutamist saame:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (13)$$

Seda võrrandit nimetatakse reaktsiooni isobaari võrrandiks.

Kui reaktsioon toimub konstantse ruumala juures, saab tuletada võrrandist

$$\Delta F = \Delta U + T \frac{\partial \Delta F}{\partial T}$$

võrrandi

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (13 a)$$

mida nimetatakse reaktsiooni isohoori võrrandiks.

Reaktsiooni soojusefektide  $\Delta H$  ja  $\Delta U$  märgist oleneb ka tuletise  $\frac{d \ln K_p}{dT}$  märk reaktsiooni isobaari ja isohoori võrrandis.

Kui  $\Delta H > 0$ , s.t. et keemilisel reaktsioonil soojus neeldub (endotermiline reaktsioon), siis on ka tuletise märk positiivne ja tasakaalukonstant suureneb temperatuuri tõusuga (reaktsiooni tasakaal nihkub paremale). Kui  $\Delta H < 0$ , s.t. reaktsioonil eraldub soojus (eksotermiline reaktsioon), siis tuletise märk on negatiivne ja tasakaalukonstant väheneb temperatuuri tõusuga (reaktsiooni tasakaal nihkub vasakule). Kui  $\Delta H = 0$ , siis reaktsiooni tasakaalukonstant ei sõltu temperatuurist.

Kirjutame isobaari võrrandi ümber kujul

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

ning integreerime seda võrrandit.

Kõige lihtsamal juhtumil võib oletada, et  $\Delta H$  ei sõltu temperatuurist väikeses temperatuurivahemikus. Siis saame pärast integreerimist määrata integraali

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

ning rajades  $T_1$ -st  $T_2$ -ni

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right). \quad (14)$$

Sellest vahekorrast saab arvutada  $K_{p2}$  väärtuse temperatuuril  $T_2$ , kui on teada  $K_{p1}$  väärtus temperatuuril  $T_1$  ja reaktsiooni soojusefekt  $\Delta H$ . Kui katseliselt on määratud  $K_p$  väärtus vähemalt kahel temperatuuril, siis saab isobaari võrrandist arvutada  $\Delta H$ . Soojusefekti arvutatakse sel teel just kõrgematel temperatuuridel toimuvate reaktsioonide korral, kus kalorimeetrilise mõõtmise vead on suured.

Kui on teada kõigi reaktsioonist osavõtivate ainete moolsoojuste temperatuurolenevused kujul

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2},$$

saab integreeritud Kirchhoffi võrrandi abil avaldada reaktsiooni soojustefekti temperatuuri funktsioonina

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T},$$

millest saab arvutada  $\Delta H_0$ , kui on teada  $\Delta H_T$  väärtus ühel temperatuuril. Tabeleis on  $\Delta H$  väärtus antud 298°K juures [3, 5].

Asetame selle  $\Delta H_T$  väärtuse isobaari võrrandisse ja saame:

$$d \ln K_p = \frac{(\Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \Delta c'T^{-1})}{RT^2} dT.$$

Selle võrrandi integreerimisel saame määrata integraali

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2} + I. \quad (15)$$

Üle minnes kümnendlogaritmidle ja võttes R väärtuseks 1,987 cal/deg. mool, ja  $\Delta H_0$  kaloreis ning moolsoojused cal/deg. mool, saame:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + \frac{\Delta a \lg T}{1,987} + \frac{\Delta b}{2,4,575} T + \frac{\Delta c}{6,4,575} T^2 - \frac{\Delta c'}{2,4,575} T^{-2} + I'. \quad (15 a)$$

Kui R väärtuseks võtta 8,3143 J/deg. mool,  $\Delta H_0$  avaldada džaulides ning moolsoojused J/deg. mool, siis saame:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{19,148 T} + \frac{\Delta a \lg T}{8,3143} + \frac{\Delta b}{2,19,148} T + \frac{\Delta c}{6,19,148} T^2 - \frac{\Delta c'}{2,19,148} T^{-2} + I''. \quad (15 b)$$

Integreerimiskonstandi I arvuline väärtus oleneb ühikute valikust. I leidmiseks Nernsti soojusteoreemi rakendamata peab teada olema vähemalt üks katseliselt määratud  $K_p$  väärtus. Enamikul juhtudel on tasakaalukonstantide täpne määramine seotud suurte katseliste raskustega. Sellepärast on tarvis meetodit tasakaalukonstantide arvutamiseks ainult reaktsioonisoojusefektide ja moolsoojuste järgi. Selleks annab aluse Nernsti soojusteoreem. Nernst väidab oma soojusteoreemis, et kondenseeritud süsteemis (kristalsetest ainetest koosnevas süsteemis) toimuva reaktsiooni  $\Delta G$  väärtus ligineb absoluutsele nullile lähenedes reaktsiooni  $\Delta H$ -le ning

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0.$$

Et  $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$ , siis tähendab see, et neis reaktsioonides ka  $\Delta S$  läheneb absoluutse nulli juures 0-le.

Planck avardas Nernsti postulaati väitega: absoluutse nulli juures on korrapäraselt ehitatud kristallilise elemendi või puhta ühendi entroopia võrdne nulliga, iga teises olekus on aga ainete entroopia nullist suurem.

See väide võimaldab arvutada entroopia absoluutväärtusi kõigile reaktsioonist osavõtvatele ainetele, millele katseliselt on määratud moolsoojuse temperaturolenevus, alates absoluutsele nullile lähedastest temperatuuridest ( $\sim 15^\circ\text{K}$ ) kuni temperatuurini, mille juures soovitatakse arvutada reaktsiooni tasakaalukonstanti, ning samuti kõikide selles temperatuurivahemikus toimuvate faasimuundumiste soojusefektid ja temperatuurid.

Antud temperatuurile vastava absoluutse entroopia  $S_T$  arvutame järgmiselt:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{I-II}}} \frac{C_{p\text{I}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{I-II}}}{T_{\text{I-II}}} + \int_{T_{\text{I-II}}}^{T_{\text{sul.}}} \frac{C_{p\text{II}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{sul.}}}{T_{\text{sul.}}} + \\ + \int_{T_{\text{sul.}}}^T \frac{C_{p\text{ ved.}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{aur}}}{T_{\text{keem.}}} + \int_{T_{\text{keem.}}}^T \frac{C_{p\text{ gaas}}}{T} dT. \quad (16)$$

Selles avaldises vastavad  $T_{I-II}$  ja  $\Delta H_{I-II}$  tahke aine võimalikule kristallstruktuuri muutusele,  $C_{pI}$  ja  $C_{pII}$  on erineva kristallstruktuuriga tahke faasi moolsoojused. Absoluutsete entroopiate väärtused 298°K juures on antud tabelleis [1,3,5].

Kui on teada kõigi reaktsioonist osavõtvate ainete absoluutsete entroopiate väärtused ja samuti nende tekkesoojuste temperatuurolenevus, siis saab vajalikul temperatuuril arvutada reaktsiooni vaba energia muutuse  $\Delta G$  ja sellest tasakaalukonstandi  $K_p$ .  $\Delta G_T$  arvutamiseks vajame  $\Delta H_T$  ja  $\Delta S_T$  väärtusi.  $\Delta H$  ja  $\Delta S$  temperatuurolenevused on järgmised:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

$\Delta H_{298}$  ja  $\Delta S_{298}$  on reaktsioonist osavõtvate ainete tekkesoojuse ja absoluutsete entroopiate algebralised summad.

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

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (17)$$

Sellest avaldusest võib  $\Delta G_T$  arvutada, olenevalt vajadusest, kas suurema või vähema täpsusega. Hindamiseks, kas antud reaktsioon valitud temperatuuril üldse kulgeb, piisab harilikult ligikaudsest arvutusest.

I lähenduses võib arvestada  $\Delta C_p = 0$ ,  
sel juhul

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}.$$

II lähenduses võetakse  $\Delta C_p = \text{const.} = a = C_{p298}$ ,

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - Ta \ln \frac{T}{298} + aT - a \cdot 298 =$$

$$= \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - Ta \left( \ln \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T} \right).$$

Sulgudes olevat avaldist tähistatakse  $M_0$  ning selle leiame tabelleist.  $\Delta C_p$  täpse temperatuurolenevuse rakendamiseks arvutavad Tjomkin ja Schwartzman vastavad tegurid mitmesugustele temperatuuridele ning said avaldise

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}),$$

$$\text{kus } M_n = \frac{T^n}{n(nH)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15^n}{n} \quad (\text{kui } n \neq 0).$$

Tegurite  $M$  väärtused on antud tabelleis [1,3,5] ning nad hõlbustavad  $\Delta G_T^\circ$  arvutamist.  $\Delta G_T^\circ$  abil arvutatakse  $K_p$ :

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G_T^\circ}{2,303 RT}.$$

$K_p$  arvutamiseks kasutatakse veel teisigi meetodeid, mida siinkohal ei esitata [vt. 1,3].

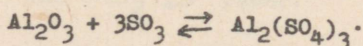
Reaktsioonidele, mida saab läbi viia galvaanielementides, saab tasakaalukonstandi arvutada galvaanielemendi standard elektromotoorsest jõust, mis on seotud reaktsiooni vaba energia muutusega, järgmiselt:

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ,$$

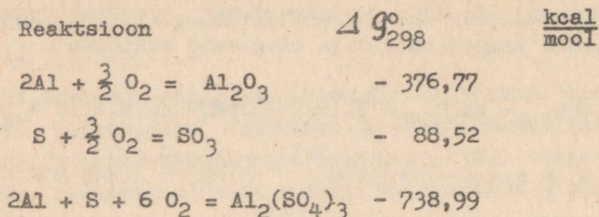
- kus  $E^\circ$  on elemendi standard elektromotoorne jõud,  
 $F$  - Faraday arv, 1 g-ekvivalendi eraldamiseks kuluv elektri hulk,  
 $n$  - reaktsioonist osavõtvate ekvivalentide arv.

#### N ä i d i s ü l e s a n d e d

N ä i d e 1. Kasutades ühendite tekkereaktsioonide vaba energia muutuste tabelleid, arvutada tasakaalukonstant  $298^\circ\text{K}$  juures reaktsioonile



L a h e n d u s. Käsiraamatust [5] leiame järgmised andmed:



$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum_{\text{prod.}} n \Delta G_{298}^{\circ} - \sum_{\text{lähteained}} n \Delta G_{298}^{\circ} =$$

$$= - 738,99 + 376,77 + 3 \cdot 88,52 = - 96,66 \text{ kcal}$$

$$\lg K_p = \frac{96660}{2,3 \cdot 298 \cdot 1,987} = 71,0$$

$$K_p = 10^{71}$$

Reaktsioon kulgeb pärisuunas praktiliselt lõpuni.

N ä i d e 2. Reaktsioonile  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$  on  $693^{\circ}\text{K}$  juures tasakaalukonstant võrdne 50. Kas joodvesinik tekib või laguneb, kui ideaalselt pööratavas protsessis on reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonid järgmised:

	$\text{H}_2$ $\frac{\text{k mool}}{\text{m}^3}$	$\text{J}_2$ $\frac{\text{k mool}}{\text{m}^3}$	$\text{HJ}$ $\frac{\text{k mool}}{\text{m}^3}$
1.	2	5	10
2.	1,5	0,25	5
3.	1,0	2	10

L a h e n d u s. Kasutades keemilise reaktsiooni isotermi võrrandit, võib  $\Delta G$  märgi abil määrata iseenesest kulgeva protsessi suuna

$$1. \Delta G_1 = RT \left( \ln \frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} - \ln K_p \right) = 8314,3 .$$

$$. 693 . 2,3 \left( \lg \frac{10^2}{2 \cdot 5} - \lg 50 \right) = - 9,264 .$$

$$. 10^6 \text{ J/kmool.}$$

Antud reaktsioonil  $\Delta n = 0$  ja  $K_p = K_c$ .

$$2. \Delta G_2 = 8314,3 . 693 . 2,3 \left( \lg \frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} - \lg 50 \right) =$$

$$= + 1,67 . 10^6 \text{ J/kmool.}$$

$$3. \Delta G_3 = 8314,3 . 693 . 2,3 \left( \lg \frac{10^2}{2 \cdot 1} - \lg 50 \right) = 0 .$$

Esimesel juhtumil tekib joodvesinik, sest  $\Delta G < 0$ , teisel joodvesinik laguneb, sest  $\Delta G > 0$  ja kolmandal on reaktsioon tasakaaluolekus  $-\Delta G = 0$ .

N ä i d e 3. Kvartsist anum ruumalaga 1054,7 ml evakueeriti ning lasti sisse NO, kuni rõhk oli 181,0 torri 297,0°K juures. NO külmutati tahkeks anuma ühes otsas ning lasti seejärel sisse 704,0 mg broomi. Siis tõsteti temperatuur 323,7°K-ni. Pärast tasakaalu saavutamist sel temperatuuril oli rõhk anumal 231,2 torri.

Leida tasakaalukonstant nitrosüülbromiidi lagunemisreaktsioonile NO-ks ja gaasiliseks Br<sub>2</sub>-ks. Anuma termilist paisumist ei arvestata.

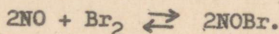
Kuidas mõjub rõhu suurendamine reaktsiooni tasakaalule?

L a h e n d u s. Kui NO ja Br<sub>2</sub> poleks reageerinud, siis oleksid nende osarõhud 323,7°K juures olnud vastavalt

$$P_{NO} = \frac{181,0 \cdot 323,7}{297,0} = 197,3 \text{ torri,}$$

$$P_{Br_2} = \frac{0,704 \cdot 62361 \cdot 323,7}{2 \cdot 79,92 \cdot 297,0} = 84,3 \text{ torri.}$$

Toimus reaktsioon



Tähistame tasakaalusegus olevad moolide arvud  $n$ -ga, lähtemoolide arvud  $n^x$ -ga.

$$n_{\text{NO}}^x = n_{\text{NO}} + n_{\text{NOBr}},$$

$$n_{\text{Br}_2}^x = n_{\text{Br}_2} = 1/2 n_{\text{NOBr}}.$$

Osarõhud on võrdelised moolide arvudega

$$p_{\text{NO}} + p_{\text{Br}_2} + p_{\text{NOBr}} = 231,2,$$

$$p_{\text{NO}} + p_{\text{NOBr}} = 197,2,$$

$$p_{\text{Br}_2} + 1/2 p_{\text{NOBr}} = 84,3.$$

Lahendades kolme tundmatuga võrrandisüsteemi, saame vastavad osarõhud tasakaalusegus:

$$p_{\text{Br}_2} = 231,2 - 197,3 = 33,9,$$

$$p_{\text{NOBr}} = (84,3 - 33,9) \cdot 2 = 100,8,$$

$$p_{\text{NO}} = 231 - (33,9 + 100,8) = 96,5.$$

Osarõhkudest arvutame tasakaalukonstandi

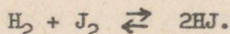
$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{NOBr}}^2} = \frac{96,5^2 \cdot 33,9}{100,8^2} = 31,1 \text{ torri.}$$

Rõhu suurendamisel nihkub tasakaal NOBr tekke suunas, väiksema arvu gaasi molekulide tekke suunas. Rõhu tõstmisel NOBr dissotsiatsioonaste väheneb. Seda on näha tasakaalukonstandi avaldisest moolmurdude kaudu:

$$K_p = \frac{x_{\text{NO}}^2 \cdot x_{\text{Br}_2}}{x_{\text{NOBr}}^2} \cdot p^1, \quad \Delta n = 1.$$

N ä i d e 4. Segatakse 1,5 mooli  $H_2$ , 0,25 mooli  $J_2$  ja 5 mooli HJ  $444^\circ C$  juures. Sel temperatuuril  $K_c$  võrdub 50-ga. Arvutada tasakaalusegu koosseis.

L a h e n d u s. Reaktsioon toimub võrrandi järgi



Selles reaktsioonis on  $\Delta n = 0$  ja  $K_c = K_p$ . Tuletame  $K_c$  võrrandi üldkujul, lähtudes a moolist  $H_2$ , b moolist  $J_2$  ja c moolist HJ. Tähistame tekkiva HJ moolide arvu x-ga. Reaktsioonivõrrandi järgi võrduvad siis reageerinud  $H_2$  ja  $J_2$  moolide arvud  $\frac{x}{2}$ . Koostame tabeli moolide arvu muutuse kohta.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
$H_2$	a	$a - \frac{x}{2}$
$J_2$	b	$b - \frac{x}{2}$
HJ	c	$c + x$

Moodustame  $K_c$  avaldise:

$$K_c = \frac{(c + x)^2}{(a - \frac{x}{2})(b - \frac{x}{2})}$$

Asetades võrrandisse ülesandele vastavad arvulised väärtused, saame:

$$50 = \frac{(5 + x)^2}{(1,5 - \frac{x}{2})(0,25 - \frac{x}{2})}$$

Lihtsustamisel saame ruutvõrrandi

$$x^2 - 4,674x - 0,5436 = 0.$$

Võrrandi lahendid on vastavalt

$$x = 2,337 \pm 2,451,$$

$$x_1 = +4,788 \text{ mooli}, \quad x_2 = -0,114 \text{ mooli}.$$

$x_1$  on antud juhul mõttetu, sest ei saa reageerida rohkem vesinikku, kui oli lähtesegus.

Õige lahendus on  $-0,114$  mooli, s.t. et laguneb  $0,114$  mooli joodvesinikku.

Arvutame moolide arvud tasakaalusegus:

$$n_{H_2} = 1,5 + 0,057 = 1,557 \text{ mooli},$$

$$n_{J_2} = 0,250 + 0,057 = 0,307 \text{ mooli},$$

$$n_{HJ} = 5,0 - 0,114 = 4,886 \text{ mooli}.$$

Lahenduse õigsuse kontrollimiseks asetame leitud moolide arvud tasakaalukonstandi avaldisse ja arvutame selle arvulise väärtuse:

$$K_c = \frac{(4,886)^2}{1,557 \cdot 0,307} = 50.$$

Kui kontsentratsioonid on avaldatud SI süsteemis,

$\frac{\text{kmool}}{\text{m}^3} = \frac{10^3 \text{ mool}}{10^3 \text{ l}}$ , siis ülesandes arvulised väärtused ei muutu, lõpptulemus on kmoolides kuupmeetri kohta.

N ä i d e 5.  $\text{NO}_2$  termiline dissotsiatsioon toimub võrrandi  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{NO}$  järgi.

a. Koostada võrrandid  $K_c$  ja  $K_p$  arvutamiseks, lähtudes  $K_c$  puhul dissotsieeruva gaasi esialgsest moolide arvust  $n$ , süsteemi ruumalast  $V$  ja dissotsiatsioonilastmest  $\alpha$ .

b. Arvutada  $\text{NO}_2$  termilise dissotsiatsiooni aste ja tasakaalukonstantide  $K_c$  ja  $K_p$  väärtused  $390^\circ\text{C}$  juures, kui 1 liiter  $\text{NO}_2$ -st saadud tasakaalusegu kaalub  $0,722 \text{ g}$  (1 at rõhu all).

c. Arvutada NO moolide arv, mida on vaja lisada antud reaktsioonisegule, et samal temperatuuril dissotsiatsioonistaaste langeks 5 protsendini.

L a h e n d u s. a. Koostame tabeli moolide arvu muutuse kohta reaktsiooni vältel. Kui igast moolist NO<sub>2</sub> dissotsieerub murdosa  $\alpha$ , siis on n moolist NO<sub>2</sub>-st tasakaalusegus järele jäänud  $n(1-\alpha)$  mooli. Igast moolist NO<sub>2</sub>-st tekib üks mool NO-d ja  $n\alpha$  moolist dissotsieerunud NO<sub>2</sub>-st  $n\alpha$  mooli NO-d. Üks mool hapnikku tekib kahest moolist NO<sub>2</sub>-st, dissotsieerunud NO<sub>2</sub>  $n\alpha$  moolist  $\frac{n}{2}\alpha$  mooli O<sub>2</sub>.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
NO <sub>2</sub>	n	$n(1-\alpha)$
NO	0	$n\alpha$
O <sub>2</sub>	0	$\frac{n}{2}\alpha$

Tasakaalukontsentratsioonid moolides liitri kohta avaldame järgmiselt:

$$[\text{NO}_2] = \frac{n(1-\alpha)}{V}, \quad [\text{NO}] = \frac{n\alpha}{V}, \quad [\text{O}_2] = \frac{n\alpha}{2V}.$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{n^3}{2(1-\alpha)^2 V} \frac{\text{mooli}}{\text{liiter}}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}.$$

Moolide üldarv tasakaalusegus võrdub

$$n_1 = n(1-\alpha) + n\alpha + \frac{n\alpha}{2} = n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right).$$

Osarõhud on vastavalt

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{1-\alpha}{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} P, \quad P_{\text{NO}} = \frac{\alpha}{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} P, \quad P_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} P,$$

kus  $p$  tähistab süsteemi üldrõhku

$$K_p = \frac{p\alpha^3}{2(1-\alpha)^2(1+\frac{\alpha}{2})}$$

b.  $\alpha$  arvutamiseks antud tingimustel arvestame, et  $n$  moolist dissotsieerumata  $\text{NO}_2$ -st tekib  $n(1 + \frac{\alpha}{2})$  mooli gaasisegu. Ideaalgaasi võrrandi järgi

$$pV = n(1 + \frac{\alpha}{2})RT = nRT + \frac{n\alpha}{2}RT$$

ehk  $pV = niRT$ , kus  $i = 1 + (\gamma - 1)$ ,  $\gamma$  on molekulide arv, mis tekivad antud lähtemolekuli dissotsiatsioonil, antud juhul on see 1,5.  $n$  on dissotsieerumata aine moolide arv

$\frac{G}{M}$ .

$$\alpha = 2\left(\frac{pV}{nRT} - 1\right) = 2\left(\frac{1 \cdot 1 \cdot 46,01}{0,722 \cdot 0,082 \cdot 663,2} - 1\right) =$$

$$= 2(1,17 - 1) = 0,34.$$

$$K_c = \frac{0,722 \cdot (0,34)^3}{46,01 \cdot 2(0,66)^2 \cdot 1} = 7,04 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mooli}}{1} \left(\frac{\text{k mooli}}{\text{m}^3}\right).$$

$$K_p = \frac{1 \cdot 0,34^3}{2(1-0,34)^2(1+0,17)} = 3,82 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$$

$K_p$  arvutamiseks võib kasutada ka seost

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 7,04 \cdot 10^{-4} (0,082 \cdot 663,2) = 3,82 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

või SI ühikutes

$$K_p = 7,04 \cdot 10^{-4} \cdot 8,3183 \cdot 10^3 \cdot 663,2 \frac{\text{k mool} \cdot \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{deg}}{\text{m}^3 \cdot \text{k mool} \cdot \text{deg}} =$$

$$= 3,88 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

c. Koostame tabeli moolide arvu muutuse kohta:

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
$\text{NO}_2$	a	$a(1 - \alpha)$
NO	b	$a\alpha + b$
$\text{O}_2$	0	$\frac{a\alpha}{2}$

$$K_c = \frac{a\alpha(a\alpha + b)^2 v^2}{2v \cdot v^2 \cdot a^2(1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha(a\alpha + b)^2}{2va(1 - \alpha)^2}$$

$$a = \frac{0,722}{46,01} = 0,0157.$$

Asetame  $K_c$  võrrandisse vastavad arvulised väärtused

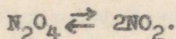
$$7,04 \cdot 10^{-4} = \frac{0,05(0,0157 \cdot 0,05 + b)^2}{2 \cdot 1(1 - 0,05)^2 \cdot 0,0157}$$

ning arvutame b võrrandist

$$b^2 + 3,14 \cdot 10^{-2}b - 7,96 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$b = 7,48 \cdot 10^{-2} \text{ mooli.}$$

Näide 6.  $323^\circ\text{K}$  ja  $0,344 \text{ atm}$  rõhu all on  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissotsieerunud 63%.



Arvutada  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissotsiatsiooniate samal temperatuuril  $1 \text{ atm}$  rõhu all?

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv pärast reaktsiooni
$\text{N}_2\text{O}_4$	1	$1 - \alpha$
$\text{NO}_2$	0	$2\alpha$

Avaldame  $N_2O_4$  ja  $NO_2$  osarõhud moolmurdude abil

$$P_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p, \quad P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} p,$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} p = \frac{4 \cdot 0,63^2}{1 - 0,63^2} 0,344 = 0,906 \text{ atm}$$

$$0,906 = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot 1,$$

$$0,906 - 0,904\alpha^2 = 4\alpha^2$$

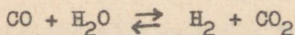
$$4,904\alpha^2 = 0,906$$

$$\alpha^2 = \frac{0,906}{4,904}$$

$$\alpha = 0,43 \text{ ehk } 43\%.$$

Üldrõhu tõstmisel nihkub tasakaal gaasiliste ainete moolide arvu vähenemise suunas - vasakule.

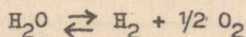
N ä i d e 7. Arvutada tasakaalukonstandi  $K_p$  väärtus reaktsioonile



1000°K juures ja tasakaalusegu koostis sel temperatuuril, kusjuures lähtuda võrdsetest CO ja  $H_2O$  ruumaladest.

Katseliselt on määratud järgmised suurused:

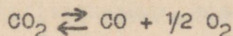
1000°K ja 0,1 atm rõhu juures on reaktsiooni



järgi veeauru dissotsiatsiooniaste

$$\alpha_1 = 5,66 \cdot 10^{-7}$$

ja reaktsiooni



järgi süsinikdioksiidi dissotsiatsiooniate

$$\alpha_{\text{O}_2} = 5,31 \cdot 10^{-7}.$$

L a h e n d u s. Reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldis on

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Seda konstanti saab arvutada kaudselt, kasutades veeauru ja süsinikdioksiidi dissotsiatsioonireaktsioonide tasakaalukonstante:

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$$K_{p_2} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}}.$$

Reaktsioonis  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$  esinevad nii  $\text{CO}_2$  kui ka  $\text{H}_2\text{O}$  samas reaktsioonisegus ja kumbki neist dissotsieerub vastavalt antud võrrandile ning dissotsiatsiooni tasakaalukonstandi suurusele. Samas süsteemis saab hapniku osarõhul olla ainult üks väärtus ja seega on  $P_{\text{O}_2}$  mõlemas võrrandis võrdne.

Kui  $P_{\text{O}_2}$  on  $K_{p_1}$  ja  $K_{p_2}$  avaldistes võrdne, siis

$$\frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}} \quad \text{ning}$$

$$K_p = \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}}.$$

Avaldame  $H_2O$  ja  $CO_2$  dissotsiatsioonireaktsioonide tasakaalukonstandid dissotsiatsiooniastme ja üldrõhu abil

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
$H_2O$	1	$1 - \alpha$
$H_2$	0	$\alpha$
$O_2$	0	$\frac{\alpha}{2}$

Samasugused moolide arvud leiame ka  $CO_2$  dissotsiatsiooni puhul.

$$p_{H_2O} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} p, \quad p_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} p, \quad p_{O_2} = \frac{\alpha}{2(1+\frac{\alpha}{2})} p,$$

$$K_{p1} = \frac{\alpha \sqrt{\alpha p}}{\sqrt{2(1+\frac{\alpha}{2})}} \approx \sqrt{\frac{\alpha^3 p}{2}}$$

Arvestamata summas  $(2+\alpha)$   $\alpha$  väärtust, mis on suurusjärguga  $10^{-7}$ , ei tee me nimetamisväärsset viga. Samasugune võrrand kehtib ka  $K_{p2}$  arvutamiseks. Arvutame katseliselt määratud  $\alpha_1$  ja  $\alpha_2$  abil  $K_{p1}$  ja  $K_{p2}$ :

$$K_{p1} = \sqrt{\frac{(5,66 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 0,1}{2}} = 9,5 \cdot 10^{-11},$$

$$K_{p2} = \sqrt{\frac{(5,31 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 0,1}{2}} = 8,65 \cdot 10^{-11}.$$

Nendest tasakaalukonstantidest arvutame meid huvitava reaktsiooni tasakaalukonstandi

$$K_p = \frac{9,5 \cdot 10^{-11}}{8,65 \cdot 10^{-11}} = 1,105.$$

Tasakaalusegu koostise arvutamiseks kasutame  $K_p$  arvulist väärtust. Gaasisegude kontsentratsiooni avaldatakse harilikult mooliprotsentides, mis võrduvad mahuprotsentidega.

Aine	Kontsentratsioon enne reaktsiooni %	Kontsentratsioon tasakaalusegus %
CO	50	50 - X
H <sub>2</sub> O	50	50 - X
H <sub>2</sub>	0	x
CO <sub>2</sub>	0	x

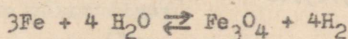
$$K_p = \frac{x^2}{(50-x)^2} = 1,105.$$

Võtame sellest võrrandist ruutjuure, siis on

$$\frac{x}{50-x} = 1,05 \quad \text{ja} \quad x = 25,6\%.$$

Tasakaalusegu 1000°K juures koosneb seega 25,6% H<sub>2</sub>, 25,6% CO<sub>2</sub>, 24,4% CO ja 24,4% H<sub>2</sub>O.

N ä i d e 8. Reaktsioonis



on veeauru algrõhu  $1,3325 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$  korral pärast tasakaalu saavutamist 473°K juures reaktsioonil tekkinud H<sub>2</sub> osarõhk võrdne  $1,2717 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ . Arvutada H<sub>2</sub> saagis, kui anumasse ruumalaga  $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ , mis sisaldab metallilist rauda, lasta veeauru rõhu all  $3,0399 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$  473°K juures.

Reaktsiooni tasakaalukonstant

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

Arvutuste lihtsustamiseks kasutame

$$K_p' = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

Et reaktsiooni tagajärjel süsteemis gaasiliste ainete moolide arvus muutust ei ole, siis

$$P_{H_2O} = 1,3325 \cdot 10^5 - 1,2717 \cdot 10^5 = 0,0608 \cdot 10^5,$$

$$K_p' = \frac{1,2717 \cdot 10^5}{0,0608 \cdot 10^5} = 20,92.$$

Vesiniku kaalu pärast reaktsiooni arvutame ideaalgaasi võrrandist

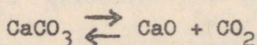
$$g = \frac{P_{H_2} \cdot V \cdot M}{RT},$$

$$P_{H_2} = P_{H_2O} \cdot K_p' = (3,0399 \cdot 10^5 - P_{H_2}) \cdot K_p',$$

$$P_{H_2} = \frac{3,0399 \cdot 10^5 \cdot 20,92}{21,92} = 2,901 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2},$$

$$g_{H_2} = \frac{2,901 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{473,8 \cdot 3143 \cdot 10^3} \frac{kg \cdot N \cdot m^3 \cdot kmool \cdot deg}{kmool \cdot m^2 \cdot deg \cdot N \cdot m} = 0,2944 \cdot 10^{-3} \text{ kg}.$$

N ä i d e 9. Kaltsiumkarbonaadi dissotsiatsioonil võrrandi järgi



leiti katseliselt järgmised  $CO_2$  rõhud:

1154°K      603 torri,

1167°K      716 torri.

Arvutada  $CaCO_3$  dissotsiatsioonisoojus ja temperatuur, mille juures dissotsiatsioonirõhk võrdub 760 torri (dissotsiatsioonitemperatuur).

Süsteemis on  $CO_2$  ainuke gaasiline komponent, seega

$$K_p = P_{CO_2}$$

Dissotsiatsioonisoojuse  $\Delta H$  arvutamiseks kasutame reaktsiooni isobaari võrrandit integreeritud kujul:

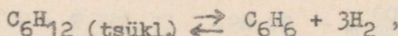
$$\text{lg} \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1},$$

$$\Delta H = \frac{4,575 \cdot 1154 \cdot 1167 \text{ lg} \frac{716}{503}}{13} = 35350 \text{ cal.}$$

$\text{CaCO}_3$  dissotsiatsioonitemperatuuri arvutamiseks kasutame arvatud  $\Delta H$  ja ühe teise temperatuuri juures määratud  $\text{CO}_2$  rõhku:

$$T_2 = \frac{\Delta H}{\frac{\Delta H}{T_1} - 4,575 \text{ lg} \frac{K_{p2}}{K_{p1}}} = \frac{35350}{\frac{35350}{1167} - 4,575 \text{ lg} \frac{716}{760}} = 1171^\circ \text{K.}$$

N ä i d e 10. Missugusel temperatuuril on 1 atm rõhu all 50% tsükloheksaanist muutunud benseeniks võrrandi järgi



kui selle reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurolenevus on antud järgmise võrrandiga:

$$\text{lg} K_p = - \frac{51500}{4,575 T} + 20,69?$$

Koostame tabeli mooliprotsentide muutuse kohta reaktsioonil:

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	100	100 - x
$\text{C}_6\text{H}_6$	0	x
$\text{H}_2$	0	3x
		$\sum n = 100 + 3x$

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}$$

$$p_{C_6H_{12}} = \frac{100-x}{(100+3x)} p, \quad p_{C_6H_6} = \frac{x}{(100+3x)} p,$$

$$p_{H_2} = \frac{3x}{(100+3x)} p,$$

$$K_p = \frac{27 x^4 p^3}{(100+3x)^3 (100-x)}.$$

Kui  $x = 50$ , siis tasakaalukonstant võrdub

$$K_p = \frac{27 \cdot 50^4 \cdot 1}{250^3 \cdot 50} = 0,216 \text{ atm}^3,$$

$$\lg K_p = \bar{7},335 = -0,665.$$

Asetame saadud väärtuse tasakaalukonstandi temperatuurilenevuse võrrandisse ja arvutame sealt  $T$ :

$$-0,665 = -\frac{51500}{4,575 T} + 20,69, \quad 21,355 T = 11230,$$

$$T = 527^\circ K.$$

N ä i d e 11. Reaktsiooni  $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$  tasakaalukonstandi saab avaldada järgmise võrrandiga

$$\lg K = \frac{9586}{T} - 0,44 \lg T + 2,16.$$

Leida reaktsiooni soojusefekt  $1000^\circ K$  juures.

L a h e n d u s. Et  $\frac{d \lg K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{2,3 RT^2},$

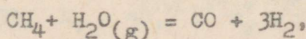
siis peame  $\Delta H$  leidmiseks diferentseerima võrrandit  $\lg K_p = f(T)$  temperatuuri järgi ja saadud tuletise korrutama  $2,3 RT^2$ -ga:

$$\frac{d \lg K}{dT} = -\frac{9586}{T^2} - \frac{0,44}{2,3 \cdot T},$$

$$\Delta H = -2,3 \cdot R \cdot 9586 - 0,44 RT = -4,575 \cdot 9586 - 0,44 \cdot 1987 =$$

$$= -44,734 \frac{\text{kcal}}{\text{mool}} = -183 \frac{\text{kJ}}{\text{mool}} = -183 \cdot 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{kmool}}.$$

Näide 12. Leida võrrand  $\Delta G^\circ = f(T)$  ja  $\lg K_p = f(T)$  reaktsioonile



kui  $K_p$  1000°K juures võrdub 26,56,  $\Delta H_{298} = 49271$  cal ja reageerivate ainete moolsoojuste temperatuurolenevus on antud võrranditega

$$C_p^{\text{CO}} = 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3}T - 0,459 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 6,88 + 0,066 \cdot 10^{-3}T + 0,279 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{CH}_4} = 3,422 + 17,845 \cdot 10^{-3}T - 4,165 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3}T + 0,267 \cdot 10^{-6}T^2.$$

$$\text{L a h e n d u s. } \Delta C_p = C_p^{\text{CO}} + 3C_p^{\text{H}_2} - C_p^{\text{CH}_4} - C_p^{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 16,249 - 17,930 \cdot 10^{-3}T + 4,276 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_T - \Delta aT - 1/2 \Delta bT^2 - 1/3 \Delta cT^3 = 49271 -$$

$$- 16,249 \cdot 298 + 17,930 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{298^2}{2} - 4,276 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{298^3}{3} =$$

$$= 45185 \text{ cal.}$$

$$\Delta G^\circ = 45185 - 16,249 T \ln T + 8,965 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,712 \cdot 10^{-6}T^3 +$$

$$+ IT.$$

Asetame sellesse võrrandisse  $\Delta G^\circ_{1000} = -6517$  cal, mille arvutasime  $K_p$ -st 1000°K juures:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{2,3 RT^2}, \quad \Delta G^\circ = -4,575 RT^2 \lg K_p$$

ja arvutame integreerimiskonstandi I:

$$I = 52,307.$$

Lõplikul kujul on  $\Delta G^{\circ}_T = f(T)$  antud võrrandiga

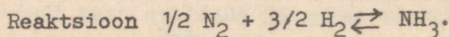
$$\Delta G^{\circ} = 45185 - 37,42 T \lg T + 8,965 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,712 \cdot 10^{-6} T^3 + 52,307 T$$

$$\text{ja } \lg K_p = - \frac{9876,4}{T} + 8,1794 \lg T - 1,9596 \cdot 10^{-3} T + \\ + 0,1556 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,433.$$

N ä i d e 13. Arvutada  $500^{\circ}\text{K}$  juures  $\Delta G^{\circ}$  ja  $K_p \text{ NH}_3$  tekkereaktsioonile I ja II lähenduse ning Tjomkin-Schwartzmanni meetodi järgi.

Tabelist 3 leiame järgmised andmed:

	$\Delta H_{298}$	$S_{298}$	$C_p \frac{\text{cal}}{\text{deg. mool}}$	a	b. $10^3$	c. $10^6$
$\text{N}_2$	0	45,767	6,960	6,66	1,02	-
$\text{H}_2$	0	31,211	6,892	6,947	-0,199	0,4808
$\text{NH}_3$	-11040	46,01	8,523	6,189	7,887	-0,728



I l ä h e n d u s.

$$\Delta G_{500}^{\circ} = \Delta H_{298} - 500 \cdot \Delta S_{298} = -11040 - 500(-23,69) = \\ = 800 \text{ cal,}$$

$$\lg K_p = - \frac{800}{4,575 \cdot 500} = -0,348 = \bar{7},652,$$

$$K_p = 0,45 \text{ atm}^{-1}.$$

II l ä h e n d u s.  $M_0 = 0,1133$

$$\Delta G_{500} = -11040 - 500(-23,69) - (-5,295 \cdot 500 \cdot 0,1133) =$$

$$= 1102 \text{ cal,}$$

$$K_p = 0,33 \text{ atm}^{-1}.$$

Tjomkin-Schwartzmanni meetod:

$$M_0 = 0,1133, \quad M_1 = 40,7, \quad M_2 = 1,49 \cdot 10^4$$

$$\Delta a = -7,5612, \quad \Delta b = 7,677 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta c = -1,4492 \cdot 10^{-6},$$

$$\Delta G_{500} = -11040 + 500 \cdot 23,69 - 500 (-7,5612 \cdot 0,1133) +$$

$$+ 7,677 \cdot 10^{-3} \cdot 40,7 + (-1,4492 \cdot 10^{-6} \cdot 1,49 \cdot 10^4) =$$

$$= 1078 \text{ cal,}$$

$$\lg K_p = -\frac{1078}{4,575 \cdot 500} = -0,471 = \bar{1},529$$

$$K_p = 0,34 \text{ atm}^{-1}.$$

Arvutustest on näha, et kui ei ole nõutav väga suur täpsus, piisab juba teisest lähendusmeetodist.

## Ülesanded lahendamiseks

1. Arvutada tasakaalukonstant reaktsioonile

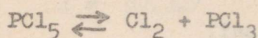


kui vastavate ainete tekkereaktsioonide vaba energia muutused on:

	$\Delta G_{298}^0$	kcal/mool
CdO	-53,79	"
H <sub>2</sub> S(g)	-7,892	"
CdS	-33,6	"
H <sub>2</sub> O(v)	-56,69	"

$$(K_p = 1,05 \cdot 10^{21}).$$

2. Missuguses suunas toimub reaktsioon



298°K juures, kui lähtesegus on komponentide osarõhud järgmised:

$$p_{\text{PCl}_5} = 0,05 \text{ atm}, p_{\text{PCl}_3} = 0,1 \text{ atm}, p_{\text{Cl}_2} = 0,2 \text{ atm}$$

ning nende ainete tekkereaktsioonide vabad energiad võrduvad

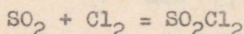
$$\Delta G_{298}^{\text{PCl}_5} = -77,59 \frac{\text{kcal}}{\text{mool}}, \Delta G_{298}^{\text{PCl}_3} = -68,42 \frac{\text{kcal}}{\text{mool}}$$

(Vasakule.)

3. Reaktsiooni  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$  tasakaalukonstant on 717°K juures võrdne 46,7. 1 mool HJ kuumutatakse 717°K-ni. Kui palju HJ laguneb?

(0,226 mooli.)

4. 375°K juures on reaktsiooni



tasakaalukonstant  $K_c$  võrdne 9,25 ( $\frac{\text{mool}}{\text{liiter}}$ )<sup>-1</sup>. Arvutada  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  kontsentratsioon tasakaalusegus, kui  $\text{SO}_2$  ja  $\text{Cl}_2$  lähtekontsentratsioonid võrduvad

a)  $c_{\text{SO}_2} = c_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ mool/l}$  (0,721  $\frac{\text{mool}}{\text{l}}$ ),

b)  $c_{\text{SO}_2} = 1 \frac{\text{mool}}{\text{l}}$ ,  $c_{\text{Cl}_2} = 2 \frac{\text{mool}}{\text{l}}$  (0,910  $\frac{\text{mool}}{\text{l}}$ ).

5. Gaasisegu, mis koosneb  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  ja  $\text{N}_2$ -st moolide vahekorraga 2,62:1: 3,75, juhiti 1000°K juures üle katalüsaatori ja analüüsiti. Tasakaalusegu koostis oli 759 torise üldrõhu juures järgmine:

$$n_{\text{SO}_2} : n_{\text{SO}_3} : n_{\text{O}_2} = 33,9 : 17,6 : 10,9 \text{ mooli.}$$

Leida reaktsioonile  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  tasakaalukonstant  $K_p$  1000°K juures.

(3,33 atm<sup>-1</sup>.)

6. Reaktsiooni  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$  tasakaalukonstant  $K_p$   $2000^\circ\text{K}$  juures võrdub 4,27 atm. Arvutada, mitu protsenti  $\text{Br}_2$  on dissotsieerunud sel temperatuuril 10 atm rõhu all.  
(31%.)
7. Missugune peab olema üldrõhk selleks, et  $\text{Cl}_2$  dissotsieeruks atomaarseks klooriks 20%?  $2000^\circ\text{K}$  juures on  $K_p = 3,60$  atm.  
(21,6 atm.)
8. Reaktsioonile  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$   $102^\circ\text{C}$  juures ja 1 atm rõhul on dissotsiatsiooniate 83,6%. Arvutada sulfürüülkloriidi dissotsiatsiooniate samal temperatuuril 10 atm rõhu all.  
(44%.)
9. Kui suur peab olema tasakaalukonstant  $\text{SO}_3$  tekkereaktsioonile  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  juhul, kui reageerib 80%  $\text{SO}_2$  lähtesegust, mis sisaldab 20 mahuprotsenti  $\text{SO}_2$  ja 80 mahuprotsenti  $\text{O}_2$ ? Üldrõhk on 1 atm.  
(4,52.)
10. Missugusel temperatuuril on  $\text{SO}_3$  saagis 90% võrrandi järgi  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ , kui lähtegaasis on 6%  $\text{SO}_2$  ja 12%  $\text{O}_2$ , rõhk 1 atm?  
Reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurolenevus on antud järgmise võrrandiga:

$$\lg K_p = \frac{4940}{T} - 4,677. \quad (534^\circ\text{C}.)$$

11. Reaktsioonile  $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$  määrati järgmised tasakaalukonstandi väärtused:

$$\begin{array}{ll} 973^\circ\text{K} & K_p = 0,195, \\ 1023^\circ\text{K} & K_p = 0,1175. \end{array}$$

Arvutada reaktsiooni soojusefekt selles temperatuurivahemikus.

$$(\Delta H = -20,04 \text{ kcal}.)$$

12. Fosgeeni dissotsiatsiooniate klooriks ja süsinikoksiidiks on 1 atm rõhu all  $300^\circ\text{C}$  juures 3,9% ja  $500^\circ\text{C}$  juures 55%. Leida fosgeeni dissotsiatsiooniate  $400^\circ\text{C}$  juures 1 atm rõhu all.  
(19,4%.)

13. Reaktsioonis  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$  on veeauru alg-  
 rõhu  $1,3325 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$  juures pärast tasakaalu saavuta-  
 mist  $473^\circ\text{K}$  juures tekkinud  $\text{H}_2$  osarõhk võrdne  $1,2717 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ .  
 Arvutada  $\text{H}_2$  saagis, kui anumasse ruumalaga  
 $2 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$ , mis sisaldab metallilist rauda, lasta veeaur  
 rõhu all  $3,0399 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$   $473^\circ\text{K}$  juures.

$$(0,294 \cdot 10^{-3} \text{ kg.})$$

14. Leida avaldis  $\Delta G^\circ = f(T)$  ja  $K_p = f(T)$  reaktsioonile  
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO} + 3\text{H}_2$  järgmiste tabeliandmete alusel:

$$\Delta G_{1000}^\circ = -6517 \text{ cal}, \Delta H_{298} = 49271 \text{ cal}$$

$$C_p^{\text{CO}} = 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3}T - 0,459 \cdot 10^{-6}T^2 \quad \frac{\text{cal}}{\text{deg. mool}}$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 6,88 + 0,066 \cdot 10^{-3}T + 0,279 \cdot 10^{-6}T^2 \quad "$$

$$C_p^{\text{CH}_4} = 3,422 + 17,845 \cdot 10^{-3}T - 4,165 \cdot 10^{-6}T^2 \quad "$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3}T + 0,267 \cdot 10^{-6}T^2 \quad "$$

$$(\Delta G^\circ = 45185 - 37,42 T \lg T + 8,965 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 0,712 \cdot 10^{-6}T^3 + 52,307T)$$

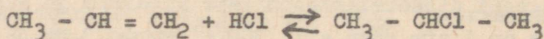
15. Reaktsioonile  $2\text{MnO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  leiti katseliselt

$$836^\circ\text{K} \text{ juures } p_{\text{O}_2} = 569,9 \text{ torri,}$$

$$791^\circ\text{K} \text{ juures } p_{\text{O}_2} = 194,0 \text{ torri.}$$

Leida võrrandi  $\lg K_p = \frac{A}{T} + B$  konstandid ja arvutada  
 hapniku rõhud  $818^\circ\text{K}$  ja  $848^\circ\text{K}$  juures. (375,0 torri,  
 749,9 torri.)

16. Arvutada isopropüülkloriidi saagis reaktsiooni järgi



1 atm rõhul  $323^{\circ}\text{K}$  ja  $473^{\circ}\text{K}$  juures, kui lähteainete moolide vahakord on 1 : 1.

Tabeleist leiame järgmised andmed:

Aine	$\Delta H_{298}$ cal/mool	$S_{298}$ cal/mool.deg	a	$b \cdot 10^3$ cal/mool.deg	$c \cdot 10^6$
Propüleen	+4956	64,0	3,25	45,116	-137,4
Kloorvesinik	-22060	44,46	6,64	0,959	-0,057
Isopropüül- kloriid	-31200	70,5	4,49	63,46	-22,53
	Mo	$M_1$	$M_2$		
$323^{\circ}\text{K}$	0,0032	1,0	300		
$473^{\circ}\text{K}$	0,0919	32,4	11500		
				(76,6%,	0,8%.)

### Praktiline töö

#### Generaatorigaasi reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurilenevuse määramine ja reaktsiooni soojusefekti arvutamine

Reaktsioon  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$  toimub endotermiliselt ja temperatuuri tõusul peab seetõttu reaktsiooni tasakaal nihkuma paremale. Reaktsiooni tasakaalukonstant on antud avaldisega

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Kui reaktsioon viiakse läbi atmosfäärirõhul, siis  $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = P_{\text{üld}} = 1 \text{ atm}$  ning võime kirjutada

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{1 - P_{\text{CO}}}$$

Reaktsiooni jälgimisel absorbeeritakse tasakaalusegust KOH lahusega  $\text{CO}_2$ , ülejäänud gaas on CO. Tähistame a-ga CO protsenti, b-ga  $\text{CO}_2$  protsenti. Gaasisegudes mahuprotsent võrdub mooliprotsendiga ning seetõttu saame kirjutada

$$P_{\text{CO}} = \frac{a}{a+b} P = \frac{a}{100} P,$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{b}{a+b} P = \frac{b}{100} P = \frac{100-a}{100} P,$$

$$K_p = \frac{a^2 P}{100(100-a)}.$$

Sellisel arvutame  $K_p$  igale temperatuurile. Tasakaalukonstandi temperatuurilenevus on antud reaktsiooni isobaariga (13).

Integreerides seda võrrandit oletusel, et  $\Delta H$  vaadeldavas temperatuurivahemikus ei olene temperatuurist, saame:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H}{2,303 RT} + B.$$

B on integreerimiskonstant.

Määrates katseliselt  $K_p$  mitmel erineval temperatuuril, saame siit arvutada reaktsioonile  $\Delta H$  antud temperatuurivahemikus. Integreerides rajades saame:

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H}{2,303 R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

$$\Delta H = \frac{2,3R \cdot T_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}.$$

K a t s e k ä i k

Kvartstoru K, mille üks ots on gaasisegu kiireks jahutamiseks tõmmatud kapillaariks, täidetakse 20 cm pikkuselt

puusõega ning jälgitakse, et toru oleks täidetud tihedalt. Täidetud kvartstoru asetatakse elektriahju E, mille temperatuuri on võimalik tõsta kuni  $900^{\circ}$ -ni ja hoida nõutavatel temperatuuridel konstantsena ( $\pm 5^{\circ}$ ) autotrafo A abil küttepinget muutes. Temperatuuri mõõdetakse reaktsioonitorus K kroomel-alumel termopaari Tp abil, mis on lükatud kvartstorusse kuni söekihi keskkohani ja ühendatud millivoltmeetri mV-ga.

Klaastoru laiem ots on suletud korgiga, millest on läbi pandud kaitsetorus olev termoelement Tp ning klaastoru C süsinikdioksiidi sissejuhtimiseks.  $CO_2$  allikaks võib olla kas Kippi aparaat või  $CO_2$  pomm. Gaas juhitakse esiteks läbi klaasvatiga täidetud gaasipesupudeli ja siis niiskuse eemaldamiseks läbi kontsentreeritud väävelhappega täidetud pesupudeli.

Kvartstoru kapillaarse otsaga ühendatakse sama läbimõõduga kapillaarne T-toru, mille üks ots sobib gaasibüreti B kapillaarsesse ühendusvoolikusse ning millel on kolmekäigukraan 1. Kasutatavate kolmekäigukraanide käepidemete suund vastab kraani ava suunale ja näitab gaasi voolusuunda. Esialgu asetatakse kraan 1 sellisesse asendisse, et gaas pärast reaktsioonitoru K läbimist väljuks toru T kaudu tõmbesse (CO on mürk!). Elektriahju temperatuuri tõstmise vältel juhitakse õhu väljatõrjumiseks läbi aparatuuri tugev  $CO_2$  vool. Kui on saavutatud soovitud temperatuur, reguleeritakse gaasi vool 1 mullini sekundis. Kui temperatuur on püsinud konstantsena ( $\pm 5^{\circ}$ ) 10 minutit, keeratakse kraanid 1 ja 2 asendisse, mille juures kvartstorust tulevat gaasi saab koguda gaasibüretti B. Proovi võtmiseks avatakse algul gaasibüreti alumine kraan 5 ja alandatakse aeglaselt nivoonõu N. Analüüsiks võetagu proov aeglaselt, et gaasisegu saaks jõuda antud temperatuurile vastavasse tasakaaluolekusse. Proovi võetagu gaasibüreti nelja laiendisse, kokku 80 ml. Kui gaas on jõudnud alumise laiendi mõõtekriipsuni, suletakse kraan 5. Seejärel avatakse büreti kraan 4 ja võetakse veel umbes 20 ml proovi - kokku ca 100 ml gaasi. Siis suletakse

kraan 2 ning asetatakse kraan 1 tagasi asendisse, et gaasisegu saaks väljuda tõmbesse. Pärast paariminutilist seismist on gaas omandanud büreti veemantli temperatuuri ning nüüd määratakse gaasi täpne ruumala, sealjuures nivootoru sulgvedelik on samal tasemel nagu büretigi sulgvedelik, et tagada gaasiproovi atmosfääriline rõhk.

Gaasisegu analüüsimiseks oli enne KOH kontsentreeritud lahusega täidetud pipetis see lahus tõmmatud kuni kraanini 3, kuid nii, et KOH lahus ei satuks kraaniavasse (KOH mõjul jäävad kraanid kinni!).

Nüüd asetatakse kraanid 2 ja 3 niisugusesse asendisse, et gaas saab voolata büretist B absorptsioonipipetti P, milles  $\text{CO}_2$  absorbeerub KOH lahuses. Avatakse kraanid 4 ja 5 ning nivoonõud N tõstes, surutakse gaasisegu büretist B pipetti P ning jälgitakse, et sulgvedelik ei satuks kraani 2 avasse. Nivoonõud alla lastes imetakse gaas uuesti büretti ja jälgitakse, et KOH lahus ei satuks kraani 3. Gaasisegu surutakse uuesti pipetti, imetakse büretti tagasi ja korratakse seda seni, kuni jääkgaasi ruumala on jäänud konstantseks. Büretis mõõdetakse gaasi ruumala, milleks hoitakse nivoonõus sulgvedelikku samal tasemel mis büretiski. Büreti laiendite ruumalad on 20 ml. Üle n. 20 ml järelejäänud gaasi ruumala mõõdetakse gradueeritud torus, mille ruumala on 22 ml. Kui prooviks oli võetud C ml gaasisegu ning jääkruumala pärast absorptsiooni oli A ml, siis on gaasisegus CO protsentuaalne sisaldus võrdne

$$a = \frac{A}{C} \cdot 100\%.$$

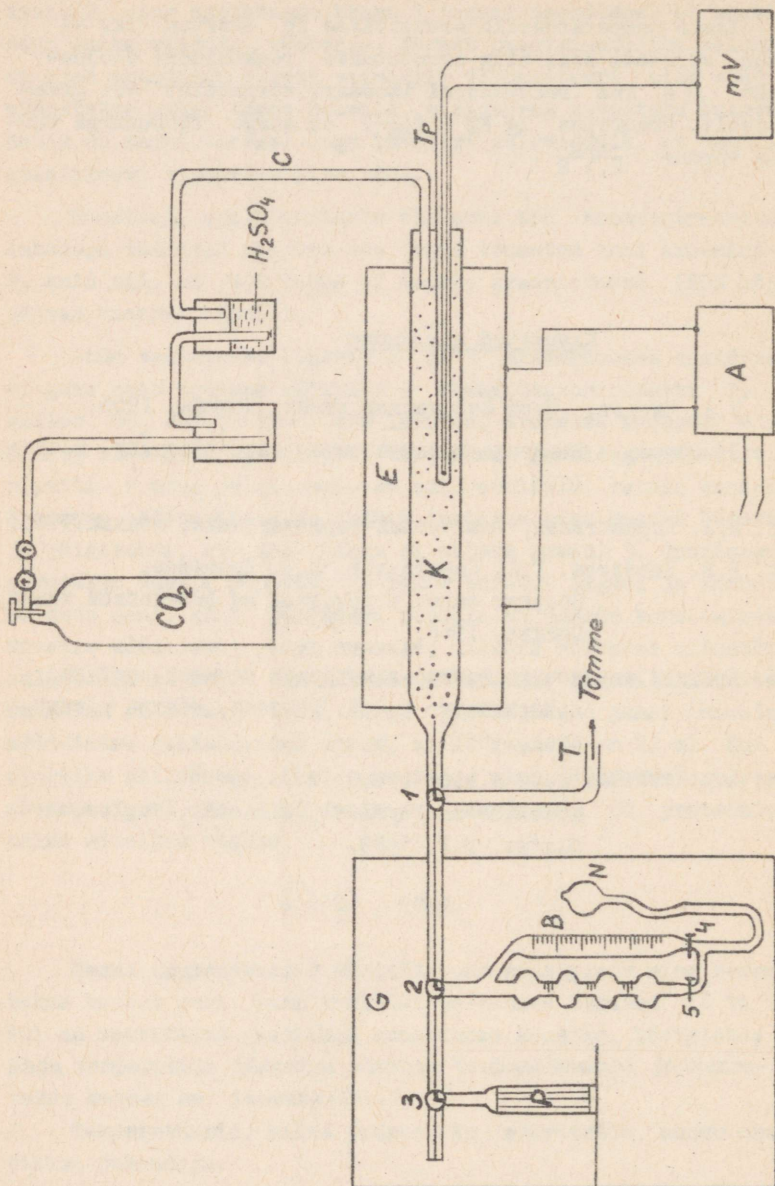
Samal temperatuuril võetakse uus gaasiproov ning korratakse katset seni, kuni analüüsi tulemused ühtivad ( $\pm 1\%$ ). Kui on saavutatud gaasisegu konstantne koostis, tõstetakse ahju temperatuur järgmise nõutava temperatuurini ja korratakse katset sel temperatuuril.

Temperatuurid, mille juures  $K_p$  määratakse, annab praktikumi juhendaja.

Igale temperatuurile arvutatakse  $K_p$  väärtus lk. 44 antud võrrandi abil ning arvutatakse reaktsiooni soojus-efekt  $\Delta H$  kas reaktsiooni isobaari võrrandist või graafiliselt. Graafikus  $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  on sirge tõusunurga tangens võrdne  $\frac{-\Delta H}{2,3 R}$ .

### Kasutatud kirjandus

1. В.А. Киреев, Курс физической химии, Москва, 1955.
2. Д. Эверет, Введение в химическую термодинамику, Москва, 1963.
3. М.Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Москва, 1953.
4. Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов.  
Сборник задач и примеров по физической химии, Москва, 1965.
5. Краткий справочник физико-химических величин, под.ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Москва - Ленинград, 1965 .
6. L.G. Sillén, Paul W. Lange, C.O. Gabrielsson,  
Problems in Physical Chemistry. Englewood Cliffs, N.Y. 1959.



Hind 8 kop.

A-27989

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00446363 6