

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

V.PAST, A.KOORITS

**FÜÜSIKALISKEEMILISED
ARVUTUSED**

TARTU 1967

84.
TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

A-28325
KEEMIA KATEEDER

V.PAST, A.KOORITS

**FÜÜSIKALISKEEMILISED
ARVUTUSED**

TARTU 1967

"Füüsikaliskeemilised arvutused" abistab üliõpilasi füüsikalise keemia ja kolloidkeemia kursuse omandamisel. Raamatu tuuma moodustavad keemiaosakonna füüsikalise keemia seminariülesanded, kuid ta on kasutatav ka teistel erialadel, kus õpitakse füüsikalist keemiat. Üldse on kogumikus 550 ülesannet, millest 106 tüüpilisemat on esitatud lahendatud kujul arvutusnäidetena. Kogumiku kolloidkeemia peatüki koostas A. Koorits, teised raamatu osad kirjutas V.Past.

TARTU ÜLIKOO LI
RAAMATUKOGU

I p e a t ü k k .

GAASIDE SEADUSED JA OLEKUVÕRRANDID.

Ideaalse gaasi käitumist kirjeldatakse tema termilise olekuvõrrandi

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

või kalorilise olekuvõrrandi

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

alusel, millest tuletuvad ideaalse gaasi põhilised seadused. Ideaalsete gaaside segu käitumist iseloomustavad veel osarõhkude ja osaruumalade seadused:

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

$$\text{ja } v = \sum v_i \quad (I,4)$$

Gaaside kineetiline teooria annab ideaalse gaasi jaoks avaldise

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

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

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

ja viimasest

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

Moolsoojuse C_V väljenduses esinev 3 arvestab gaasimolekuli kulgliikumise vabadusastmeid. Kahe- ja mitmeaatomiliste gaaside korral tuleb C_V arvutamisel arvestada ka pöördliikumise 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 soojusmah-

tuvuste kvantteoorias tuletatud Einsteini võrrandi alusel /6/.

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

a) van der Waalsi võrrand

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

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

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

c) Beattie'-Bridgemani võrrand

$$pV = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right), \quad (I,10)$$

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

Gaasi olekuvõrrandit võib väljendada samuti kujul

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

z on gaasi kokkusurutavuse koefitsient, mis leitakse katseandmetest. z lihtsustatud määramine tugineb vastavate olekute printsipi rakendamisele /16/.

1. Ideaalsed gaasid.

N ä i d e 1.

Mitu dm^3 atsetüleeni võib temperatuuril 17°C ja rõhul

720 torri saada 1,6 kilogrammist puhtast kaltsiumkarbiidist?

Lahendus.

Stõhhiomeetrisest võrrandist leiame, et 1,6 kilogrammist CaC_2 -st saadakse 25 mooli C_2H_2 , mille ruumala on

$$v = \frac{25 \cdot 0,082 \cdot 290 \cdot 760}{720} = 627,5 \text{ dm}^3 .$$

N ä i d e 2.

0,716 g ainet empiirilise valemiga $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ võtab auruna enda alla temperatuuril 200°C ja rõhul 760 torri ruumala $242,6 \text{ cm}^3$. Leida aine molekuli tegelik valem.

Lahendus.

Ideaalse gaasi olekuvõrrandist leiame aine molekulkaalu

$$M = \frac{0,716 \cdot 0,082 \cdot 473}{0,2426} = 116 .$$

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

N ä i d e 3.

Arvutada hapniku moolruumala rõhul 23 baari ja temperatuuril 280°C . Ülesande lahendamisel kasutada rahvusvahelist mõõtühikute süsteemi.

Lahendus.

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 [\text{J mool}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}] 553,2 [^\circ\text{K}]}{23 \cdot 10^5 [\text{N} \cdot \text{m}^{-2}]} .$$

Kuna $1\text{J} = 1 \text{N} \cdot \text{m}$, siis saame moolruumala

$$V = 1,97 \text{ dm}^3/\text{mool}.$$

N ä i d e 4.

Milline peaks olema CO rõhk, et tema tihedus oleks võrdne CO_2 tihedusega sama temperatuuril ja normaalrõhul?

Lahendus.

Avaldame ideaalse gaasi 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 $p_{\text{CO}} = 1,57 \text{ atm}$.

N ä i d e 5.

Broomiaurude tihedus hapniku suhtes on 4 (temperatuuril 1000°C). Leida broomiaurude dissotsiatsiooniaste.

Lahendus.

Aurude tihedusest leiame näilise molekulkaalu

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

Kui M on aine mittedissotsieerunud vormi molekulkaal, α - dissotsiatsiooniaste ja ν - molekuli dissotsieerumisel tekkinud osakeste arv, siis aine massi jäävuse seaduse järgi

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

Antud ülesande tingimuste kohaselt viimase võrrandi põhjal

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

N ä i d e 6.

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

Lahendus.

Püsival temperatuuril on ideaalsetele gaasidele kehtiv seos

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

millest üldrõhk on $p = 2 \text{ atm}$ ja osarõhud võrduvad $p_{\text{N}_2} = 2/3$, $p_{\text{O}_2} = 1/3$, $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$.

N ä i d e 7.

Arvutada hapniku molekulide ruutkeskmise kiirus temperatuuril 20°C.

Lahendus.

Gaaside molekulaarkineetilise teooria põhivõrrandist

$$\bar{u} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3 \cdot 8,315 \cdot 10^7 \cdot 294}{32} \right)^{\frac{1}{2}} = 4,78 \cdot 10^4 \text{ cm/s.}$$

N ä i d e 8.

Aparatuuri praost difundeerub ühe tunni jooksul välja 1 dm³ hapnikku. Millise aja jooksul difundeerub samast praost 1 dm³ heeliumi, kui gaasi temperatuur ja rõhkude vahed on sama.

Lahendus.

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

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

N ä i d e 9.

Arvutada lämmastikoksiidi molaarne soojusmahtuvus C_v temperatuuril 1600°C. Aatomite võnkliikumise energia arvestamiseks molekulis kasutada Einsteini võrrandit.

Lahendus.

Ideaalse gaasi molaarset soojusmahtuvust väljendab võrrand

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

kus n - molekuli pöördliikumise vabadusastmete arv, i - võnkliikumise vabadusastmete arv (kaheaatomiliste molekulide korral n = 2 ja i = 1). φ tähistab Einsteini funktsiooni

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

milles suurust $\beta v = h \nu / k_B$ nimetatakse iseloomulikuks tempe-



ratuuriks. Iseloomuliku temperatuuri määrab antud sidemele iseloomulik omavõnkesagedus ν , mille väärtused leitakse spektraalandmetest. NO jaoks on $\beta\nu = 2705^\circ\text{K}$ (vt. näit. /6/).

Einsteini funktsiooni väärtused antud "taandatud" temperatuuri $T/\beta\nu$ korral on antud sellekohastes tabelites (vt. /6/ /17/).

Antud ülesande tingimustes $\beta\nu/T = 1,444$, millele vastab $\varphi = 1,677$ cal/mool.deg.

Otsitav soojusmahtuvus

$$C_v = \frac{3+2}{2} \cdot 1,986 + 1,677 = 6,64 \text{ cal/mool.deg.}$$

Saadud tulemus erineb katseliselt määratust +1,4%. Kõrvalekaldumise põhjustavad lihtsustused teoreetilises arvutuses, mis ei võta arvesse võnkumiste mitteharmonilisust ega elektrontasemete ergastumist.

Ü l e s a n d e d .

1. Gaas täidab rõhul 570 torri ja temperatuuril 87°C ruumala 120 cm^3 . Viia gaasi ruumala normaaltingimustele.

Vastus: 12,07 g.

2. Määrata lämmastiku hulga kaal, mis täidab ruumala 5 liitrit temperatuuril 10°C ja rõhul 2 atm.

Vastus: 12,07 g.

3. 1,724 g gaasi ruumala on temperatuuril 17°C 624 cm^3 . Arvutada gaasi molekulkaal, kui rõhk on 1 atm.

Vastus: 64.

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

Vastus: 1,25 korda.

5. Milline on 10 g metaani ruumala tingimustes 27°C ja 2 atm?

Vastus: $7,7 \text{ dm}^3$.

6. Gasomeetris on vesiniku ja lämmastiku segu temperatuuril 30°C . Segus on 0,95 mooli lämmastikku, kusjuures vesiniku partsiaalrõhk segus on 0,5 atm. Leida üldrõhk gaso-

meetris, kui gaaside segu ruumala on 8 dm^3 .

Vastus: 3,45 atm.

7. Kui palju süsihappegaasi (mooli ja g) mahub temperatuuril 15°C ja rõhu all 2,5 atm ballooni, mille ruumala on 100 l?

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

8. Bensooli küllastatud auru rõhk on temperatuuril 20°C 74,4 torri. Leida bensooli aurude kaaluline hulk ruumis, mille maht on 200 m^3 .

Vastus: 63,81 kg.

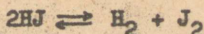
9. 40-liitrise mahuga gaasiballoon kaalub tühjalt 64 kg. Kui palju kaalub see balloon argooniga täidetult, kui gaasi rõhk balloonis on 150 atm ja temperatuur 15°C ? Kuidas muutub argooni rõhk, kui balloon viia ruumi, mille temperatuur on 25°C ?

Vastus: 73,8 kg, 155,2 atm.

10. Temperatuuril 800°C ja rõhul 750 torri on gaasi tihedus $0,44764 \text{ kg/m}^3$. Millise gaasiga on tegemist?

Vastus: argoon.

11. 2,4 mooli joodvesiniku ruumala on v liitrit. Kuumutamisel HJ dissotsieerub võrrandi



järgi. Dissotsiatsioonaste on 25 %. Leida iga komponendi partsiaalrõhk süsteemis, kui segu üldine rõhk on 720 torri.

Vastus: vesiniku ja joodi partsiaalrõhk on 90 torri, joodvesiniku partsiaalrõhk 540 torri.

12. SO_3 dissotsieerub osaliselt SO_2 -ks ja O_2 -ks. Üks liiter tasakaalusegu kaalub temperatuuril 627°C ja rõhul 1 atm 0,94 g. Arvutada iga segus oleva gaasi osarõhk.

Vastus: 0,6, 0,27, 0,18 atm.

13. Süsivesinikuaurude tihedus on $2,55 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ temperatuuril 100°C ja rõhul 760 torri. Leida selle aine molekulaalkaal ja valem.

Vastus: 78, C_6H_6 .

14. Vesiniku ja lämmastiku segu täidab rõhul 3,5 atm ja temperatuuril 25°C ruumala 25 liitrit. Vesinikku on 0,864 mooli. Leida lämmastiku kaal.

Vastus: 76,4 g.

15. Gaasihoidlas on maksimaalne temperatuur suvel +42°C ja minimaalne talvel -30°C. Leida, kui palju metaani mahub talvel kaaluliselt rohkem gaasihoidlasse mahuga 2000 m³, kui rõhk on kogu aeg 780 torri.

Vastus: 376 kg.

16. 8-liitrisest hapnikuballoonist voolas hapnik rõhult 120 atm reservuaari, mis oli täidetud õhuga rõhul 740 torri ja temperatuuril 25°C. Reservuaari maht oli 75 m³. Arvutada üldine rõhk reservuaaris ja lämmastiku ning hapniku osaruumalad.

Vastus: p = 0,987 atm, 58,5 ja 16,5 m³.

17. 2,325 g N₂O₄ ruumala temperatuuril 22,9°C ja rõhul 441 torri on 1296 cm³. Leida dissotsiatsioonaste.

Vastus: 0,227.

18. Arvutada vesiniku ja kloori molekulide ruutkeskmised kiirused 0°C juures.

Vastus: 1845, 310 m/s.

19. Millisel temperatuuril on vesiniku molekulide ruutkeskmise kiirus 2·10⁵ cm/s.

Vastus: 47,9°C.

20. Gaaside molekulaarkineetilise teooria alusel arvutada lämmastiku ja väävelvesiniku erisoojusmahtuvused C_p.

Vastus: 0,248 ja 0,234 cal/g.deg.

21*. Arvutada hapniku molekulide keskmine aritmeetiline ja ruutkeskmise kiirus ning kõige tõenäolisem kiirus temperatuuril 600°C.

Vastus: 7,6·10⁴; 8,25·10⁴; 6,7·10⁴ cm/s.

22*. Arvutada broomi molekuli keskmine põrgete arv, üldine põrgete arv ja löökide arv 1 cm² anuma seinale 1 s jooksul rõhul 100 atm, temperatuuril 50°C ja ruumalal

500 cm³. Millisel rõhul broomi molekulide vaba tee pikkus on 1 cm?

Vastus: $8,05 \cdot 10^{11}$; $9,1 \cdot 10^{32}$; $1,18 \cdot 10^{25}$; $2 \cdot 10^{-3}$ torri.

23°. Arvutada hapniku molaarne soojusmahtuvus C_v temperatuuridel 500°C ja 1000°C, arvestades aatomite võnkliikumise energiat (võnkumist lugeda harmooniliseks).

Vastus: 6,00 ja 6,51 cal/mool.deg.

24°. Leida süsihappegaasi erisoojusmahtuvus C_p temperatuuril 800°C. Aatomite võnkliikumise energia arvestamisel kasutada kvantteooria võrrandit. Milline on soojusmahtuvuse arvutamise viga molekulaarkineetilisest teooriast?

Ülesande lahendamisel arvestada, et igale võnkliikumise vabadusastmele vastab oma sagedus ja oma iseloomulik temperatuur, mis on antud tabelites (vt. /6/). CO₂ molekul on lineaarne. Neljast võnkliikumise vabadusastmest langevad kaks astet kokku (molekul on kahekordselt kõõnunud). Seetõttu

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

Vastus: $C_p = 0,30$ cal/g.deg.

2. Reaalsed gaasid.

N ä i d e 10.

Leida van der Waalsi võrrandi abil 1 mooli metaani rõhk temperatuuril 25°C, kui gaasi moolruumala on 267 cm³. Arvestada, et $a = 2,26 \cdot 10^6$ atm·cm⁶/mool² ja $b = 4,3$ cm³/mool. Arvutuse tulemust võrrelda Clapeyroni võrrandist antud tingimuste jaoks leitud rõhuga ja eksperimentaalselt määratud suurusega 80 atm.

Lahendus.

Van der Waalsi võrrandist

$$p = \frac{0,082 \cdot 298}{0,267 - 0,043} - \frac{2,26}{0,267^2} = 77,2 \text{ atm.}$$

Leitud suurus erineb mõõdetud rõhust 3,4 %. Ideaalse gaasi olekuvõrrandi rakendamine annaks tunduvalt erineva suuruse 91,5 atm.

N ä i d e 11.

Arvutada 1 mooli kloori ruumala temperatuuril 200°C ja rõhul 2000 atm. Kasutada vastavate olekute printsiipi.

Lahendus.

Gaasi olekuvõrrandit võib väljendada kujul

$$pV = zRT,$$

kus z on gaasi kokkusurutavuse koefitsient. z allub vastavate olekute printsiibile, $z = f(\pi)$ graafikud on esitatud joonisel 1.

Kloori korral $p_{kr} = 76,1$ atm ja $t_{kr} = 144^\circ\text{C}$. Arvutame taandatud parameetrid: $\pi = 26,3$ ja $\tau = 1,13$. Graafikult leiame $z = 2,7$, millest moolruumala

$$V = \frac{2,7 \cdot 0,082 \cdot 473}{2000} = 0,052 \text{ dm}^3.$$

Ü l e s a n d e d .

25. $2,83 \text{ m}^3$ ammoniaaki rõhul 755 torri ja temperatuuril 20°C surutakse kokku ruumalani $0,225 \text{ m}^3$ temperatuuril 30°C . Arvutada van der Waalsi võrrandist kokkusurumiseks vajalik rõhk.

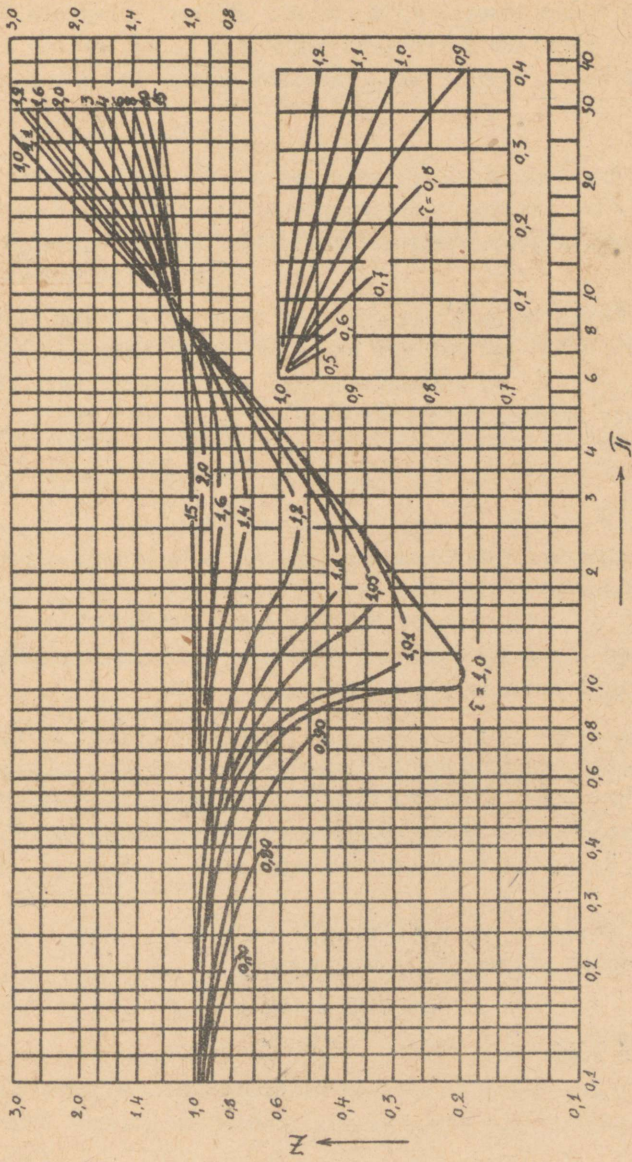
Vastus: 10,87 atm.

26. 1 g SO_2 ruumala on 156 cm^3 temperatuuril 100°C . Arvutada rõhk van der Waalsi võrrandist, kui $a = 6,77 \cdot 10^6 \text{ atm} \cdot \text{cm}^6/\text{mool}^2$ ja $b = 56,8 \text{ cm}^3/\text{mool}$.

Vastus: 3,06 atm.

27. Veeauru kriitilised parameetrid on $t_{kr} = 374,15^\circ\text{C}$ ja $p_{kr} = 218,5$ atm. Arvutada van der Waalsi võrrandi konstandid.

Vastus: $a = 5,48 \cdot 10^6$, $b = 30,6$.



Joon. 1.

28. Millise rõhu all on metaan, kui tema 1 mool võtab enda alla temperatuuril 25°C ruumala 267 cm^3 . Ülesande lahendamisel kasutada Berthelot' võrrandit (I,9), milles $t_{kr} = -82,5^{\circ}\text{C}$ ja $p_{kr} = 45,8\text{ atm}$. Võrrelda näites 10 saadud tulemustega.

Vastus: $81,0\text{ atm}$.

29. Arvutada 1 g metaani ruumala temperatuuril 5°C ja rõhul 71 atm . Arvutus teostada vastavate olekute printsibi alusel, kriitilised parameetrid võrduvad $-82,5^{\circ}\text{C}$ ja $45,8\text{ atm}$.

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

30. Leida 10 kg kloori ruumala rõhu all $8,5\text{ atm}$ ja temperatuuril 32°C : a) van der Waalsi võrrandi abil ja b) kokkusurutavuse koefitsienti kasutades. Kriitiliste parameetrite väärtused on $p_{kr} = 76,1\text{ atm}$ ja $t_{kr} = 144^{\circ}\text{C}$.

Vastus: a) 710 dm^3 , b) 687 dm^3 .

31°. Kasutades Beattie-Bridgemani võrrandit (I,10) arvutada n-butaani rõhk temperatuuril 250°C , kui tema tihedus $d = 0,001\text{ mooli/cm}^3$ 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 $p = 35,55\text{ atm}$.

Vastus: $35,59\text{ atm}$.

32°. 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°C .

Vastus: 394 atm .

33°. Näidata, et mõõdukatel ja madalatel rõhkudel võib van der Waalsi võrrandi kirjutada kujul

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

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

II p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMIKA ALUSED.

Termodünaamika I seadus esitatakse matemaatiliselt võrrandiga

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (\text{II},1)$$

Süsteemi töö välisjõudude vastu seisneb tavaliselt paisumistöö:

$$\delta A = p dV . \quad (\text{II},2)$$

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

$$\delta Q = C dT , \quad (\text{II},3)$$

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

Ideaalse gaasi korral avaldub võrrand (II,1) kujul

$$\delta Q = C_v dT + p dV , \quad (\text{II},4)$$

millest on lihtne järeldusi teha töö, soojuse ja siseenergia muutuse vahekorra kohta ideaalse gaasi mitmesugustel protsessidel /16/.

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

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{II},5)$$

või entroopia diferentsiaalavaldis:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (\text{II},6)$$

Viimase avaldise integraalsete vormide kasutamisele põhineb entroopia muutuse arvutamine mitmesuguste protsesside korral /16/.

Termodünaamika I ja II seaduse alusel defineeritakse rida termodünaamilisi abifunktsioone - termodünaamilisi potentsiaale: U, H, F, Z jt. Termodünaamiliste potentsiaalide kasutamisel arvutusteks lähtutakse diferentsiaalavaldistest:

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

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

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

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

Termodünaamilised arvutused on kõige lihtsamad puhas- test ainetest koosnevate süsteemide korral, kus ei ole tar- vis arvesse võtta süsteemi keemilist koostist termodünaami- lise parameetrina. Individuaalsete ainete termodünaamiliste protsesside arvutamisele ongi pühendatud käesolev peatükk. Homogeensete süsteemide kõrval käsitletakse ka mitmesuguseid faasilise muundumise protsesse heterogeensetes ühekomponen- dilistes süsteemides. Kahe faasi tasakaalu iseloomustamiseks nendes süsteemides tuletatakse termodünaamika I ja II seadu- sest ja tasakaalutingimustest üldine Clausiuse-Clapeyroni võrrand

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

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

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

mida saab otseselt integreerida. Orienteeruvateks arvutus- teks võib kasutada poolempiirilisi võrrandeid

$$\frac{\Lambda}{T_{\text{keem.}}} = 21,3 \quad (\text{Troutoni reegel}) \quad (II,13)$$

või

$$\frac{\Lambda}{T_{\text{keem.}}} = 8,75 + 4,575 \log T_{\text{keem.}} \quad (\text{Kistjakovski reegel}). \quad (II,14)$$

1. Termodünaamika I seadus.

N ä i d e 1.

Leida siseenergia muutus 20 g etanooli aurustumisel keemistemperatuuril. Etanooli aurustumissoojus on 205 cal/g ja auru eriruumala on 607 cm³/g.

Lahendus.

Termodünaamika I seaduse järgi on etanooli isobaarilise aurustumise siseenergia võrdne

$$\Delta U = Q - p\Delta V = 20 \cdot 205 - 1 \cdot 0,607 \cdot 20 \cdot \frac{2}{0,082} = 3806 \text{ cal.}$$

Seejuures võib vedela etanooli ruumala jätta arvestamata.

N ä i d e 2.

Alumiiniumi erisoojust väljendab võrrand

$$C = 0,1830 + 1,096 \cdot 10^{-4} T.$$

Alumiiniumi sulamistemperatuur on 659°C ja sulamissoojus on 92,4 cal/g. Arvutada soojushulk, mis on vajalik 500 g metalli sulatamiseks, kui algtemperatuur on 25°C.

Lahendus.

Otsitav soojushulk leitakse metalli soojendamiseks kuni 659°C-ni kulunud soojusest ja sulamissoojusest.

Soojendamissoojuse arvutame

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_{298}^{932} (0,1830 + 1,096 \cdot 10^{-4} T) dT = \\ &= (0,1830 T + 0,548 \cdot 10^{-4} T^2) \Big|_{298}^{932} = 158,7 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Üldine soojuse kulu 500 g metalli sulatamiseks on

$$Q = 500 (158,7 + 92,4) = 125550 \text{ cal.}$$

Ü l e s a n d e d .

1. 850-liitrise mahuga vesitermostaadi temperatuuri hoitakse konstantsena 25°C juures, juhtides 22-oomilise ta-

kistusega küttekehast läbi voolu 3,1 A. 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 kalorimeetrisse paigutatud küttekeha juhiti voolu 12 minuti vältel, seejuures tõusis kalorimeetri temperatuur 18° . Pingelangus küttekehal oli 43 V, voolutugevus oli 6 A. Varem oli määratud kalorimeetri "vesiväärtus" W (vt. /15/). Selgus, et $W = 3120 \text{ J/deg}$. Arvutada õli erisoojus.

Vastus: $2,4 \text{ J/g.deg}$.

3. 2 mooli gaasi paisub püsival rõhul 1 atm ja algtemperatuuril 20°C kahekordse ruumalani. Seejuures neeldub 120 cal soojust. Leida siseenergia muutus.

Vastus: -1052 cal .

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 $t = 0,01^\circ\text{C}$, $p = 0,00623 \text{ atm}$, vee eriruumala $v = 1,0002 \text{ cm}^3/\text{g}$?

Vastus: $2,63 \cdot 10^{-3} \text{ cal/mool}$.

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

p(atm)	125,4	181,0	228,0	313,9	380,0
V(cm ³)	310,0	200,0	150,0	100,0	80,0

Leida töö, mis on vajalik 1 mooli NH_3 isotermiliseks kokkusurumiseks rõhkude vahemikus 150-300 atm.

Vastus: 1085 J.

7. Kui palju eraldub soojust 112 m³ gaasi jahutamisel temperatuuride vahemikus $400^\circ-200^\circ\text{C}$, kui gaas on järgmise koostisega: 50% H_2 , 16% N_2 , 4% CO ja 30% CO_2 ja algrõhk on 1 atm.

Vastus: 8230 kcal.

8. Vesiniku moolsoojust väljendab võrrand:

$$C_p = 6,50 + 9 \cdot 10^{-4} T.$$

Leida 50 g vesiniku poolt neelatud soojushulk gaasi kuumutamisel püsival rõhul temperatuuride vahemikus $0^\circ - 500^\circ\text{C}$.

Vastus: 86,44 kcal.

9. Leida soojushulk, mille neelab 100 g CO_2 kuumutamisel $15^\circ - 1000^\circ\text{C}$ püsival ruumalal, teades tõelist moolsoojust: $C_v = 6,50 + 1,93 \cdot 10^{-3} T$.

Vastus: 14,646 kcal.

2. Töö, soojus ja energia ideaalse gaasi protsesside korral.

N ä i d e 3.

3 g vesiniku rõhk on 5 atm temperatuuril 0°C . Gaas paisub isobaariliselt ruumalani 15 l. Arvutada paisumistöö ja gaasi poolt saadud soojushulk.

Lahendus.

Arvutame gaasi temperatuuri pärast paisumist

$$T_2 = \frac{pV_2}{nR} = \frac{5 \cdot 15 \cdot 2}{3 \cdot 0,082} = 610^\circ\text{K}.$$

Ideaalse gaasi isobaarilise paisumisprotsessi töö leitakse seosest

$$A = p(v_2 - v_1) = nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot (610 - 273) = 1011 \text{ cal.}$$

Gaasi poolt paisumisel saadud soojushulk arvutatakse soojusmahtuvuse ja temperatuuride vahe korrutisest

$$Q = n C_p (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \cdot 7 (610 - 273) = 3539 \text{ cal.}$$

N ä i d e 4.

1 mool õhku rõhul 1 atm ja temperatuuril 20°C surutakse kokku isotermiliselt rõhuni 6 atm ja seejärel lastakse adiabaatiliselt paisuda esialgse rõhuni. Arvutada õhu tem-

peratuur protsessi lõppemisel ja protsessi läbiviimiseks kulutatud töö.

Lahendus.

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

$$A_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = -2 \cdot 293 \ln 6 = -1050 \text{ cal.}$$

Adiabaatilisel paisumisel saadud töö

$$A_2 = C_V (T_2 - T_1) = 5(293 - 176) = 585 \text{ cal.}$$

Protsessi läbiviimiseks kulutatud töö

$$A = A_1 - A_2 = -465 \text{ cal.}$$

Ü l e s a n d e d .

10. Leida töö, mis on vajalik 1 mooli gaasi kokkusurumiseks poole mahuni, kui protsess toimub isotermiliselt temperatuuril 20°C .

Vastus: $-1,69 \text{ kJ}$.

11. 50 g hapnikku paisub isotermiliselt ruumalani 100 dm^3 . Algrõhk on 1 atm ja temperatuur 15°C . Leida töö.

Vastus: $11,0 \text{ kJ}$.

12. Leida 10 g veeauru paisumistöö 200°C juures rõhult 5 atm rõhuni 1 atm.

Vastus: $3,5 \text{ kJ}$.

13. 2 dm^3 lämmastikku 0°C ja 5 atm juures paisub isotermiliselt rõhuni 1 atm. Arvutada paisumistöö ja neeldunud soojus.

Vastus: 1629 J , $389,5 \text{ cal}$.

14. 50-liitrine reservuaar on täidetud lämmastikuga temperatuuril 10°C ja rõhul 6 atm. Arvutada maksimaalne soojushulk, mida võib anda gaasile, kui reservuaari seinad peavad vastu rõhule kuni 20 atm.

Vastus: $45,8 \text{ kcal}$.

15. 5 m^3 veeauru soojendatakse konstantse ruumala juures kuni temperatuurini 200°C . Algolekus on veeauru rõhk $0,3 \text{ atm}$ ja temperatuur 100°C . Leida kulutatud soojushulk.

Vastus: 30 kcal.

16. Paukgaasi plahvatustemperatuur leiti adiabaatilise kokkusurumise teel. Ühel katsel viis plahvatusele gaasi ruumala vähendamine 377 cm^3 kuni 30 cm^3 . Algtemperatuur oli 18°C ja algrõhk 1 atm . Leida plahvatuse temperatuur ja rõhk plahvatuse momendil.

Vastus: 526°C , $34,2 \text{ atm}$.

17. 5 g lämmastikku algtemperatuuril 0°C ja rõhul 2 atm paisub adiabaatiliselt rõhuni $0,2 \text{ atm}$. Leida temperatuur pärast paisumist ja paisumistöö.

Vastus: 142°K , 489 J .

18. Õhu adiabaatilisel kokkusurumisel tõuseb rõhk 10 atm -ni. Mitu korda väheneb kokkusurumisel gaasi ruumala? Kui palju tuleb kulutada kokkusurumiseks tööd? Gaasi algolekut iseloomustavad parameetrite väärtused: 1 atm , 20°C ja 1 dm^3 .

Vastus: 5 korda, 238 J .

19. Rõhul 1 atm ja temperatuuril 27°C on gaasi ruumala 5 dm^3 . Pärast adiabaatiliselt paisumist on ruumala 6 dm^3 ja temperatuur 5°C . Leida gaasi soojusmahtuvused C_p ja C_v .

Vastus: 7 ja 5 cal/mool.deg .

20. 100 g lämmastikku oli võetud temperatuuril 0°C ja rõhul 1 atm . Leida töö, soojus ja siseenergia muutus järgmistel protsessidel korral:

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

Vastused: a) 1775 cal , b) 2424 cal ,
c) 6786 ja 1937 cal .

3. Carnot' ringprotsess.

N ä i d e 5.

1 mool vesinikku ideaalse gaasina teostab pöörduva Carnot' ringprotsessi. Algtemperatuuril 75°C paisub gaas isothermiliselt kahekordse ruumalani ja seejärel adiabaatiliselt veel kahekordse ruumalani. Gaasi kokkusurumisel algul isothermiliselt ja seejärel adiabaatiliselt saavutatakse esialgne olek. Leida ringprotsessi töö ja kasutegur.

Lahendus.

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

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

Isothermist osaprotsesside tööd avalduvad

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

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

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

$$A_{1-2} = 483 \text{ cal} \quad \text{ja}$$

$$A_{3-4} = -366 \text{ cal} ,$$

millest $A = 117 \text{ cal}$.

Ringprotsessi kasuteguri võime leida kahel viisil:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A}{A_{1-2}}$$

ja

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

mis annavad η väärtuseks 24,2 %.

Ü l e s a n d e d .

21. Soojusmasin teostab Carnot' protsessi. Ta saab soojendajalt temperatuuril 100°C soojushulga Q_1 ja annab ära jahutajale temperatuuril 0°C soojushulga Q_2 . Masin teeb tööd 20 kcal. Leida Q_1 ja Q_2 . Vastus: 74,7 ja 54,7 kcal.

22. Ideaalne Carnot' soojusmasin, mis töötab temperatuuride vahemikus 200°-300°K, muudab tööks soojushulga 20 cal. Milline hulk soojust antakse ära reservuaarile 200°K juures? Vastus: 40 cal.

23. Carnot' soojusmasin töötab temperatuuride vahel 350° ja 50°C. Masin annab 8000 cal tööd tsükli kohta. Kui palju soojust antakse masinale ja kui palju annab masin tagasi ühe tsükli jooksul? Vastus: 16620 ja 8620 cal.

24. Mõnedest allikatest väljuvad gaasid maapinnale temperatuuriga 180°C. Arvutada maksimaalne kasutegur soojusmasinale, mis muudaks gaaside soojuse tööks. Keskkonna temperatuur võtta võrdseks 20°C. Vastus: 35,3 %.

25. 1 mool hapnikku teostab pöörduva Carnot' ringprotsessi. Algtemperatuuril 100°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 ja protsessi kasutegur. Vastus: $\eta = 15\%$.

4. Entroopia.

N ä i d e 6.

Arvutada 10 g lämmastiku entroopia muutus tema soojendamisel temperatuurilt 0°C kuni temperatuurini 100°C a) püsiva rõhu ja b) püsiva ruumala juures. Lämmastikku lugeda ideaalseks gaasiks.

Lahendus.

Gaasi entroopia muutuse arvutamiseks soojendamisel kasutame üldist seost

$$\Delta S = n_T \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}$$

1. Lämmastiku isobaarilisel soojendamisel

$$\Delta S_1 = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{10}{28} 7 \ln \frac{373}{273} = 0,77 \frac{\text{cal}}{\text{deg}} .$$

2. Lämmastiku isokoorilisel soojendamisel

$$\Delta S_2 = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{10}{28} 5 \ln \frac{373}{273} = 0,55 \frac{\text{cal}}{\text{deg}} .$$

N ä i d e 7.

Teatud hulga argooni ruumala temperatuuril 100°C ja rõhul 2 atm on 2 liitrit. Gaasi soojendamisel saab ta ruumala võrdseks 8 liitriga ja rõhk 12 atm. Leida entroopia muutus.

Lahendus.

Argooni kui ideaalse gaasi entroopia muutuse leiame võrrandist

$$\begin{aligned} \Delta S &= n C_v \ln \frac{P_2}{P_1} + n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \frac{2 \cdot 2}{0,082 \cdot 373} \left(3 \ln \frac{12}{2} + 5 \ln \frac{8}{2} \right) = 1,61 \frac{\text{cal}}{\text{deg}} . \end{aligned}$$

N ä i d e 8.

Leida entroopia muutus 1 mooli 10°C juures võetud vee

üleminekul auruks temperatuuril 100°C ja rõhul $0,1$ atm. Vee aurustumissoojus temperatuuril 100°C on 539 cal/g.

Lahendus.

Vaatleme vee muundumise protsessi auruks kolmes staadiumis: vee isobaariline soojenemine temperatuurini 100°C , vee aurustumine sellel temperatuuril ja aururõhu isotermliline vähenemine kuni $0,1$ atm. Entroopia muutuste summa annabki kogu protsessi entroopia muutuse:

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 18 \ln \frac{373}{283} = 5,0 \frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}},$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Lambda}{T} = \frac{539 \cdot 18}{373} = 26 \frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}},$$

$$\Delta S_3 = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 2 \ln \frac{1}{0,1} = 4,6 \frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}},$$

$$\Delta S = 35,6 \frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}}.$$

Ü l e s a n d e d .

26. Leida 1 kg õhu kui ideaalse gaasi entroopia muutus soojendamisel temperatuuride vahemikus 30 – 100°C , kui $p = \text{const}$.

Vastus: $0,058$ kcal/deg.

27. Arvutada 1 mooli ideaalse üheaatomilise gaasi entroopia muutus üleminekul standardtingimustest olekusse, milles $t = 300^{\circ}\text{C}$ ja $p = 10$ atm.

Vastus: $-1,35$ cal/mool·deg.

28. Võttes CO_2 moolsoojuse C_p võrdseks $\frac{7}{2} R$ ja lugedes CO_2 ideaalseks gaasiks, arvutada CO_2 entroopia muutus üleminekul standardtingimustest olekusse, milles $t = 100^{\circ}\text{C}$ ja $p = 3$ atm.

Vastus: $-0,62$ cal/mool·deg.

29. Leida entroopia muutus 1 mooli N_2 üleminekul standardolekust olekusse, milles $t = 200^{\circ}\text{C}$ ja $V = 50$ dm³. C_p lugeda võrdseks $\frac{7}{2} R$.

Vastus: $3,713$ cal/mool·deg.

30. Leida entroopia muutus 2 mooli vesiniku paisumisel rõhult 2 atm ja ruumalalt 30 l rõhuni 1 atm ja ruumalani 100 l.

Vastus: 9,86 cal/mool.deg.

31. 1 g lämmastikku ja 1 g vesinikku surutakse kokku isotermiliselt temperatuuril 15°C algrõhult 1 atm kuni rõhuni 10 atm. Millisel määral erinevad gaaside entroopia muutused?

Vastus: 13,9 korda.

32. Leida entroopia muutus 100 cm³ hapniku ja 400 cm³ lämmastiku segunemisel temperatuuril 17°C ja rõhul 1 atm.

Vastus: 0,02 cal/deg.

33. Kui palju suureneb entroopia 1 kg N₂ ja 2 kg CO₂ segunemisel? Gaaside temperatuurid ja rõhud on ühesugused.

Vastus: 0,7725 kJ/deg.

34. Õhk, mis koosneb 21 moolprotsendist O₂ ja 79 moolprotsendist N₂, lahutatakse puhasteks komponentideks samal rõhul ja temperatuuril. Leida entroopia muutus.

Vastus: -0,427 cal/mool.deg.

35. Arvutada 1 mooli CO₂ entroopia muutus gaasi kuumutamisel atmosfäärirõhul 0°C kuni 900°C. Arvestada moolsoojuse sõltuvust temperatuurist vastavalt võrrandile

$$C_p = 10,34 + 2,74 \cdot 10^{-3} T - 1,955 \cdot 10^{-5} T^2 .$$

Vastus: 16,42 cal/mool.deg.

36*. CO moolsoojuse temperatuurist sõltuvus antakse võrrandiga

$$C_p = 6,342 + 1,836 \cdot 10^{-3} T .$$

1 mool CO lasti isobaariliselt paisuda algtemperatuuril 0°C. Milline on protsessi lõpptemperatuur, kui paisumisel entroopia kasvas 2 ühiku võrra?

Vastus: 365°K.

37. Metaani molaarne soojusmahtuvus määratakse võrrandiga

$$C_p = 6,73 + 10,2 \cdot 10^{-3} T - 1,118 \cdot 10^{-5} T^2 .$$

Arvutada 1 l metaani entroopia 800°K ja 1 atm juures. Me-

taani standardne entroopia on 44,50 cal/mool·deg.

Vastus: 0,847 cal/deg.

38. Alumiiniumi keskmine erisoojus on 0,228 cal/g·deg. Kui palju muutub 100 g alumiiniumi entroopia kuumutamisel temperatuurist 0°C kuni temperatuurini 300°C.

Vastus: 16,90 cal/deg.

39. Plii entroopia standardtingimustes on 15,51 cal/g-aatom·deg. Määrata tahke plii entroopia sulamistemperatuuril 327°C, kui ta aatomiline soojusmahtuvus on määratud võrrandiga

$$C_{Pb} = 5,72 + 2,08 \cdot 10^{-3} T.$$

Vastus: 20,14 cal/deg.

40. Leida entroopia muutus 1 mooli tahke broomi muundumisel auruks. Broomi sulamissoojus tahkumistemperatuuril (-5,7°C) on 16,19 cal/g, aurustumissoojus keemistemperatuuril (59°C) on 43,69 cal/g. Vedela broomi keskmine erisoojus on 0,107 cal/g·deg.

Vastus: 34,5 cal/mool·deg.

41. Kui palju muutub entroopia 10 g bensooli aurude üleviimisel keemistemperatuurilt (80°C) ja rõhult 0,1 atm vedelaks bensooliks temperatuuril 20°C ja rõhul 1 atm. Bensooli aurustumissoojus on 7380 cal/mool ja vedela bensooli keskmine erisoojus 0,43 cal/g·deg.

Vastus: -4,07 cal/deg.

42. Jää entroopia 0°C juures on 9,38 cal/mool·deg. Leida vee suru entroopia keemistemperatuuril ja rõhul 1 atm. Jää sulamissoojus on 79,4 cal/g ja vee aurustumissoojus on 539 cal/g.

Vastus: 46,3 cal/mool·deg.

43. Vee suru entroopia temperatuuril 200°C ja rõhul 10 atm on 43,8 cal/mool·deg. Leida vee entroopia keemistemperatuuril ja rõhul 1 atm. Vee suru keskmine erisoojus antud temperatuuride vahemikus on 0,48 cal/g·deg.

Vastus: 20,3 cal/mool·deg.

44. Kui palju muutub 10 g keemistemperatuuril võetud

vee temperatuur ja entroopia 1 g jää (0°C juures) lisamisel? Jää sulamissoojus on 80 cal/g.

Vastus: 0,11 cal/deg.

45*. 1 mool temperatuurini -10°C allajahutatud vett soojendatakse temperatuurini 0°C , lastakse seal külmuda ja jahutatakse tagasi esialgse temperatuurini. Arvutada entroopia muutus vee mittepöörduval isotermilisel külmumisel ΔS_{263} ja võrrelda seda vastava pöörduva protsessi entroopia muutusega ΔS_{273} . Vee ja jää soojusmahtuvusi ning sulamissoojust lugeda temperatuurist sõltumatuks ja võrdseks vastavalt 18 ja 9 cal/mool-deg ja 1436 cal/mool.

5. Termodünaamilised potentsiaalid.

N ä i d e 9.

Temperatuuril -5°C on tahke bensooli aururõhk 17,1 torri, vedela allajahutatud bensooli aururõhk on aga 19,8 torri. Arvutada vaba entalpia muutus allajahutatud bensooli tahkumisel ülaltoodud temperatuuril. Bensooliaurusid lugeda ideaalseks gaasiks.

Lahendus.

Viime bensooli tahkumise protsessi mõtteliselt läbi kolmes staadiumis: 1) aurustame vedela bensooli pöörduvalt, 2) laseme aurul paisuda kuni rõhuni, mis vastab tasakaalule tahke faasiga ja 3) kondenseerime auru tahkeks faasiks. Protsessi üldine vaba entalpia muutus saadakse staadiumide vaba entalpia muutuste summeerimisel:

$$\Delta Z = \Delta Z_1 + \Delta Z_2 + \Delta Z_3.$$

Esimene ja kolmas staadium toimuvad tingimustes $p = \text{const}$ ja $T = \text{const}$, mistõttu $\Delta Z_1 = \Delta Z_3 = 0$. Teine staadium on ideaalse gaasi paisumisprotsess, milles

$$\Delta Z_2 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Asendades aururõhkude väärtused

$$\Delta Z = \Delta Z_2 = 4,575 \cdot 268,2 \log \frac{17,1}{19,8},$$

millest $\Delta Z = -78,1$ cal/mool. Tulemus näitab vaadeldava protsessi mittepöörduvust.

N ä i d e 10.

Arvutada 1 mooli vee pöörduva aurustumise protsessi termodünaamilised parameetrid Q , A , ΔS , ΔH , ΔF , ΔZ . Vesi aurustatakse rõhul 0,7 atm (temperatuuril 89,3°C). Aurustumissoojus võrdub 545 cal/g, auru eriruumala v' võrdub 2419 cm³/g.

Lahendus.

Toodud andmetest leiame termodünaamilised suurused:

$$Q = 545 \cdot 18 = 9810 \text{ cal/mool};$$

$$A = p \Delta V \approx p v' = 0,70 \cdot 2419 \cdot 18 \frac{2}{82} = 714 \text{ cal/mool};$$

$$\Delta U = Q - A = 9810 - 714 = 9096 \text{ cal/mool};$$

$$\Delta H = Q = 9810 \text{ cal/mool};$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{9810}{262,5} = 27,10 \text{ cal/mool} \cdot \text{deg};$$

$$\Delta F = -p \Delta V = -714 \text{ cal/mool};$$

$$\Delta Z = 0.$$

Ü l e s a n d e d .

46. Leida vabaenergia muutus 7 g lämmastiku kui ideaalse gaasi kokkusurumisprotsessil temperatuuril 27°C ja rõhkude vahemikus 0,5–3 atm.

Vastus: 266,7 cal.

47. Arvutada termodünaamilised suurused A , ΔH , ΔU , ΔS , ΔF , ΔZ üheaatomilise ideaalse gaasi kokkusurumisel temperatuuril 500°C rõhult 0,05 rõhuni 0,1 atm.

Vastused: $A = -1,065$ kcal; $\Delta U = \Delta H = 0$;

$$\Delta S = -1,377 \text{ cal/deg}; \quad \Delta F = -\Delta Z = 1065 \text{ cal}.$$

48. Rombilise väävli entroopia on võrdne 7,62 ja monokliinse väävli entroopia võrdub 7,78 cal/g-aat-deg. Põle-

missoojus on vastavalt -70940 ja -71020 cal/mool. Leida ΔZ ja ΔF rombilise väävli muundumisprotsessi korral monokliinseks. Modifikatsioonide tiheduste erinevust võib esimeses lähenduses mitte arvestada. Muundumistemperatuur on 25°C .
Vastus: $\Delta F \sim \Delta Z = 32,3$ cal/mool.

49. Arvutada ΔZ grafiidi üleminekuprotsessil teemandiks. Grafiidi ja teemandi entroopiad on vastavalt $1,3$ ja $0,6$ cal/deg ning teemandi põlemissoojus ületab grafiidi oma 180 cal (1 g-aatomi kohta arvestatult). Temperatuur on 25°C .
Vastus: $+388,6$ cal/g-aat.

50. Jää sulamissoojus temperatuuril 0°C on võrdne $79,7$ cal/g. Vee ja jää erisoojused on vastavalt $1,00$ ja $0,48$ cal/g·deg. Leida ΔS , ΔH , ΔZ 1 mooli allajahutatud vee muundumisel jääks temperatuuril -5°C .

Vastused: $\Delta S = -5,08$ cal/deg; $\Delta H = -1390$ cal;
 $\Delta Z = -26$ cal.

6. Clausiusiuse-Clapeyroni võrrand.

N ä i d e 11.

Kuidas muutub jää sulamistemperatuur rõhu muutumisel? Vee ja jää eriruumalad temperatuuril 0°C on vastavalt $1,000$ ja $1,091$ cm³/g. Jää sulamissoojus on 80 cal/g.

Lahendus.

Clausiusiuse-Clapeyroni võrrandi (II,11) põhjal

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

millest $\frac{dT}{dp} = -\frac{273 \cdot 0,091}{80 \cdot 41,3} = -0,075 \frac{\text{kraadi}}{\text{atm}}.$

N ä i d e 12.

Vedela kloori aururõhk sõltub temperatuurist vastavalt võrrandile

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

Leida aurustumissoojus.

Lahendus.

Väljendame aurustumissoojuse Clausiuse-Clapeyroni võrrandist (II,12)

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

Asendame

$$d \ln p = 2,3 \frac{1160}{T^2} dT ,$$

millest $\Lambda = 5310$ cal/mool.

N ä i d e 13.

Arvutada vee keemistemperatuur välisrõhul 720 torri. Vee aurustumissoojus on 539 cal/g.

Lahendus.

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

arvutame T_2 :

$$\log \frac{720}{760} = \frac{539 \cdot 18}{2,3 \cdot 2} \left(\frac{1}{373,16} - \frac{1}{T_2} \right) ,$$

millest $T_2 = 371,48^\circ\text{K}$.

N ä i d e 14.

Dietüüleetri aururõhu temperatuurist sõltuvuse graafikult määrati dp/dT väärtus normaalsel keemistemperatuuril ($34,7^\circ\text{C}$) 26,5 torri/deg. Arvutada aurustumissoojus Clausiuse-Clapeyroni ja Troutoni võrrandite abil.

Lahendus.

1. Clausiuse-Clapeyroni võrrandist

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

saame asendamisel

$$\Lambda = \frac{2 \cdot 307,9^2}{760} 26,5 = 6530 \text{ cal/mool.}$$

2. Troutoni reeglist

$$\frac{\Lambda}{T_{\text{keem.}}} = 21,3$$

ja

$$\Lambda = 21,3 \cdot 307,9 = 6560 \text{ cal/mool.}$$

51. Rombilise ja monokliinse väavli muundumistäpp on $95,6^{\circ}\text{C}$ ja muundumissoojus on $3,12$ cal/g. Muundumistempera- tuuri sõltuvus rõhust on $0,0399$ kraadi/atm. Leida rombilise ja monokliinse väavli eriruumalade vahe.

Vastus: $0,01394$ cm^3/g .

52. Etanooli aururõhud temperatuuridel 70 ja 80° on vastavalt 541 ja 812 torri. Leida etanooli aurustumissoojus selles temperatuuride vahemikus.

Vastus: 212 cal/g.

53. Millisel rõhul keeb vesi temperatuuril 95°C ? Vee aurustumissoojus võtta võrdseks 539 cal/g.

Vastus: 636 torri .

54. Kuidas muutub jää aururõhk sõltuvalt temperatuu- rist 0°C juures? Vee aururõhu temperatuurist sõltuvus sel- lel temperatuuril on $0,334$ torri/deg. Jää sulamissoojus võt- ta võrdseks 80 cal/g. Küllastatud veeauru eriruumala 0°C juures on $2,05 \cdot 10^5$ cm^3/g . Vee ja jää eriruumala võib mitte arvestada.

Vastus: $0,380$ torri/deg.

55. Vedela bensooli aururõhu sõltuvus temperatuurist sulamistäpi ($5,6^{\circ}\text{C}$) läheduses on määratud avaldisega $dp/dT = 1,905$ torri/deg. Tahke bensooli korral on see sõl- tuvus $2,446$ torri/deg. Bensooli aururõhk sulamistemperatuu- ril on $35,5$ torri. Arvutada bensooli sulamissoojus.

Vastus: 2360 cal/mol.

56. Jää sulamissoojus ja vee aurustumissoojus tempera- tuuril 0°C on vastavalt 80 ja 604 cal/g. Küllastatud veeau- ru eriruumala sellel temperatuuril on 205 l/g. Leida vee ja jää aururõhkude erinevus temperatuuridel $+1$ ja -1°C .

Vastus: $-0,045$ ja $+0,045$ torri.

57. Joodi sulamistäpp on 114°C . Tahke joodi aururõhu sõltuvus temperatuurist on $4,35$ torri/deg. Tahke joodi

aururõhk sulamistäpis on 88,9 torri. Leida sublimatsioonisoojus sulamistemperatuuril.

Vastus: 14,57 kcal/mool.

58. Naftaliini sulamissoojus sulamistäpis (80°C) on 35,62 cal/g. Vedela ja tahke naftaliini eriruumalade vahe sellel temperatuuril on 0,146 cm³/g. Kui palju muutub naftaliini sulamistemperatuur rõhu muutumisel 5 atm võrra?

Vastus: 0,174° .

59. Eetri aururõhu väärtused erinevatel temperatuuridel on antud tabelis:

t °C	-10	0	10	20	30
p(torri)	114,8	184,4	286,8	432,8	634,8

Määrata graafiliselt eetri aurustumissoojus ja ta keemistäpp.

Vastus: 6780 cal/mool; 34,7°C.

60. Arvutada metaani keskmine aurustumissoojus temperatuuride vahemikus -185 kuni -160°C, kasutades järgmisi andmeid:

temperatuur (°C)	-185	-181	-175	-169	-161
aururõhk (torri)	60	100	200	400	760

Vastus: 2120 cal/mool.

61. Lämmastiku aururõhk esitatakse võrrandiga

$$\log p_{\text{atm}} = - \frac{304,49}{T} + 3,93 .$$

Määrata aurustumissoojus normaalsel keemistemperatuuril 77,41°K.

Vastus: 1393 cal/mool.

62. Toluooli aururõhku võib väljendada võrrandiga

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

Arvutada aurustumissoojus temperatuuril 111°C.

Vastus: 8020 cal/mool.

63. Määrata stürooli aurustumissoojus Troutoni reegli põhjal, kui normaalne keemistemperatuur on $145,2^{\circ}\text{C}$. Võrrelda tulemust tabelites antud väärtusega 8910 cal/mool .

Vastus: 9100 cal/mool .

64. Arvutada tsingi aurustumissoojus Troutoni ja Kistjakovski võrrandite abil. Tsingi normaalne keemistemperatuur on 907°C .

Vastus: $26,4 \text{ kcal/mool}$.

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 $23,76 \text{ torri}$ ja aurustumissoojus $578,7 \text{ cal/g}$.

Vastus: 28°C .

66. Leida äädikhappe tõeline molekulkaal ja assotsiatsiooniasete aururõhu väärtustest mitmesugustel temperatuuridel:

$t^{\circ}\text{C}$	90	110	130
p(torri)	293	583	1040

Katseliselt on määratud äädikhappe aurustumissoojus keemistemperatuuril 97 cal/g .

Vastus: $95 ; 0,74$.

LAHUSED.

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

Termodünaamika seisukohalt on ideaalne lahus sarnane ideaalsete gaaside seguga, millest lähtudes tuletataksegi põhilised termodünaamilised võrrandid. Ideaalse lahuse moodustumise entroopia avaldub näiteks kujul

$$\Delta S = -R (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) , \quad (\text{III},1)$$

lahuse komponendi keemiline potentsiaal aga kujul

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1 . \quad (\text{III},2)$$

Ideaalse lahuse komponendi aururõhu arvutamisel lähtutakse Raoulti võrrandist:

$$p_1 = p_1^0 \cdot N_1 . \quad (\text{III},3)$$

Aine ideaalset lahustuvust erinevatel temperatuuridel või rõhkudel määratakse termodünaamika kursuses tuletatud /6/ võrrandite

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_2}{RT^2} , \quad (\text{III},4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_2}{RT} . \quad (\text{III},5)$$

integraalvormide alusel. ΔH_2 ja ΔV_2 on lahustunud aine sulamise (kondensatsiooni) protsessi soojus- ja ruumalaefektid.

Osaliselt saab ideaalsete lahuste termodünaamilisi võrrandeid kasutada mitteelektrolüütide küllalt lahjade lahuste korral. Piiriliselt lahjendatud lahustes käitub lahusti

ideaalse komponendina ja temale on rakendatavad kõik ideaalsete lahuste seaduspärasused. Lahustunud aine on nendes lahustes mitteideaalseks komponendiks, mille käitumist iseloomustatakse teisiti.

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

Henry seadus lahustunud aine aururõhu kohta:

$$p_2 = k N_2 \quad (\text{III},6)$$

Raoulti I seadus lahusti aururõhu kohta:

$$p_1 = p_1^0 N_1 \quad (\text{III},7)$$

Raoulti II seadus lahuse külmumistemperatuuri languse ΔT_k ja keemistemperatuuri tõusu ΔT_e kohta:

$$\Delta T_k = K_k \cdot m, \quad \text{kus } K_k = \frac{RT_k^2}{55,5 \cdot \Delta H_s} \quad (\text{III},8)$$

$$\text{ja } \Delta T_e = K_e \cdot m, \quad \text{kus } K_e = \frac{RT_e^2}{55,5 \cdot \Delta H_a} \quad (\text{III},9)$$

Van't Hoffi seadus osmootse rõhu kohta:

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

Nernsti seadus aine jaotumise kohta kahes teineteisega mittesegunevas vedelas faasis:

$$K = \frac{C_2'}{C_2''} \quad (\text{III},11)$$

Lahjendatud lahuste seadused ei ole küll kehtivad tugevate elektrolüütide lahustes, siiski kasutatakse ülaltoodud võrrandeid tinglikult elektrolüüdi näilise dissotsiatsiooniastme 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 füüsikalskeemiliste omaduste kvantitatiivsel iseloomustamisel kasutatakse fugatiivsus- ja aktiivsusfunktsioone /16/ aururõhkude ja kontsentratsioonide asemel. Reaalses süsteemis avaldatakse Raoulti seadus võrrandiga

$$f_1 = f_1^0 \cdot a_1 \quad , \quad (\text{III}, 13)$$

Henry seadus võrrandiga

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

Reaalse lahuse kõrvalekaldumist iseloomustab arvuliselt aktiivsuskoefitsient

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1} \quad . \quad (\text{III}, 15)$$

Aktiivsuskoefitsiendi määramiseks kasutatakse erinevaid meetodeid, millest märgime järgmisi.

1. Lenduva aine aktiivsuse määramine aururõhu mõõtmistest.

2. Aine aktiivsuse leidmine jaotuskonstandi andmete järgi

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

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

Lahusti aktiivsus arvutatakse avaldisest

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

kus A ja B vesilahuste korral võrduvad vastavalt $-9,702 \cdot 10^{-3}$ ja $-5,2 \cdot 10^{-6}$.

Lahustunud aine korral võib rakendada väljendust:

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

kus abifunktsioon j leitakse katseandmetest

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

Võrrandi (III,18) integraalavaldise väärtus leitakse tavali-
selt graafiliselt. Küllalt lahjendatud lahustes j/m on prak-
tiliselt konstantne, sel juhul lihtsustub võrrand (III,18)

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

4. Aktiivsuse leidmine raskesti lahustuva soola lahus-
tuvuse andmetest (vt. ptk. VII).

5. Aktiivsuse arvutamine elektromotoorsete jõudude
mõõtmistulemustest (vt. ptk. VIII).

1. Mitmekomponendiliste süsteemide koostise
ja omaduste väljendamine.

N ä i d e 1.

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

Lahendus.

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 moolosa

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = 0,0551.$$

Molaalsus väljendab lahustunud aine moolide arvu
1000 g vees, järelikult

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

Molaarsus väljendab aine moolide arvu 1 liitris lahu-
ses. 1 l lahuse kaal on 1223 g. Järelikult molaarsus

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

N ä i d e 2.

Arvutada 40 %-lise metanooli vesilahuse tihedus, kui vee ja alkoholi partsiaalsed moolruumalad selles lahuses on vastavalt 17,5 ja 39 cm³.

Lahendus.

Lahuse ruumala avaldub partsiaalsete moolruumalade kaudu

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

100 g lahuse ruumala on võrdne

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

Siit lahuse tihedus

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

N ä i d e 3.

Temperatuuril 15°C on etanooli tihedus 0,7936 g/cm³, vee tihedus 0,9991 g/cm³ ja 50 %-lise etanooli vesilahuse tihedus 0,9179 g/cm³. Oletades, et vee moolruumala ei muutu lahuse moodustumisel, arvutada 50 g etanooli ja 50 g vee segunemise ruumalaefekt ja etanooli partsiaalne moolruumala lahuses.

Lahendus.

Etanooli ja vee segunemise ruumalaefekt

$$\Delta V = \frac{50}{0,9991} + \frac{50}{0,7936} - \frac{100}{0,9179} = 4,16 \text{ cm}^3$$

Etanooli partsiaalse moolruumala arvutame seosest

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

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

Ü l e s a n d e d .

1. 50 %-lise ortofosforhappe vesilahuse tihedus on $1,332 \text{ g/cm}^3$. Arvutada lahuse molaarsus, molaalsus ja lahustatud aine moolosa lahuses.

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

2. $22,5 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ lahustatakse 200 cm^3 -s vees. Lahuse tihedus on $1,040 \text{ g/cm}^3$. Arvutada lahuse normaalsus ja lahustatud aine moolosa lahuses.

Vastus: 0,7868; 0,007.

3. Lahus sisaldab 200 g NaNO_3 , 100 g KNO_3 ja 200 g KCl 1000 g vee kohta. Arvutada selle lahuse koostis moolprotsentides.

Vastus: 39,15; 16,56; 44,29.

4. Etüülalkoholi ja bensooli aseptroopne segu on järgmise moolprotsentides väljendatud koostisega: 44,8 % bensooli ja 55,2 % alkoholi. Arvutada aseptroopse segu koostis kaaluprotsentides.

Vastus: 59 %; 41 %.

5. CS_2 tihedus 20°C juures on $1,264 \text{ g/cm}^3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tihedus on $0,8040 \text{ g/cm}^3$. Arvutada 80 % CS_2 sisaldava segu tihedus, kui segu ruumala võib lugeda koostise aditiivseks funktsiooniks.

Vastus: $1,134 \text{ g/cm}^3$.

6. NH_3 vesilahuse kontsentratsioon on 30 kaaluprotsenti NH_3 , tema tihedus temperatuuril 15°C on 0,8951 ja vee partsiaalne moolruumala temas võrdub 18,0. Arvutada NH_3 partsiaalne moolruumala lahuses.

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

7. 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 $m = 0,5$.

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

8. 60 %-lise metanooli vesilahuse tihedus 20°C juures on 0,8946 g/cm³. Vee partsiaalne moolruumala selles lahuses on 16,8 cm³. Arvutada alkoholi partsiaalne moolruumala.

Vastus: 39,72 cm³/mool.

2. Ideaalsed lahused.

N ä i d e 4.

0,5 mooli bensooli ja 0,3 mooli toluooli segamisel temperatuuril 27°C saadakse ideaalne lahus. Arvutada segunemise entroopia ja vabaenergia.

Lahendus.

ΔS leitakse termodünaamika kursuses tuletatud võrrandist (III,1)

$$\begin{aligned}\Delta S &= -R (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) = \\ &= -2 \left(0,5 \ln \frac{0,5}{0,8} + 0,3 \ln \frac{0,3}{0,8} \right) = 1,05 \text{ cal/deg.}\end{aligned}$$

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

$$\Delta F = -T \Delta S = -300 \cdot 1,05 = -315 \text{ cal.}$$

N ä i d e 5.

Temperatuuril 140°C on kloorbensooli aururõhk 939 torri ja broombensooli aururõhk 497 torri. Millise koostisega lahus keeb normaalrõhul temperatuuril 140°C? Milline on selle lahusega tasakaalus oleva auru koostis?

Lahendus.

Raoult'i seadusest (III,3)

$$p = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2$$

ehk avaldades broombensooli moolosa lahuses

$$N_2 = \frac{p - p_1^0}{p_2^0 - p_1^0} = \frac{760 - 939}{497 - 939} = 0,405 .$$

Järelikult kloorbensoolisisaldus lahuses on $N_1 = 0,595$.

$$p_1 = pN_1'$$

kusjuures Raoult'i seaduse järgi

$$p_1 = p_1^0 N_1 .$$

Kloorbensooli moolosa aurus on seega

$$N_1' = \frac{p_1^0}{p} \cdot N_1 = \frac{939}{760} 0,595 = 0,735$$

ja broombensooli oma

$$N_2' = 0,265 .$$

N ä i d e 6 .

Arvutada naftaliini lahustuvus nitrobensoolis temperatuuril 50°C. Temperatuuril 25°C on naftaliini lahustuvus moolosades $N_2 = 0,295$.

Lahendus.

Lahustuvuse arvutamiseks on esmalt tarvis leida naftaliini sulamissoojus ΔH_s , mis määrab tema lahustumissoojuse ideaalses lahuses. Schrederi võrrandist (III,4) saadakse sõltuvus

$$\ln N_2 = \frac{\Delta H_s}{R} \frac{T - T_s}{T \cdot T_s} ,$$

millest

$$\Delta H_s = \frac{RT_s \ln N_2}{T - T_s} = - \frac{2 \cdot 298 \cdot 353 \ln 0,295}{55} = 4650 \text{ cal/mool.}$$

Otseselt määratud naftaliini sulamissoojuse väärtus on 4560 cal/mool, millest arvutatud suurus erineb vähem kui 2%. Selle tõttu võime antud lahust tõepoolest lugeda ideaalseks.

Järgnevalt kasutatakse Schrederi võrrandit lahustuvuse leidmiseks temperatuuril 50°C

$$\ln N_2 = - \frac{4650}{2} \frac{30}{323 \cdot 353} = - 0,616 ,$$

millest

$$N_2 = 0,540 .$$

N ä i d e 7.

Leida naftaliini lahustuvus bensoolis temperatuuril 50°C ja rõhul 400 atm. Tahke ja vedela naftaliini moolruumalad, mis võrduvad vastavalt 112 ja 128 cm³, lugeda rõhust sõltumatuteks.

Lahendus.

Termodünaamilisest võrrandist (III,5) tuleneb ülesande tingimuste jaoks

$$\ln \frac{N_2''}{N_2} = \frac{V_2^t - V_2^v}{RT} (p'' - p') .$$

Kasutades eelmise näidisülesande tulemust, arvutame otsitava

$$\ln N_2'' = - \frac{16 \cdot 399}{82 \cdot 323} = - 0,616$$

ja

$$N_2'' = 0,424 .$$

Ü l e s a n d e d .

9. Segatakse 0,5 mooli ainet A ja 0,3 mooli ainet B temperatuuril 27°C. Arvutada entroopia ja vabaenergia muutused, kui A ja B moodustavad ideaalsed lahused.

Vastus: 1,05 cal/deg; -315 cal.

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

Vastus: 7,12 cal/deg.

11. 30°C juures on bensooli aururõhk 120,2 torri ja toluooli aururõhk 36,7 torri. Arvutada aururõhk lahuse kohal, mis sisaldab 100 g bensooli ja 100 g toluooli.

Vastus: 81,88 torri.

12. Bensool ja dibroometaan moodustavad ideaalse lahuse. Bensooli aururõhk antud temperatuuril on 269 torri, dibroometaani aururõhk on 43 torri. Arvutada a) bensooli moolosa aurufaasis, kui lahuses on see võrdne 0,5; b) bensooli moolosa lahuses, kui aurufaasis on see võrdne 0,5.

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

13. Temperatuuril 50°C on bensooli aururõhk 269 torri ja diklooretaani aururõhk 236 torri. Kui suure välisrõhu korral keeb segu, milles komponendid on võetud võrdsetes kaalulistest hulkades, temperatuuril 50°C ? Milline on bensoolisisaldus aurufaasis?

Vastus: 255 torri; $N_1' = 0,591$.

14. Temperatuuril 20°C on metanooli ja etanooli aururõhud vastavalt 96 ja 44 torri ning tihedused vastavalt $0,7915$ ja $0,7894 \text{ g/cm}^3$. Määrata auru koostis võrdsete ruumalade metanooli ja etanooli segamisel saadud lahuse kohal.

Vastus: $0,758$ ja $0,242$.

15°. Tetrakloorsüsiniku aurustumissoojus normaalsel keemistemperatuuril (76°C) on 47 cal/g . Lahus, mis sisaldab 7 moolprotsenti CS_2 ja 93 moolprotsenti CCl_4 , keeb 72° juures. Määrata a) CCl_4 aururõhk temperatuuril 72°C , b) komponentide partsiaalrõhud temperatuuril 72°C lahuse kohal, mis sisaldab 7 moolprotsenti CS_2 .

Vastus: a) $673,3$; b) $626,2$ ja $133,8$ torri.

16. Tahke atsetüleenil lahustuvus vedelas hapnikus ja lämmastikus on moolosades vastavalt $0,794 \cdot 10^{-6}$ ja $0,955 \cdot 10^{-6}$ temperatuuril $68,5^{\circ}\text{K}$ ning $6,76 \cdot 10^{-6}$ ja $13,6 \cdot 10^{-6}$ temperatuuril $90,7^{\circ}\text{K}$. Leida lahustumissoojused.

Vastus: 1190 ja 1480 cal/mool .

17°. Arvutada joodi lahustuvus ideaalses lahuses temperatuuri funktsioonina. Joodi sulamistemperatuur on $113,4^{\circ}\text{C}$, sulamissoojus 3740 cal/mool ja moolsoojuse muutus sulamisel $5,5 \text{ cal/mool}\cdot\text{deg}$.

Vastus: $\log N_2 = -14,4 + 2,8 \ln T - \frac{1613}{RT}$.

18°. o-dinitrobensooli ja m-dinitrobensooli sulamistäpid on vastavalt $116,5$ ja $89,9^{\circ}\text{C}$. Nendest ainetest koostatud süsteemil on lihtsa eutektikaga sulamisdiagramm, millel eutektilise punkti koordinaadid on: temperatuur 64°C ja m- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ moolosa $0,65$. Leida ainete sulamissoojused.

Vastus: 5240 ja 4040 cal/mool .

19°. Tahke glütseriini lahustuvus vees N_2 allub võrrandile

$$\log N_2 = 3,078 - \frac{896}{T} .$$

Võttes moodustuva lahuse ideaalseks, määrata glütseriini sulamissoojus ja sulamistemperatuur. Arvutuse tulemusi kõrvutada otseselt määratud suurustega 199 J/g ja 18°C.

Vastus: 184 J/g ja 19°C.

3. Lahjendatud lahused. Raoult'i ja Henry seadused.

N ä i d e 8.

Puhta atsetooni aururõhk temperatuuril 20°C on 179,6 torri. Aururõhk lahuse kohal, mis sisaldab 2,5 g kamprit 100 g atsetoonis, on samal temperatuuril 177,9 torri. Arvutada kampri molekulkaal.

Lahendus.

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

$$n_2 = \frac{\Delta p}{p_0} n_1 = \frac{1,7}{179,6} \cdot \frac{100}{58,1} = 0,0163.$$

Siit molekulkaal

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

N ä i d e 9.

Süsihappegaasi absorptsioonikoefitsient vees on $\beta = 1,019$ temperatuuril 15°C ja rõhul 1 atm. Arvutada, mitu grammi CO_2 lahustub 1 liitris vees rõhul 5 atm.

Lahendus.

Henry seadusest (III,6)

$$\frac{\beta}{\beta'} = \frac{N_2}{N_2'} = \frac{p}{p'} ,$$

millest

$$\beta' = 5,095 .$$

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

Ü l e s a n d e d .

20. Leida suhteline aururõhu langus lahuse korral, mis sisaldab 0,01 mooli mittelenduvat lahustunud ainet 500 g vees.

$$\text{Vastus: } 3,6 \cdot 10^{-4} .$$

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

$$\text{Vastus: } m = 1,132 .$$

22. Vesilahus keeb 101°C juures. Milline on välisrõhk, kui vee aururõhk 101°C juures on 787,5 torri ja lahustunud aine moolosa on 0,043?

$$\text{Vastus: } 753,6 \text{ torri} .$$

23. 1,5 g glükokolli 100 g-s vees sisaldav lahus on samasuguse aururõhuga kui 7,2 %-line suhkrulahus. Leida glükokolli molekulaarid.

$$\text{Vastus: } 67 .$$

24. Kui palju tina tuleb lahustada 100 g-s elavhõbedas, et elavhõbeda aururõhk langeks 768,8-lt 754,1 torrini?

$$\text{Vastus: } 1,142 \text{ g} .$$

25. Temperatuuril 22°C on H₂S lahustuvus aniliinis rõhul 390 torri 10,6 g/l ja rõhul 1160 torri 31,6 g/l. Kas Henry seadus on kehtiv?

$$\text{Vastus: Henry seadus kehtib} .$$

26. Hapniku lahustuvus vees on temperatuuril 25°C ja rõhul 300 torri võrdne 16 mg/l. Määrata Henry koefitsient, avaldades rõhu atmosfäärides ja lahustuvuse molaarsustes.

$$\text{Vastus: } 789,5 .$$

27. Temperatuuril 20°C on kloori lahustuvus 0,729 g 100 g-s vees. Vee küllastatud aururõhk sellel temperatuuril on 17,54 torri. Arvutada veeaurude partsiaalrõhk lahuse kohal ja kloori lahustuvus vees kloori rõhu korral 1 atm.

$$\text{Vastus: } 17,47 \text{ torri; } 0,142 \text{ mooli/l} .$$

28°. Anumas on 2,5 liitrit vett, millesse juhitakse rõhu all 10 atm ja temperatuuril 10°C kuiva õhku. Määrata lämmastiku ja hapniku kontsentratsioonid vees tasakaalu saabumisel. Leida lahusest eralduvad lämmastiku ja hapniku hulgad, kui anum viia ühendusse atmosfääriga. On antud Henry koefitsiendi väärtused 10°C juures $k_{N_2} = 5,079 \cdot 10^7$ ja $k_{O_2} = 2,486 \cdot 10^7$ torri.

$$\text{Vastus: } N_{N_2} = 1,16 \cdot 10^{-4}; \quad N_{O_2} = 0,59 \cdot 10^{-4};$$

$$\xi_{N_2} = 0,410 \text{ g}; \quad \xi_{O_2} = 0,236 \text{ g.}$$

4. Lahjendatud lahuste osmootne rõhk, külmumis- ja keemistemperatuur.

N ä i d e 10.

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

Lahendus.

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

$$\Pi = cRT.$$

Leiame molaarse kontsentratsiooni

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

ja osmootse rõhu

$$\Pi = 0,172 \cdot 0,082 \cdot 293 = 4,13 \text{ atm.}$$

N ä i d e 11.

Lahus, mis sisaldab 1,632 g triklooräädikhapet 100 g benseolis, külmub 0,350° võrra madalamal temperatuuril kui puhas benseol. Benseoli krüoskoopiline konstant on 5,12. Selgitada, millisel määral on triklooräädikhape benseolis dissotsieerunud või assotsieerunud.

Lahendus.

Arvutada krüoskoopia põhivõrrandist (III,8)

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

lahustunud aine näiline molekulkaal lahuses

$$M' = \frac{K_k \cdot g}{\Delta T_k} = \frac{5,12 \cdot 1,632 \cdot 10}{0,350} = 238,7.$$

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

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

millest

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

N ä i d e 12.

Lahus, mis sisaldab 12,8 g naftaliini 100 g etüületris, keeb 2,1° võrra kõrgemal temperatuuril kui puhas eeter (eetri keemistemperatuur on 34,6°C). Määrata eetri aurustumissoojus, oletades, et naftaliinil on eetris lahustunult normaalne molekulkaal.

Lahendus.

Avaldame aurustumissoojuse ebullioskoopia põhivõrrandist (III,9)

$$\Delta T_e = \frac{RT_1^2}{\Delta H_a} N_2 ,$$

millest

$$\Delta H_a = \frac{RT_1^2}{\Delta T_e} \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{2 \cdot 307,8^2}{2,1} \frac{\frac{12,8}{128}}{\frac{100}{74} + \frac{12,8}{128}} = 6630 \text{ cal/mool.}$$

Ü l e s a n d e d .

29. Arvutada 5 %-lise sahharoosi vesilahuse osmootne rõhk temperatuuril 20°C, kui lahuse tihedus on 1,176 g/cm³.

Vastus: 4,1 atm.

30. Lahus sisaldab 0,171 g lahustunud ainet 20 cm³ lahuses. Lahuse osmootne rõhk temperatuuril 20°C on 0,60 atm.

Määrata aine molekulkaal.

Vastus: 342.

31. Aniliinilahusel eetris on aururõhk võrdne 279,5 torri, puhta lahusti aururõhk on 291,7 torri. Arvutada selle lahuse osmootne rõhk temperatuuril 10°C. Eetri tihedus on 0,737.

Vastus: 9,6 atm.

32. Temperatuuril 20°C on vee aururõhk 17,54 torri ja karbamiidilahuse aururõhk 17,22 torri. Määrata lahuse osmootne rõhk temperatuuril 40°C, kui lahuse tihedus sellel temperatuuril on 1,01 g/cm³.

Vastus: 26,4 atm.

33. Lahja manniidilahuse osmootne rõhk 10°C juures on 6,94 atm. Määrata lahuse aururõhk sellel temperatuuril. Puhta vee aururõhk 10°C juures on 9,210 torri. Lahuse tihedus võtta võrdseks ühega.

Vastus: 9,159 torri.

34. 0,8718-molaarne suhkrulahus on isosmootne lahusega, mis sisaldab 29,232 g NaCl 1 l vees. Määrata NaCl-lahuse näiline dissotsiatsioonaste.

Vastus: 0,74.

35. Milline on suhkru vesilahuse kontsentratsioon protsentides, kui ta külmumistapp on -1°C?

Vastus: 15,5 %.

36. Aine molekulkaalu määramisel Rasti meetodil kasutatakse lahustina kamprit, millel on eriti suur krüoskoopiline konstant (49,8). Segu - 0,0152 g uuritavat ainet 0,2568 g-s kampris - sulamistapp on 156,5°C. Puhta kampril sulamistapp on 180,0°. Määrata aine molekulkaal.

Vastus: 126.

37. Vesilahus sisaldab 0,5 % karbamiidi ja 1 % glükooosi. Milline on selle lahuse külmumistemperatuur?

38. Lahus, mis sisaldab 0,502 g atsetooni 100 g jäääädikhape kohta, sulab temperatuuril 16,31°C. Arvutada lahusti krüoskoopiline konstant, kui puhta lahusti sulamistemperatuur on 16,65°C.

Vastus: 3,92 kraadi/mool.

39. Kui palju glütseriini on tarvis lisada 100 g veele, et saadud lahus ei külmuks kuni temperatuurini -6°C ? Arvutamisel oletada, et antud juhul on kehtiv Raoult'i seadus.

Vastus: 29,7 g.

40. Äädikhappe vesilahus sisaldab 0,5709 g CH_3COOH 100 g vees. Lahus külmub temperatuuril $-0,181^{\circ}\text{C}$. Näidata, et äädikhape kuulub nõrkade hapete hulka.

Vastus: $\alpha = 2,3\%$.

41. 0,001 m ZnCl_2 lahus külmub temperatuuril $-0,0055^{\circ}\text{C}$, 0,0819 m lahus aga temperatuuril $-0,3854^{\circ}\text{C}$. Leida van't Hoffi koefitsiendi i väärtused.

Vastus: 2,96 ja 2,53.

42. Lahus, mis sisaldab 2,1 g KOH 250 g vees, külmub temperatuuril $-0,519^{\circ}\text{C}$. Arvutada KOH näiline dissotsiatsiooniate.

Vastus: 0,86.

43. Lahus, mis sisaldab 0,3020 g difenüülamiini 30,14 grammis bensoolis, keeb $80,255^{\circ}\text{C}$ juures. Puhta bensooli keemistäpp võtta võrdseks $80,10^{\circ}\text{C}$ -ga. Bensooli aurustumissoojus keemistäpis on 94,9 cal/g. Leida difenüülamiini molekulkaal.

Vastus: 168,5.

44. Puhta väävelsüsiniku keemistemperatuur on $46,2^{\circ}\text{C}$. Lahus, mis sisaldab 0,217 g väävliit 19,18 g-s väävelsüsinikus, keeb $46,304^{\circ}\text{C}$ juures. Väävelsüsiniku ebullioskoopiline konstant on 2,37. Mitu aatomit sisaldub väävelsüsinikus lahustunud väävli molekulis?

Vastus: 8.

45. Lahus, mis sisaldab 3,40 g BaCl_2 100 g-s vees, keeb temperatuuril $100,208^{\circ}\text{C}$. Leida BaCl_2 näiline dissotsiatsiooniate.

Vastus: 0,75.

46. Elavhõbeda aurustumissoojus keemistemperatuuril (357°C) on 65 cal/g. Määrata elavhõbeda aururõhk ja keemistemperatuur, kui ta sisaldab 10 % tina.

Vastus: 640 torri, $368,4^{\circ}\text{C}$.

47. Mittelenduvat lahustunud ainet sisaldav lahus külmub temperatuuril $-1,50^{\circ}\text{C}$. Määrata a) lahuse keemistemperatuur, b) lahuse aururõhk temperatuuril 25°C (vee küllastatud aururõhk 25°C juures on 23,76 torri).

Vastus: a) $100,41^{\circ}$ b) 23,43 torri.

48. Vesilahus keeb temperatuuril $101,0^{\circ}\text{C}$. Arvutada välisrõhk, kui 101°C juures on vee aururõhk 787,5 torri ja lahustunud aine moolosa lahuses 0,043.

Vastus: 753,6 torri.

5. Jaotusseadus lahjendatud lahustes.

N ä i d e 13.

Bensoehape jaotub bensooli 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 bensoolifaasis. Arvutada jaotuskonstant, arvestades lahustunud aine molekulaalu võimalikku erinemist kummeski lahustis.

Lahendus.

Kasutame jaotusseadust kujul

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

kus n on võrdne lahustunud aine keskmiste molekulaalude 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 $n \sim 0,5$ ja $K = 0,030$.

Aine jaotuskonstant vee ja bensooli vahel on 0,89. Kui palju lahustatud ainet on võimalik eraldada 100 cm³-st 0,01 molaarsest vesilahusest 300 cm³ bensooliga ühekordsel ekstraheerimisel ja kolmekordsel ekstraheerimisel iga kord 100 cm³ bensooliga?

Lahendus.

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 ekstraheerimiseks kasutatud bensooli ruumalad.

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

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

Ühekordsel ekstraheerimisel eraldati ainet

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

Kolmekordsel ekstraheerimisel eraldati

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

Ü l e s a n d e d .

49. Äädikhappe jaotuskonstant vee ja eetri vahel on 1,87. Kui palju eetrit tuleb lisada 100 cm³ vesilahusele, et eemaldada sellest pool happe hulgast?

Vastus: 187 cm³.

50. Joodi jaotuskonstant vee ja väävelsüsiniku vahel on 0,0017. Kuidas väheneb joodi kontsentratsioon 0,1 %-lises

vesilahuses, kui 1 liiter seda lahust loksutada a) üks kord 50 cm³ väävelsüsinikuga, b) järjest 5 korda iga kord 10 cm³ väävelsüsinikuga.

Vastus: vesilahuse kontsentratsioon a) $3,3 \cdot 10^{-3}\%$ ja
b) $6,4 \cdot 10^{-6}\%$.

51. Aädikhape jaotumise uurimisel CCl₄ ja vee vahel saadi järgmised andmed:

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

kus C₁ on kontsentratsioon (mooli/l) CCl₄ kihis ja C₂ - kontsentratsioon veekihis. Arvutada graafiliselt K ja n.

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

52. Temperatuuril 25°C joodi vesilahus kontsentratsiooniga 0,0516 g/l on tasakaalus joodilahusega CCl₄-s, mille kontsentratsioon on 4,412 g/l. Joodi lahustuvus vees 25°C juures on 0,34 g/l. Arvutada joodi lahustuvus CCl₄-s.

Vastus: 29,06 g/l.

6. Fugatiivsus /9/.

N ä i d e 15.

Arvutada NH₃ fugatiivsus temperatuuril 200°C ja rõhul 100 atm. On antud NH₃ moolruumalad erinevatel rõhkudel: rõhul 20 atm $V_{\text{NH}_3} = 1866 \text{ cm}^3$, rõhul 60 atm $V_{\text{NH}_3} = 570,8 \text{ cm}^3$ ja rõhul 100 atm $V_{\text{NH}_3} = 310,9 \text{ cm}^3$.

Lahendus.

1. Arvutada fugatiivsuse abifunktsiooni α abil

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V_{\text{NH}_3} .$$

Arvutusest leiame, et erinevatel rõhkudel on α praktiliselt konstantne ja keskmiselt võrdne 75,9-ga. Järgnevalt kasutame võrrandit

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

millest

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

2. Võrdluseks kasutame f -i leidmiseks ligikaudset meetodit, mille aluseks on seos

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

Sellest

$$f = \frac{p^2 \cdot V_{NH_3}}{RT} = \frac{100^2 \cdot 310,9}{82 \cdot 473} = 80,2 \text{ atm.}$$

N ä i d e 16.

Fugatiivsuste abil leida vaba entalpia muutus ΔZ 1 mooli NH_3 isotermilisel paisumisel rõhult 400 atm rõhuni 100 atm temperatuuril $200^\circ C$. Fugatiivsused nimetatud rõhkuudel on vastavalt 187 ja 82,2. Millise tulemuse saaksime siis, kui oletaksime, et NH_3 käitub nendes tingimustes ideaalse gaasina?

Lahendus.

Kasutame termodünaamikas tuletatud avaldist

$$\Delta Z = RT \ln \frac{f_2}{f_1} = 2 \cdot 473 \ln \frac{82,2}{187} = -773 \text{ cal/mool.}$$

Ideaalse gaasi paisumist kirjeldav võrrand

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

annab antud juhul ebaõige tulemuse -1305 cal/mool.

Ü l e s a n d e d .

53. Hapniku moolruumala temperatuuril $0^\circ C$ sõltuvalt rõhust on antud tabelis

p (atm)	1	50	100	200	500	1000
V (dm ³)	.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 ja b) 172,4 atm.

54. Hapniku fugatiivsus temperatuuril 0°C ja rõhul 100 atm on võrdne 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 on hapniku kokkusurutavuskoeffitsient

$$\frac{pV}{RT} = 0,95. \quad \text{Vastus: } 176 \text{ atm.}$$

55. Arvutada vee fugatiivsus rõhul 1000 atm ja temperatuuril 25°C . Madalal rõhul lugeda vee fugatiivsus võrdseks aururõhuga 0,0312 atm ($t = 25^{\circ}\text{C}$). Vee moolruumala rõhust sõltuvus on antud empiirilise võrrandiga:

$$V = 18,070 - 8,1 \cdot 10^{-4} p.$$

Vastus: 0,0643 atm.

56. Määrata vedela etüleeni fugatiivsus temperatuuril 0°C ja rõhul 40,6 atm. Määramisel kasutada γ - π graafikut (joon. 2). Kriitilised parameetrid: $t_{kr} = 9,7^{\circ}\text{C}$ ja $p_{kr} = 50,9$ atm.

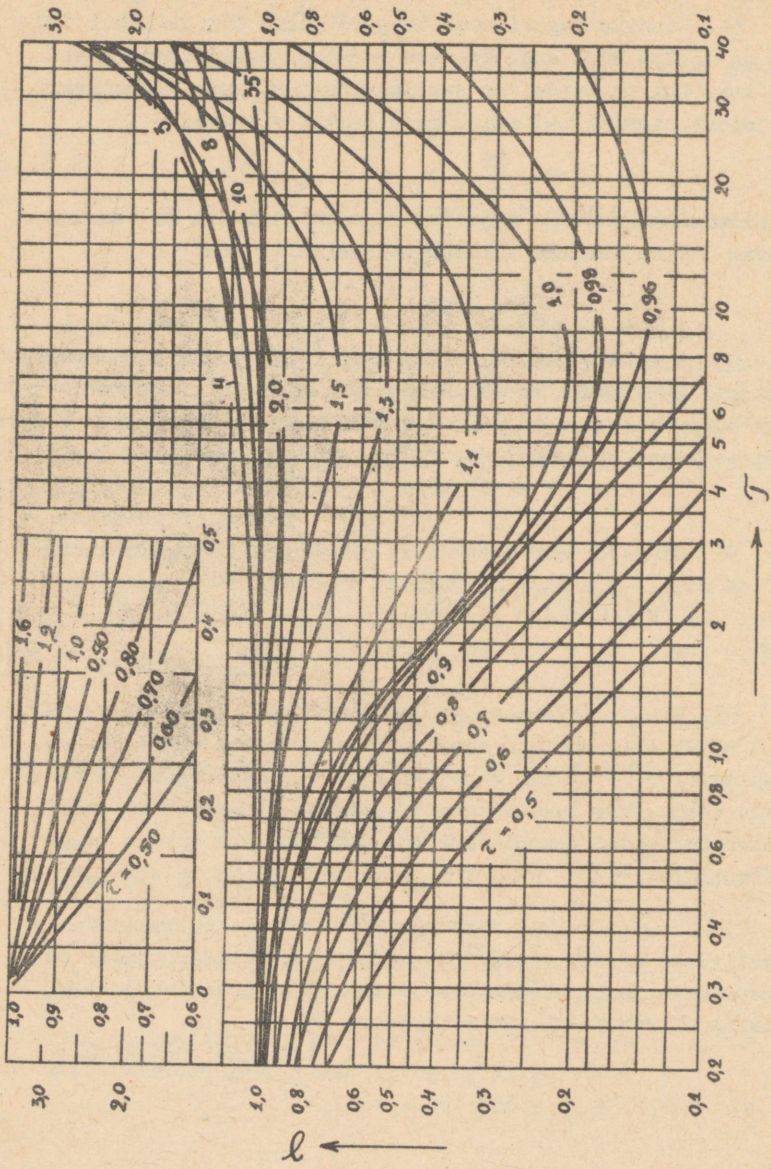
Vastus: 26,4 atm.

57. Vee fugatiivsus temperatuuril 25°C ja rõhul 1 atm on 0,03125 atm. Määrata vee fugatiivsus samal rõhul ja temperatuuril $37,5^{\circ}\text{C}$. Vee aurustumissoojust võib antud temperatuurivahemikus lugeda konstantseks ja võrdseks 585 cal/g. Kõrvutada leitud fugatiivsus vee aururõhu väärtusega temperatuuril $37,5^{\circ}\text{C}$.

Vastus: 0,120 atm.

58. Temperatuuril 198°K ja rõhul 25 atm on vesiniku fugatiivsus 25,4, rõhul 100 atm ja samal temperatuuril on fugatiivsus 107,3. Määrata vaba entalpia muutus 1 mooli H_2 üleminekul rõhult 25 atm rõhuni 100 atm.

Vastus: 566,2 cal.



Joon. 2.

7. Reaalsed lahused. Aktiivsus.

N ä i d e 17.

Temperatuuril 35°C on atsetooni ja kloroformi aururõhud vastavalt 344,5 ja 293,1 torri. Komponentide partsiaalrõhud lahuse kohal, mis sisaldab 36 moolprotsenti kloroformi, on vastavalt 200,8 ja 72,3 torri. Leida lahuse komponentide aktiivsused ja aktiivsuskoeffitsiendid.

Lahendus.

Määrame aktiivsused Raoult'i võrrandist $p_1 = p_1^0 a_1$ (oletades, et aur käitub ideaalse gaasina).

Atsetooni korral

$$a_1 = 200,8 : 344,5 = 0,583$$

ja kloroformi korral

$$a_2 = 72,3 : 293,1 = 0,247 .$$

Aktiivsuskoeffitsiendid leiame seosest $a_i = \gamma_i N_i$, mille järgi

$$\gamma_1 = 0,583 : 0,64 = 0,911$$

$$\gamma_2 = 0,247 : 0,36 = 0,686 .$$

N ä i d e 18.

Määrata temperatuuril 0°C ja rõhul 5 atm vees lahustunud CO₂ aktiivsus lahuses. Henry koeffitsiendi väärtus 0,076 on määratud katsetes lahjendatud lahustega.

Lahendus.

Henry seaduse kirjutame reaalse lahuse korral kujul

$$f_2 = k \cdot a_2 ,$$

milles asendame k lahjendatud lahuse uurimisel määratud suurusega

$$\frac{1}{k} = \frac{m_2^*}{p_2^*} .$$

Kui gaasi rõhk ei ole eriti kõrge, siis võib esimeses lähenduses f_2 asendada p_2 -ga, sel juhul saame

$$a_2 = \frac{m_2}{P_2} P_2 .$$

Asendades arvulised väärtused

$$a_2 = 0,076 \cdot 5 = 0,380 .$$

N ä i d e 19.

Arvutada glütseriini aktiivsuskoeffitsiendid vesilahuste külmumistemperatuuri andmete alusel:

m	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
ΔT_k	0,1863	0,3734	0,9430	1,918	3,932

Lahendus.

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

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

kus

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

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 $j/m - m$ (vt. joon. 3) 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

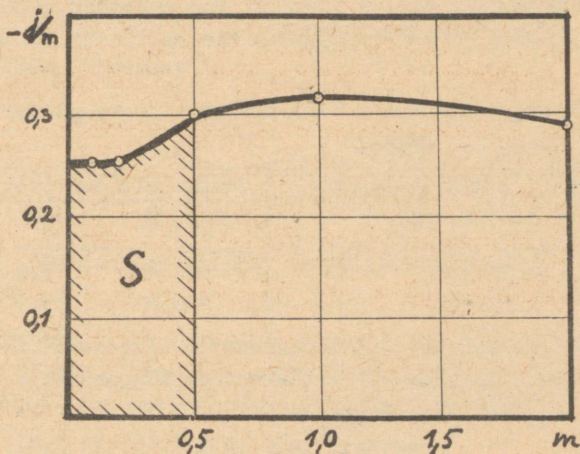
$$\log \frac{a_2}{m} = \frac{0,015}{2,3} + \frac{0,01315}{2,3} = 0,0122 ,$$

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
\bar{s}	0,0025	0,0050	0,01315	0,0289	0,0599
$\bar{\gamma}$	1,005	1,010	1,028	1,062	1,126



Joon. 3.

N ä i d e 20.

Broomi jaotumise uurimisel tetrakloorsüsinikus ja vees leiti, et tugevasti lahjendatud lahustes broomi kontsentratsioonide suhe vees ja CCl_4 -s oli võrdne 0,71. Arvutada broomi aktiivsus vees, juhul kui tema kontsentratsioon CCl_4 -s on 0,015 m. Oletada, et madalatel kontsentratsioonidel ($\ll 0,015$) aktiivsust võib asendada kontsentratsiooniga tetrakloorsüsinikus.

Lahendus.

Ülesande tingimuste kohaselt võib jaotusseadust avaldada järgmiselt:

$$a_{2,\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{2,\text{H}_2\text{O}}^*}{C_{2,\text{CCl}_4}^*} C_{2,\text{CCl}_4} ,$$

millest otsitud suurus

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

Ü l e s a n d e d .

59. Temperatuuril 90°C on 20 %-lise väävelhappe vesilahuse aururõhk võrdne 465,86 torriga. Vee aururõhk sellel temperatuuril on 525,96 torri. Määrata vee aktiivsus lahuses.

Vastus: 0,886.

60. Süsteemi etanool - vesi uurimisel temperatuuril 50°C saadi järgmised andmed

Etanooli kontsentratsioon lahuses (%)	Partsiaalarõhud (torri)	
	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
44,59	106,4	79,9
88,17	160,8	55,2

Etanooli ja vee küllastatud aururõhud on temperatuuril 50°C vastavalt 220,9 ja 92,51 torri. Arvutada komponentide aktiivsused ja aktiivsuskoeffitsiendid.

Vastus: H₂O $\gamma = 1,137$ ja $1,81$,

C₂H₅OH $\gamma = 2,12$ ja $1,15$.

61. Määrata aniliini aktiivsus vesilahuses järgmiste andmete alusel

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

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

62. 0,0043 m sahharoosi vesilahus külmub temperatuuril -0,008°C. Arvutada ligikaudsete avaldiste alusel lahusti ja lahustunud aine aktiivsused selles lahuses.

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

63. 0,1 m KCl vesilahuse korral on $\Delta T_k = 0,345^\circ\text{C}$. Arvutada vee aktiivsus selles lahuses.

Vastus: $a_1 = 0,9966$.

64. HgCl₂ jaotumise uurimisel bensooli ja vee vahel saadi temperatuuril 25°C järgmised andmed:

$C_{2,b}$	0,000155	0,0003	0,000618	0,00524	0,0210
$C_{2,v}$	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,2866

Arvutada soola aktiivsus vees kontsentratsioonil $C = 0,2866$,
kui on teada, et bensoolilahus jääb ideaalseks kuni kont-
sentratsioonini $0,03$. Vastus: $0,2499$.

IV p e a t ü k k .

KEEMILISTE REAKTSIOONIDE TERMODÜNAAMIKA.

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

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

ja $Q_p = \Delta H$, (IV, 2)

kusjuures

$$Q_p = Q_v + p \Delta V . \quad (\text{IV}, 3)$$

Kui gaaside moolruumala muutust võib väljendada ideaalse
gaasi olekuvõrrandist, siis

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT . \quad (\text{IV}, 4)$$

Reaktsiooni soojusefekti temperatuurist sõltuvuse mää-
rab moolsoojuste muutus reaktsioonis vastavalt Kirchhoffi
võrrandile

$$\frac{dQ}{dT} = \Delta C , \quad (\text{IV}, 5)$$

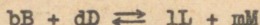
millest

$$Q_T = Q_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C dT . \quad (\text{IV}, 6)$$

ΔC leidmisel tuleb arvestada stöhhiomeetrilisi koefitsient-
te ja üldiselt ka moolsoojuste muutumist temperatuuriga.

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

Reaktsiooni korral



tasakaalukonstant avaldub

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

Tuntakse mitmesuguseid tasakaalukonstandi väljendamise viise. Gaasreaktsioonidel, mis kulgevad suhteliselt madalal rõhul, avaldatakse K tavaliselt partsiaalrõhkude või moolosade kaudu. Kõrgematel rõhkudel tuleb arvestada gaaside omaduste kõrvalekaldumist ideaalse gaasi omadustest ja esitada K fugatiivsuste abil. Erinevad väljendusviisid on üksteisega seotud:

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

kus K_f on fugatiivsuskoefitsientidest koostatud avaldis.

Lahustes kulgevatel reaktsioonidel kasutatakse praktikas K_N ja K_c avaldisi. Tõeliseks tasakaalukonstandiks on aga aktiivsuste abil väljendatud suurus K_a , seejuures

$$K_a = K_N K_f = K_c K_f V^{\Delta n} \quad (IV,9)$$

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

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

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

milles ΔH on üldjuhul temperatuuri funktsioon (vt. IV,6).

Keskseks suuruseks keemilises termodünaamikas on reaktsiooni vaba entalpia (vaba energia), mida õigusega loetakse keemilise afiinsuse mõõduks. Reaktsiooni vaba entalpia seose tasakaalukonstandiga annab reaktsiooni isotermi võrrand

$$\Delta Z = RT \ln K' - RT \ln K, \quad (\text{IV}, 11)$$

kus K' on valitud lähteoleku aktiivsustest analoogiliselt tasakaalukonstandi kirjutusviisile koostatud suurus.

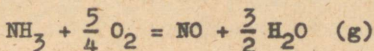
Kui vaatlusalune reaktsioon kulgeb ühega võrdsetel reageerivate ainete aktiivsustel (s.t. tegemist on reaktsiooni-ga standardolekus), siis $\Delta Z = \Delta Z^{\circ}$ ja võrrandist (IV,11)

$$\Delta Z^{\circ} = -RT \ln K. \quad (\text{IV}, 12)$$

1. Reaktsioonide soojusefektid. Hessi seadus.

N ä i d e 1.

Arvutada NH_3 oksüdeerimisreaktsiooni



soojusefekt, kui on teada järgmised soojusefektid:*

NH_3 tekkesoojus	$Q_1 = - 11040$
H_2O (v) tekkesoojus	$Q_2 = - 68320$
NO tekkesoojus	$Q_3 = + 21600$
ja vee aurustumissoojus	$Q_4 = + 10520$.

Lahendus.

NH_3 oksüdatsiooni võib mõttes ette kujutada järgmise astmelise protsessina: esmalt NH_3 laguneb lämmastikuks ja vesinikuks, seejärel N_2 oksüdeerub NO -ks ja H_2 veeks, mis hiljem aurustub. Hessi seaduse järgi on uuritava reaktsiooni soojusefekt võrdne

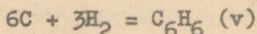
$$Q = - Q_1 + Q_3 + \frac{3}{2} Q_2 + \frac{3}{2} Q_4 = - 54060 \text{ cal.}$$

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

Bensooli standardne põlemissoojus püsival rõhul on $\Delta H_1' = -782400$. CO_2 ja vedela H_2O tekkesoojused ΔH on vastavalt -94030 ja -68370 . Leida bensooli standardsed tekkesoojused ΔH_1 ja ΔU_1 .

Lahendus.

Bensooli tekkereaktsiooni



soojusefekti arvutame põlemissoojustest

$$\Delta H_1 = 6 \Delta H_{\text{C}}' + 3 \Delta H_{\text{H}_2}' - \Delta H_1' = 6 \Delta H_{\text{CO}_2} + 3 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_1' = 13110.$$

Tekkesoojus püsival ruumalal leitakse võrrandist (IV,3)

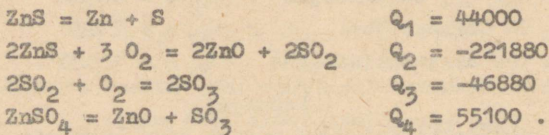
$$\Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta n RT = 13110 + 3 \cdot 2 \cdot 298 = 14900 \text{ cal/mool.}$$

Ü l e s a n d e d .

1. Leida etüleeni hüdreerimise reaktsiooni soojusefekt temperatuuril 400°C . Etüleeni ja etaani tekkesoojused sellel temperatuuril on vastavalt 11766 ja -21419 .

Vastus: -33185 .

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

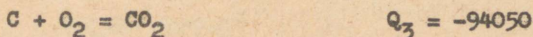
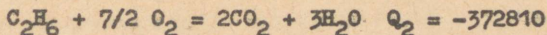


Vastus: -233480 .

3. Atsetüleeni tekkesoojus on 54300 . Leida atsetüleeni põlemissoojus, kui CO_2 ja H_2O tekkesoojused on vastavalt -94030 ja -68370 .

Vastus: -310730 .

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



Vastus: 12480; -337220.

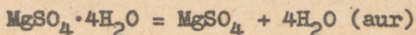
5. Leida metaani tekkesoojus ta põlemissoojuse väärtuse -212797 ja ülesande nr. 4 andmete põhjal.

6. Kui palju soojust eraldub 100 g CaC_2 reageerimisel veega? CaC_2 , H_2O , Ca(OH)_2 ja C_2H_2 tekkesoojused on vastavalt -15000, -68370, -235800 ja 54190.

7. Arvutada vee aurustumissoojus, kui on teada vee ja veeauru tekkesoojused vastavalt -68317 ja -57798 cal/mool.

Vastus: 583,7 cal/g.

8. MgSO_4 ja $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lahustumissoojused on 18°C juures vastavalt -20300 ja -4240. Vee aurustumissoojus sellel temperatuuril on 587 cal/g. Määrata reaktsiooni



soojusefekt.

Vastus: 58320.

9. Arvutada BaCl_2 tekkesoojus lahjendatud vesilahuses, teades, et Ba^{++} ja Cl^- tekkesoojused on vastavalt -128360 ja -39687.

Vastus: -207734.

10. Ahjus põleb kivisüsi, mis sisaldab 65 % C. Küttegaasides sisaldub 13 moolprotsenti CO_2 ja 1 moolprotsent CO, ülejäänud on lämmastik ja hapnik. Kui palju soojust eraldub 1 kg söe põlemisel? CO_2 ja CO tekkesoojused on vastavalt -94030 ja -26420.

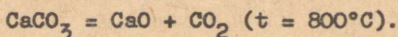
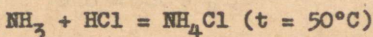
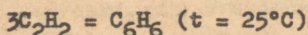
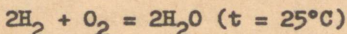
Vastus: 4831 kcal.

11. Standardtingimustes kulgeval reaktsioonil $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ moodustub 10 dm³ CO. Arvutada neeldunud soojushulk (vt. ülesande nr. 10 andmeid).

Vastus: 8440 cal.

12. Süsiniku mittetäieliku põlemise soojusefekt temperatuuril 25°C on $Q_v = -26103$. Arvutada CO moodustumise soojusefekt Q_p sellel temperatuuril. Vastus: -26394.

13. Määrata Q_p ja Q_v erinevus järgmiste reaktsioonide korral:



2. Reaktsiooni soojusefekti temperatuurist sõltuvus.

N ä i d e 3.

Kloroformi aurustumissoojus temperatuuril 0°C on 67,0 cal/g ja temperatuuril 60°C 61,2 cal/g. Vedela kloroformi erisoojus selles temperatuuride vahemikus on keskmiselt $c_v = 0,233$ cal/g·deg. Leida kloroformiaurude keskmine erisoojus.

Lahendus.

Kirchhoffi võrrandist

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_a - c_v .$$

Tuletise keskmise väärtuse leiame

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{61,2 - 67,0}{60} = -0,096 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}.$$

Siit

$$c_a = 0,137 \text{ cal/g} \cdot \text{deg} .$$

N ä i d e 4.

Leida etüleeni hüdreerimise reaktsiooni soojusefekti temperatuurist sõltuvus ja soojusefekt temperatuuril 1000°K. On antud reaktsiooni standardne soojusefekt $\Delta H_{298} = -30600$ ja ainete moolsoojuste C_p temperatuurist sõltuvuse avaldised:

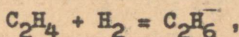
$$(C_p)_{H_2} = 6,78 + 3,87 \cdot 10^{-4} T$$

$$(C_p)_{C_2H_4} = 1,34 + 3,25 \cdot 10^{-2} T$$

$$(C_p)_{C_2H_6} = 2,24 + 3,39 \cdot 10^{-2} T.$$

Lahendus.

Leiame soojusmahtuvuse muutuse reaktsioonis



$$\Delta C_p = (C_p)_{C_2H_6} - (C_p)_{H_2} - (C_p)_{C_2H_4} = -5,88 + 1,0 \cdot 10^{-3} T.$$

Soojusefekti temperatuurist sõltuvuse avaldis saadakse Kirchhoffi võrrandist

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT = \Delta H_0 - 5,88 T + 0,5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} T^2.$$

Kui $T = 298$, siis

$$-30600 = \Delta H_0 - 5,88 \cdot 298 + 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2,$$

millest $\Delta H_0 = -28880$.

Seega

$$\Delta H = -28880 - 5,88 T + 5,0 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Asendades $T = 1000$, saame otsitava soojusefekti

$$\Delta H_{1000} = -34270 \text{ cal.}$$

Ü l e s a n d e d .

14. Leida vee aurustumissoojus $120^\circ C$ juures. Vee aurustumissoojus temperatuuril $100^\circ C$ on 539 cal/g ja veeaurude erisoojus $0,45 \text{ cal/g}\cdot\text{deg}$.

Vastus: 9504 cal/mool .

15. Reaktsioonide $C + CO_2 = 2CO$ ja $C + H_2O = CO + H_2$ soojusefektid temperatuuril $500^\circ K$ on vastavalt 41501 ja 31981 . Leida reaktsiooni $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ soojusefekt temperatuuril $1000^\circ K$.

$$C_{CO} = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_{H_2O}^{\text{aur}} = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} T + 1,34 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{\text{CO}_2} = 6,25 + 2,09 \cdot 10^{-3} T - 0,45 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} T.$$

Vastus: -10435.

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

$$Q_p = -44282 + 2,76 T + 1 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,6 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

$$C_{\text{CaO}} = 11,67 + 1,08 \cdot 10^{-3} T - 1,56 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$C_{\text{CO}_2} = 10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} T - 2,04 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Leida CaCO_3 soojusmahtuvuse temperatuurist sõltuvuse võrrand.

$$\text{Vastus: } C_p = 24,98 + 5,24 \cdot 10^{-3} T - 6,2 \cdot 10^5 T^{-2}$$

17. Reaktsiooni $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (aur)

soojusefekt temperatuuril 25°C on -27344 . Veeauru tekkesoojus nendes tingimustes on 57798 cal/mool. Leida HCl tekkesoojus 150°C juures, kui H_2 , Cl_2 ja HCl keskmised erisoojused on vastavalt $3,47$, $0,1171$ ja $0,1908$ cal/g.deg.

Vastus: 22146 cal/mool.

18. Leida entalpia ja siseenergia muutus vedela etanooli põlemisel 25° juures. Etanooliaurude põlemissoojus $32,5^\circ\text{C}$ ja 1 atm juures on $Q_p = -1408,04$ kJ/mool ja etanooli aurustumissoojus $908,22$ J/g. On antud ainete soojusmahtuvused: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (vedel) - $26,64$; O_2 - $7,02$; CO_2 - $8,87$ cal/mool.deg.

Vastus: $\Delta H = -1366,95$; $\Delta U = -1364,40$ kJ/mool.

19. Leida reaktsiooni $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ soojusefekt ΔU temperatuuril 600°K . Süsinikmonooksiidi ja fosgeeni standardsed tekkesoojused on vastavalt -26416 ja -53500 . Meelsoojused C_p on antud võrranditega:

$$C_{\text{CO}} = 6,79 + 9,8 \cdot 10^{-4} T - 1,1 \cdot 10^4 T^{-2}$$

$$C_{\text{Cl}_2} = 8,82 + 6 \cdot 10^{-5} T - 6,8 \cdot 10^4 T^{-2}$$

$$C_{\text{COCl}_2} = 13,61 + 3,46 \cdot 10^{-3} T - 1,91 \cdot 10^5 T^{-2} .$$

$$\text{Vastus: } \Delta U_{600} = -24050 .$$

20. Leida reaktsiooni $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ soojusefekti temperatuurist sõltuvuse avaldis ja arvutada ΔH_{1000} . Antud on metaani standardne tekkesoojus $\Delta H_{298} = -17890$ ja moolsoojuste C_p avaldised:

$$C_{\text{C}} = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3} T - 1,169 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$C_{\text{H}_2} = 6,62 + 8,1 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_{\text{CH}_4} = 5,34 + 1,15 \cdot 10^{-2} T .$$

$$\text{Vastus: } \Delta H_{1000} = -21725 ,$$

$$\Delta H = -14667 + 10,57 T - 3,63 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,169 \cdot 10^5 T^{-1} .$$

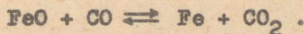
21. Määrata $\Delta H = f(T)$ vesiniku põlemisreaktsiooni jaoks vedela H_2O moodustumisega. Veeauru tekkesoojus standardtingimustes on -57801 ja kondensatsioonisoojus on -10571 . Andmed moolsoojuste kohta võtta tabelist.

$$\text{Vastus: } \Delta H = -70798 + 8,26 T - 0,70 \cdot 10^{-3} T^2 .$$

3. Keemiline tasakaal.

N ä i d e 5.

Määrata segu tasakaaluline koostis reaktsioonil



Temperatuuril 1370°C on reaktsiooni tasakaalukonstant $K_p = 3,8$.

Lahendus.

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

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

Olgu reaktsiooniks ära kasutatud x % CO , siis tasakaaluolekus:

CO hulk $100 - x$

CO_2 hulk x

ja

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

Siit

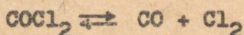
$$x = 79 \%$$

N ä i d e 6.

Määrata fosgeeni termilise dissotsiatsiooni aste α ja dissotsiatsioonireaktsiooni tasakaalukonstant K_p . On teada, et 2,5 g osaliselt dissotsieerunud gaasi võtab enda alla temperatuuril 400°C ja rõhul 1 atm ruumala 1,7 dm³.

Lahendus.

Dissotsiatsioonireaktsioonis



antud gaasi moolide arv: esialgu on $\frac{2,5}{99} = 0,0253$ mooli COCl_2 , tasakaalu saabumisel on gaaside summaarne moolide arv

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 1,7}{0,082 \cdot 673} = 0,0308.$$

α leiame seosest:

$$0,0253(1-\alpha) + 2 \cdot 0,0253\alpha = 0,0308, \\ \alpha = 0,22.$$

Koostame ainete kontsentratsioonidest tasakaalukonstandi avaldise:

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

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

Kasutades üleminekvalemit, leiame otsitava tasakaalukonstandi väärtuse

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 9 \cdot 10^{-4} (0,082 \cdot 673)^1; \\ K_p = 0,0495.$$

N ä i d e 7.

Kasutades fugatiivsusi, avaldada metüülalkoholi 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 $K_f = K_p = 2,32 \cdot 10^{-4}$ ($t = 300^\circ\text{C}$). Gaaside fugatiivsused leida $\gamma - \pi$ diagrammi abil (vt. joon. 2).

Lahendus.

K_p leidmisel lähtume seosest

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma,$$

kus termodünaamiline tasakaalukonstant $K_f = 2,32 \cdot 10^{-4}$, K_γ 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 γ 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_γ suuruse:

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

Seega

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

Ü l e s a n d e d .

22. Arvutada reaktsiooni $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ tasakaalukonstant K_p temperatuuril 1300°C , kui tasakaalu korral on segus 22,5 ruumalaprotsenti 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 1 atm võrdne 1,86. Määrata tasakaalukontsentratsioonid.

Vastus: 72,16 ja 27,84.

24. Reaktsiooninõus segati temperatuuril 360°C 2,94 mooli H₂ ja 8,10 mooli J₂. Arvutada tasakaaluoleku saabumisel tekkinud HJ hulk, kui tasakaalukonstant $K_p = 0,0197$.

Vastus: 5,74 mooli.

25. Reaktsiooni $C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ tasakaalukonstant on 3,8. Kui palju estrit tekib 1 mooli alkoholi 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 %.

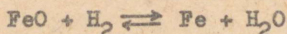
27. Reaktsiooni $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ tasakaalukonstant on temperatuuril 1080°K võrdne 1. Arvutada segu koosseis moolprotsentides tasakaalu korral, kui lähteained CO ja H₂O on võetud vahekorras 2:3.

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

28. Temperatuuril 550°C ja rõhul 1 atm moodustub 1 moolist CO ja 1 moolist Cl₂ tasakaalu saabumisel 0,2 mooli COCl₂. Määrata fosgeeni moodustumise reaktsiooni tasakaalukonstandid K_p ja K_c .

Vastus: 0,5625; 38.

29. 1010°K juures on veeaurude dissotsiatsioonikonstant $K_p = 7,621 \cdot 10^{-21}$. Hapniku partsiaalrõhk FeO kohal on sellel temperatuuril $2,5 \cdot 10^{-21}$ atm. Leida reaktsiooni



tasakaalukonstant.

Vastus: 0,5735.

30. CO ja veeauru reageerimisel moodustuvad H₂ ja CO₂. Leida vesiniku suhteline hulk, mis tekib tasakaalu saabumisel temperatuuril 1000°K, kui reageerivad võrdsed ruumalad CO ja H₂O. On antud vesiniku ja CO põlemisreaktsioonide ta-

sakaalukonstantide logaritmid samal temperatuuril:

$$\log K_{H_2} = -20,113 \text{ ja } \log K_{CO} = -20,40.$$

Vastus: 27 %.

31. Kuidas sõltub NH_3 sünteesireaktsiooni saagis rõhust, kui lähteaineid N_2 ja H_2 võtta ekvivalentsetes hulkades? Arvutada saagis rõhul 10 atm, kui tasakaalukonstant $K_p = 1,37 \cdot 10^{-3}$.

Vastus: 17,5 %.

32*. Määrata joodi termilise dissotsiatsiooni konstant K_p temperatuuril $1000^\circ C$, kui on antud J_2 algkontsentratsioon c ja rõhk p tasakaaluolekus kindla ruumala korral:

p (atm)	0,1122	0,4742	0,7531	0,9308
cRT (atm)	0,0736	0,3695	0,6128	0,7706

Vastus: $K_p = 0,167$ atm.

33*. Arvutada ammoniaagi sünteesireaktsiooni $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ tasakaalukonstant K_p rõhul 300 atm ja temperatuuril $450^\circ C$. Tasakaalukonstant samal temperatuuril ja rõhul 1 atm on võrdne $6,49 \cdot 10^{-3}$. Fugatiivsuskoeffitsientide määramiseks vajalikud taandatud parameetrid leida käsiraamatutest saadud kriitiliste parameetrite väärtustest.

Vastus: 0,75.

4. Reaktsiooni tasakaalukonstant erinevatel temperatuuridel.

N ä i d e 8.

Reaktsiooni $C_2H_4 + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ entalpia ja vaba entalpia muutused standardtingimustes on vastavalt -11000 ja -2030 cal/mool. Määrata selle reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtused temperatuuridel $298^\circ K$ ja $600^\circ K$.

Lahendus.

Tasakaalukonstandi standardsel temperatuuril leiame avaldisest (IV,12).

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_1,$$

$$\log K_1 = \frac{2030}{2 \cdot 298 \cdot 2,3} = 1,474 .$$

$$K_1 = 30 .$$

Suuruse K_{600} leidmiseks kasutame reaktsiooni isokoori võrrandit, millest $\Delta H = \text{const}$ korral

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{2,3 R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} ,$$

$$\log K_2 = 1,474 - \frac{11000 \cdot 302}{2,3 \cdot 2 \cdot 298 \cdot 600} = -2,53 ,$$

$$K_2 = 3 \cdot 10^{-3} .$$

N ä i d e 9 .

Reaktsiooni $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ soojusefekt standardtingimustes on võrdne $\Delta H_{298} = 28108$, kuna moolsoojuste muutus reaktsioonil on antud võrrandiga

$$\Delta C_p = 2,11 - 9,9 \cdot 10^{-3} T + 0,64 \cdot 10^5 T^{-2} .$$

Leida tasakaalukonstant temperatuuri funktsioonina. On teada, et temperatuuril 676°K CO_2 partsiaalrõhk MgCO_3 kohal saab võrdseks 1 atm. Lahendus.

Vaadeldava reaktsiooni tasakaalukonstant $K_p = P_{\text{CO}_2}$, seega $K_{676} = 1$.

Järgnevalt avaldame soojusefekti

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

millest

$$\Delta H = 28134 + 2,11 T - 4,95 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,64 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} .$$

Edasi asendame $\Delta H = f(T)$ tasakaalukonstandi avaldises

$$\log K = \frac{1}{2,3 R} \int_{676}^T \frac{\Delta H_v}{T^2} dT + \log K_{676} ,$$

millest pärast integreerimist ja koondamist saame $\log K$ avaldise

$$\log K = 1,062 \log T - 1,083 \cdot 10^{-3} T -$$

$$- 6156 T^{-1} + 7,002 \cdot 10^3 T^{-2} + 6,817 .$$

34. 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: -8262 cal/mool ; 0,93.

35. 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 entalpia temperatuuril 1287°C , kui soojusefekt $\Delta H = -115680$.

Vastus: 2,56; -2920 cal/mool .

36. Reaktsiooni $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ tasakaalukonstant K_p on temperatuuril 1000°K võrdne 1,862. Milline on ainete sisaldus gaasifaasis, kui süsteem on tasakaalus temperatuuril 1200°K ja üldrõhul 1 atm. Reaktsiooni soojusefekti keskmine väärtus on $\Delta H = 40531$.

Vastus: 98,28% CO ja 1,72 % CO_2 .

37. Millisel temperatuuril algab FeO lagunemine õhus, kui lagunemisreaktsiooni $2\text{FeO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{O}_2$ tasakaalukonstant sõltub temperatuurist võrrandi kohaselt

$$\log K_p = 6,43 - 26730 T^{-1} .$$

Vastus: 3760°K .

38. Reaktsiooni $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ tasakaalukonstant on antud võrrandiga $0,5 \log K = 0,544 - 4725,5 \cdot T^{-1}$.

Näidata, et selle reaktsiooni soojusefekt ei sõltu temperatuurist ja leida soojusefekti suurus.

Vastus: 43190 cal.

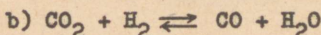
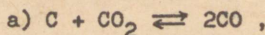
39. Reaktsiooni $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ tasakaalukonstanti väljendab võrrand

$$\log K_p = -2,16 - 9586 \cdot T^{-1} + 0,44 \log T .$$

Määrata reaktsiooni soojusefekt temperatuuril 1000°K .

Vastus: 44684 cal.

40*. On antud reaktsioonide



tasakaalukonstantide võrrandid

$$\text{a) } \log K_p = -8750 T^{-1} + 2,475 \log T - 1,082 \cdot 10^{-3} T + 1,11 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,67 ,$$

$$\text{b) } \log K_p = -2117 \cdot T^{-1} + 0,917 \log T - 9,72 \cdot 10^{-4} T + 1,49 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,113 .$$

Leida a) reaktsiooni $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ tasakaalukonstandi võrrand, b) viimase reaktsiooni tasakaalukonstant temperatuuril $1000^\circ K$ ja gaasifaasi tasakaaluline koostis üldrõhul 1 atm.

Vastus: b) 2,818; 46,21, 46,21 ja 7,58 moolprotsenti.

5. Tasakaalukonstant ja reaktsiooni vaba energia (entalpia).

N ä i d e 10.

SO_3 dissotsiatsioonireaktsioonil SO_2 -ks ja hapnikuks on $\Delta Z_{600}^0 = 19650$ cal. Määrata SO_3 dissotsiatsiooniate tingimustes $T = 600^\circ K$ ja $p = 0,5$ atm.

Lahendus.

Leiame dissotsiatsioonireaktsiooni tasakaalukonstandi

$$\log K_p = - \frac{\Delta Z^0}{2,3 \cdot 2 T} = - \frac{19650}{2,3 \cdot 2 \cdot 600} = - 7,166 ,$$

$$K_p = 6,823 \cdot 10^{-8} .$$

Järgnevalt avaldame K_p dissotsiatsiooniatme α kaudu. Selleks leiame partsiaalrõhud

$$p_{SO_3} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} p ,$$

$$p_{SO_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} p , \quad p_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} p$$

ja koostame neist K_p avaldise

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{p \alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$$

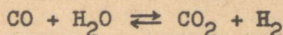
Kuna $K_p \ll 1$, siis $\alpha \ll 1$. Selle tõttu võime kasutada lihtsus-
tatud avaldist

$$K_p = \frac{1}{2} p \alpha^3,$$

millest antud tingimustes $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-3}$.

N ä i d e 11.

Temperatuuril 1000°K on reaktsiooni



tasakaalukonstant 1,36. Millises suunas kulgeb reaktsioon
gaaside segus, mis sisaldab 50 moolprotsenti CO, 5 % H₂O,
20 % CO₂ ja 25 % H₂? Lahendus.

Reaktsiooni isotermi võrrandist

$$\Delta Z = RT \ln K' - RT \ln K_p,$$

kus K' on mittetasakaalulistest kontsentratsioonidest koos-
tatud avaldis. Antud juhul

$$K' = \frac{20 \cdot 25}{50 \cdot 5} = 2.$$

Arvutame ΔZ

$$\Delta Z = 2 \cdot 2,3 \cdot 1000 (\log 2 - \log 1,36) = 763 \text{ cal.}$$

Kuna $\Delta Z > 0$, siis võivad antud segus ained reageerida
vaid vastassuunas ülaltoodud reaktsioonivõrrandile (s.o.
reaktsioon kulgeb segus CO ja H₂O moodustumisega, kuni süs-
teem saavutab tasakaaluoleku).

N ä i d e 12.

Arvutada bensooliaurude moodustumise vaba entalpia ele-
mentidest temperatuuril 1000°K. Arvutamiseks vajalikud and-
med võtta termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabe-
litest.

Lahendus.

Reaktsiooni vaba entalpia leiame võrrandist

$$\Delta Z_T = \Delta H_T - T \Delta S_T .$$

Standardväärtuste tabelitest leiame arvutamiseks vajalikud lähteandmed:

$$\Delta H^{\circ} = 19778 ; \Delta S^{\circ} = -45,51 \quad \text{ja}$$

$$\Delta C_p = -13,21 + 6,4 \cdot 10^{-3} T .$$

Määrame reaktsiooni soojusefekti

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT = 19778 + \int_{298}^{1000} (-13,21 + 6,4 \cdot 10^{-3} T) dT,$$

millest

$$\Delta H_{1000} = 13440 \text{ cal/mool.}$$

Järgnevalt leiame entroopia muutuse

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{1000} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -45,51 + \int_{298}^{1000} (-13,21 d \ln T + 6,4 \cdot 10^{-3} dT) ,$$

millest

$$\Delta S_{1000} = -57,97 \text{ cal/mool} \cdot \text{deg} .$$

Järelikult

$$\Delta Z_{1000} = 13440 + 57,97 \cdot 1000 = 71410 \text{ cal/mool.}$$

Ü l e s a n d e d .

41. Leida reaktsiooni $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ tasakaalukonstant temperatuuridel $800^{\circ}K$ ja $1200^{\circ}K$. CO tekkereaktsiooni vaba entalpia väärtused on nendel temperatuuridel vastavalt -43677 ja -52153 , CO_2 tekkereaktsiooni vaba entalpia väärtused vastavalt -94539 ja -94661 cal/mool.

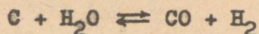
Vastus: $1,1 \cdot 10^{-2}$; 57,5 .

42. Leida vaba entalpia muutus temperatuuri funktsioonina grafiidi põlemisreaktsiooni korral ja arvutada tasakaalukonstant temperatuuril $3000^{\circ}K$. On antud $\Delta Z_{400}^{\circ} = -94581$ ja põlemissoojuse võrrand

$$\Delta H_T = -94122 - 0,6 T + 6,5 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,2 \cdot 10^{-7} T^3 .$$

Vastus: 10^7 .

43. Määrata ΔZ_{1800}° reaktsiooni korral



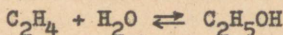
kui on antud:

$$\Delta H_T = -30361 + 3,09 T - 5 \cdot 10^{-4} T^2 - 3,4 \cdot 10^{-7} T^3,$$

$$K_p = 2,82 \text{ temperatuuril } 1000^{\circ}\text{K}.$$

Vastus: +29858 .

44*. Arvutada gaasireaktsiooni

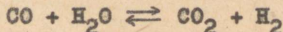


tasakaalukonstant temperatuuril 400°K , kasutades termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabeleid.

Vastus: 0,3 .

45. Millises suunas kulgeb reaktsioon temperatuuril 600°K gaaside segus, kus H_2 , N_2 ja NH_3 partsiaalrõhud on vastavalt 3,2 ja 1 atm. NH_3 sünteesireaktsiooni tasakaalukonstant sellel temperatuuril on $\log K_p = -3,2$.

46*. Termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabelites toodud andmete alusel leida ΔZ° temperatuurist sõltuvuse võrrand reaktsiooni korral



ja arvutada temperatuur, mille juures standardtingimustes kulgeva reaktsiooni suund muutub vastupidiseks esialgsele.

Vastus: 1100°K .

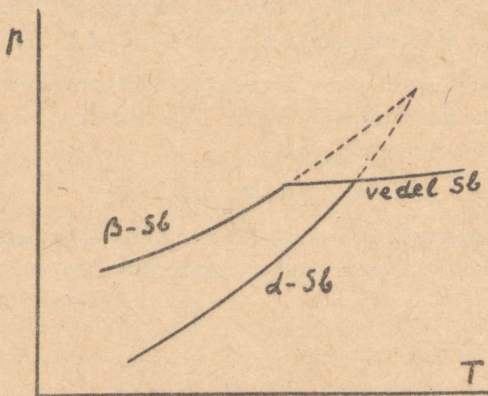
V p e a t ü k k .

FAASIDE TASAKAALU DIAGRAMMID.

Faaside tasakaalu diagrammide mõistmiseks ja arvutuste teostamiseks vajalikud põhimõtted on toodud mitmesugustes õpikutes /4/, /6/, /15/, /16/.

Ü l e s a n d e d .

1. Joonisel 4 on toodud antimoni faaside tasakaalu diagramm. Selgitada seda diagrammi. Millisel viisil oleks võimalik α - Sb üle viia β -modifikatsiooniks?



Joon. 4.

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 699, teise kohal 116 ja kolmanda kohal 42 torri. Faaside reegli abil näidata, et püsival temperatuuril ühendite tasakaalu

korral süsteemi aururõhk jääb konstantseks. Iseloomustada graafiliselt süsteemi aururõhu muutumist, kui AgCl-sse järkjärgult sisse viia NH_3 .

3. Joonistada süsteemi $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ sulamisdiagramm.

Eutektilise punkti koordinaadid on: $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 18\%$ ja $t = -16^\circ\text{C}$. Temperatuur, mille juures eralduvad erineva kontsentratsiooniga NH_4Cl -lahuse jahutamisel esimesed NH_4Cl või jääkristallid, on antud tabelis:

NH_4Cl kontsentratsioon %	0	5	10	15	20	23	25
Temperatuur $^\circ\text{C}$	0	-2	-6	-11	-10	+5	+15

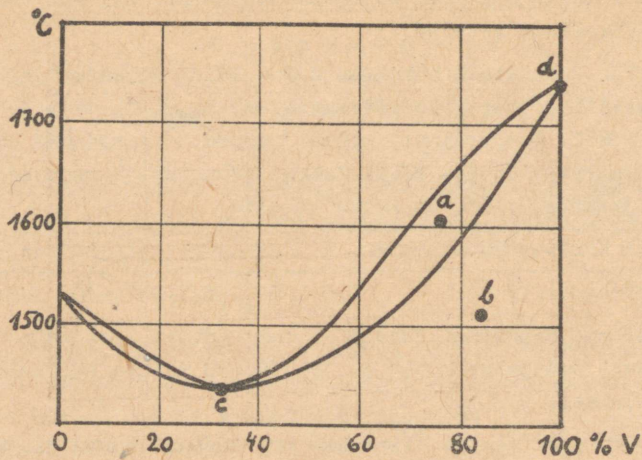
Selgitada diagrammi faaside reegli põhjal. Joonistada temperatuuri muutumise kõver 5, 15, 18, 25 %-lise NH_4Cl -lahuse külmumisel.

4. Anda vastus ülesandes nr. 3 joonistatud diagrammi põhjal järgmistele küsimustele:

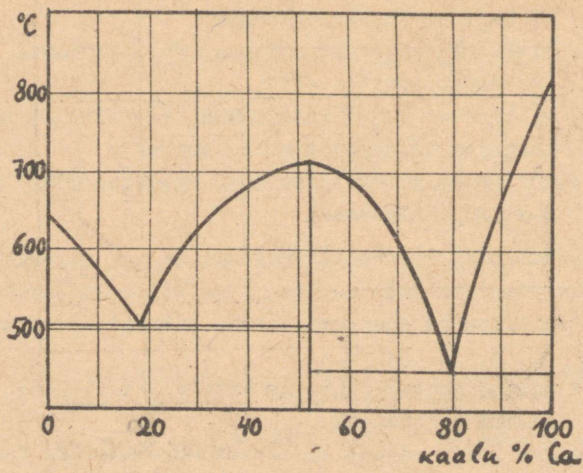
- 1) kui palju NH_4Cl sisaldub 100 g vees, kui esimesed jääkristallid ilmuvad lahuse jahutamisel -10°C -ni,
- 2) mis juhtub jäätükikesega, kui ta -5°C juures viia 15 %-lisse NH_4Cl -lahusesse,
- 3) millise kontsentratsiooniga NH_4Cl -lahused ei külmunud temperatuurini -5°C ,
- 4) milline on NH_4Cl lahustuvus vees $+5^\circ\text{C}$ juures (lahustuvus väljendada molaalsustes),
- 5) kui palju eutektilist segu saadakse 500g 5 %-lisesest NH_4Cl -lahusest?

5. Joonisel 5 on toodud süsteemi Fe - V sulamisdiagramm. Diagrammi põhjal vastata järgmistele küsimustele:

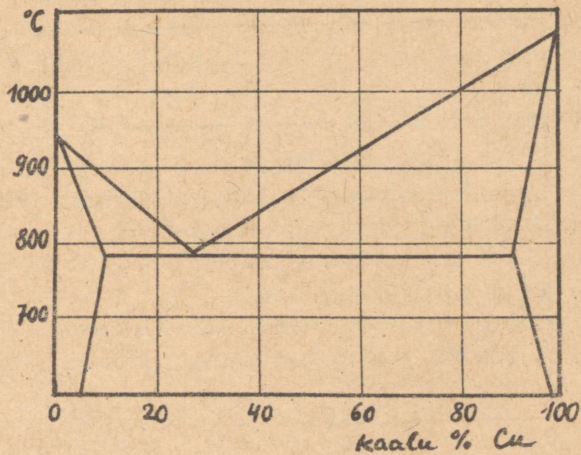
- 1) milline on süsteemi vabadusastmete arv punktides a, b, c ja d,
- 2) kuidas muutub tahke ja vedela lahuse koostis 60 % sulami tahkumisel,
- 3) kui palju vanaadiumi läheb üle tahkesse faasi 1 kg 75 %-lise sulami jahutamisel 1600°C -ni,
- 4) millise hulga rauda võib sisaldada vedel lahus temperatuuril 1500°C ?



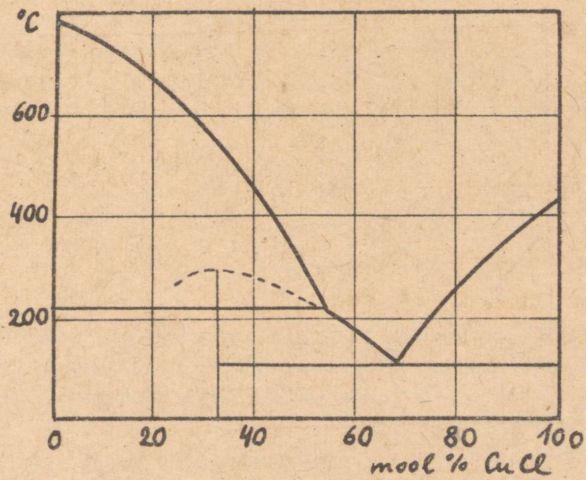
Joon. 5.



Joon. 6.



Joon. 7.



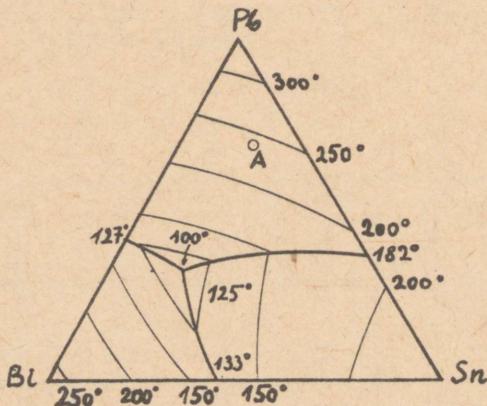
Joon. 8.

6. Joonisel 6 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 7, anda vastus järgmistele küsimustele:

- 1) kui palju tahket lahust eraldub 100 g 70 %-lise sulami jahutamisel 850°-ni,
- 2) milline on tekkinud tahkete lahuste koostis ja hulk, kui 100 g 40 %-list sulamit jahutati 700°-ni?



Joon. 9.

8. Joonisel 8 on esitatud süsteemi KCl-CuCl olekudiaagramm. Diagrammi alusel selgitada järgmisi küsimusi:

- 1) milline on varjatud maksimumile vastava keemilise ühendi koostis,
- 2) kuidas muutub süsteemi faaside tasakaal, kui soojendada tahket keemilist ühendit kuni 226°C ja üle selle,

3) millise faasilise koostisega on süsteem, mis on saadud 200 g sulami 20 % CuCl ja 80 % KCl soojendamisel 226°C-ni?

9. Selgitada süsteemi Pb-Bi-Sn faaside tasakaalu diagrammi joonisel 9 toodud projektsioonpildi põhjal. Kuidas muutub punktis A homogeense vedela süsteemi faasiline koostis ja vabadusastmete arv sulami jahtumisel?

VI p e a t ü k k .

KEEMILISTE REAKTSIOONIDE KINEETIKA.

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

$$v_1 = - \frac{dc}{dt} = k_1 c \quad , \quad (\text{VI}, 1)$$

mille integreerimisel saame avaldise kiiruse konstandi jaoks

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad , \quad (\text{VI}, 2)$$

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 väljendusviisid kehtivad ühes suunas kulgevate reaktsioonide korral. Pöörduvate reaktsioonide matemaatiline käsitlemine on keerulisem, siiski on real juhtudel otsese ja pöördreaktsiooni kiiruse konstantide k ja k' vahetu arvutamine võimalik.

Esimest järku pöörduva reaktsiooni korral reaktsiooni produkti moodustumise kiirus avaldub

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{dc'}{dt} = kc - k'c' \quad (\text{VI},7)$$

millest pärast integreerimist leiame

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - (1 + \frac{k'}{k})x} \quad (\text{VI},8)$$

Kiiruse konstantide 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_{∞} määravad produkti kontsentratsiooni 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 stöhiomeetrilistele koefitsientidele. Reaktsiooni tegeliku järgu määramine toimub graafiliste või analüütiliste meetodite abil.

Temperatuuri mõju keemilise reaktsiooni kiirusele võib hinnata reaktsiooni kiiruse temperatuuri koefitsiendi järgi:

$$\delta = \frac{k_{t+10}}{k_t} .$$

Keemiliste reaktsioonide korral on δ tavaliselt vahemikus 2-4 (van't Hoffi reegel).

Täpsemalt annab kiiruse konstandi temperatuurist sõltuvust edasi Arrheniuse võrrand:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} , \quad (\text{VI}, 12)$$

millest võib tuletada erineva kujuga integraalavaldisi

$$\log k = A - \frac{E}{2,3 \cdot RT} , \quad (\text{VI}, 13)$$

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) , \quad (\text{VI}, 14)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} . \quad (\text{VI}, 15)$$

E tähistab ülaltoodud võrrandites reaktsiooni aktiveerimisenergiat.

Arrheniuse võrrand leidis põhjenduse aktiivsete põrge-

te teoorias. Aktiivsete põrgete arvestamine näitab, et bimolekulaarse gaasreaktsiooni kiirusekonstant peaks avalduma kujul

$$k = 10^{-3} N_A d_{1,2}^2 \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \cdot 8 \pi RT \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (\text{VI}, 16)$$

mis leidis katselise kinnituse nn. normaalsete reaktsioonide korral.

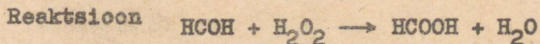
Parema teoreetilise lähenduse annab kaasaegne aktiivse vahekompleksi teooria, millest

$$k = \frac{k_B T}{h} K^* = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^*}{R} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H^*}{RT} \right), \quad (\text{VI}, 17)$$

kus K^* on aktiivse vahekompleksi moodustumise reaktsiooni tasakaalukonstant, ΔS^* - aktiveerimise entroopia ja ΔH^* - aktiveerimissoojus.

1. Reaktsiooni kiirus ja kiirusekonstant.

N ä i d e 1.



on teist järku. Segati võrdsed ruumalad 1 M HCOH ja 1 M H_2O_2 . Reaktsiooni kulgemisel 2 tunni vältel temperatuuril 60°C sai HCOOH kontsentratsioon võrdseks 0,215 M. Arvutada reaktsiooni kiirusekonstant ja aeg, mille vältel reageerib 99 % lähteainetest.

Lahendus.

Kiirusekonstandi leiame võrrandist (VI,6), mis $n = 2$ korral annab

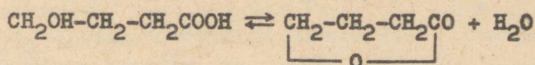
$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = \frac{0,215}{2 \cdot 0,5(0,5-0,215)} = 0,7544.$$

99 % formaldehüüdi ja H_2O_2 läbireageerimiseks vajaliku aja arvutame samast võrrandist

$$t = \frac{1}{k_2} \frac{0,99 a}{a(a-0,99 a)} = \frac{0,495}{0,7544 \cdot 0,5 \cdot 0,005} = 262 \text{ tundi.}$$

N ä i d e 2.

γ-oksüvõihappe muutumine γ-võihappelaktooniks



on vesikeskkonnas pöörduv monomolekulaarne reaktsioon. Katseks võeti oksüvõihapet 18,23 mooli. 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 kiirusekonstandid ja tasakaalukonstant.

Lahendus.

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 kiirusekonstantide 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

$$k = \frac{0,0093}{1,373} = 0,0068 \text{ min.}^{-1} ,$$

$$k' = 0,0025 \text{ min.}^{-1} .$$

Ü l e s a n d e d .

1. H_2O_2 lagunemisreaktsiooni vesilahuses kontaktis plaatinaga kirjeldab esimest järku reaktsiooni võrrand. Määrata kiirusekonstandi keskmine väärtus järgmiste andmete alusel

t (min.)	0	11,5	27,1	42,5
H_2O_2 hulk lahuses	23,89	19,30	14,50	10,95

Vastus: $1,85 \cdot 10^{-2}$.

2. Arvutada reaktsiooni



kiirusekonstant. Reaktsiooni kiirust jälgiti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kontsentratsiooni muutumise järgi, mis määrati reaktsioonikeskkonnast võetud 10 cm^3 proovide tiitrimisel $0,01 \text{ N}$ joodilahusega. Erinevate proovide tiitrimisel kulunud J_2 -lahuse hulgad on toodud tabelis

t (min.)	0	4,57	10	20	35	55	∞
v (cm^3)	35,35	30,5	27,0	23,2	20,3	18,6	17,1

Vastus: 1,97.

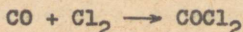
3. N_2O_5 lagunemisreaktsioon on esimest järku. Reaktsiooni kiirusekonstant on võrdne $0,002 \text{ min.}^{-1}$. Milline hulk N_2O_5 laguneb 2 tunni jooksul? Vastus: 21,35 %.

4. Estri seebistamise reaktsioonil NaOH -ga on kiirusekonstant $5,4 \text{ min.}^{-1} \cdot (\text{mooli/l})^{-1}$. 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 kiirusekonstant, poolestusaeg ja 90 % aine lagunemiseks vajalik aeg. Vastus: 0,00507; 139 päeva; 454 päeva.

7. Teist järku gaasreaktsiooni



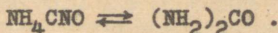
kineetika uurimisel määrati Cl_2 kontsentratsioonid erinevatel ajamomentidel

t (min.)	0	12	24	42
c_{Cl_2} (mool/l)	0,01873	0,01794	0,01734	0,01644

Arvutada kiirusekonstant ja fosgeeni kontsentratsioon 2 tunni möödumisel reaktsiooni algusest. Võtta arvesse, et CO ja Cl₂ algkontsentratsioonid on võrdsed ja reaktsioonil süsteemi ruumala ei muutu.

Vastus: 0,181; 0,00543.

8. Ammooniumtsüanaadilahuse soojendamisel tekib pöörduvas esimest järku reaktsioonis karbamiid:

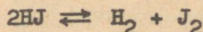


Leida reaktsiooni kiirusekonstandid, kui on antud erinevatel ajamomentidel reageerinud lähteaine hulgad x (%)

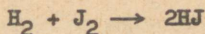
t (min.)	0	19	38	60	∞
x	2,0	6,9	10,4	13,5	21,2

Vastus: k = 0,033 ; k' = 0,012.

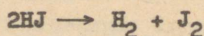
9*. Tabelis on toodud HJ sünteesi ja lagunemisreaktsiooni uurimise tulemused 698,6°K juures. C_{H₂}, C_{J₂} ja C_{HJ} tähistavad reaktsioonist osavõtivate ainete algkontsentratsioonid, [HJ] ja [J₂] kontsentratsioonid ajamomendil t. Arvutada pöörduva reaktsiooni



kiirusekonstandid, kui reaktsiooni tasakaalukonstant 698,6°K juures on 1,812 · 10⁻².



C _{H₂} mooli liitris	C _{J₂} mooli liitris	t(sek)	[HJ] mooli liitris
1,0915 · 10 ⁻²	1,0086 · 10 ⁻²	4500	1,2753 · 10 ⁻²
1,1035 · 10 ⁻²	0,9710 · 10 ⁻²	6600	1,4057 · 10 ⁻²



C_{HJ} mooli liitris	t (sek)	$[\text{J}_2]$ mooli liitris
$1,6812 \cdot 10^{-2}$	7200	$0,09866 \cdot 10^{-2}$
$1,2178 \cdot 10^{-2}$	10800	$0,07787 \cdot 10^{-2}$

2. Reaktsiooni järgu määramine.

N ä i d e 3.

H_2O_2 lagunemisreaktsiooni kineetika uurimisel määrati järelejäänud H_2O_2 kontsentratsioon KMnO_4 -lahusega tiitrimisel. Katse näitas, et 0, 10 ja 20 min. möödumisel reaktsiooni algusest kulus proovi tiitrimiseks vastavalt 22,8, 13,8 ja $8,25 \text{ cm}^3$ KMnO_4 -lahust. Määrata reaktsiooni järk.

Lahendus.

Arvutame kiirusekonstandid võrrandist (VI,2):

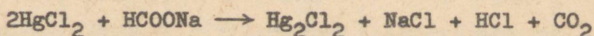
$$k = \frac{1}{10} 2,3 \log \frac{22,8}{13,8} = 0,0502$$

$$k = \frac{1}{20} 2,3 \log \frac{22,8}{8,25} = 0,0507 .$$

Kuna kiirusekonstantide väärtused praktiliselt kokku langevad, siis on tõestatud vaadeldava reaktsiooni esimene järk.

N ä i d e 4.

Määrata reaktsiooni



järk van't Hoffi meetodil. Reaktsiooni kineetika uurimine andis järgmised tulemused:

1) ühesuguse HCOONa algkontsentratsiooni korral langes 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 HgCl_2 algkontsentratsiooni korral langes HCOONa kontsentratsioon 1 tunni vältel 1,0227-lt 0,957-ni ja 2,2 tunni vältel 0,379-lt 0,3279-ni.

Lahendus.

1. Määrame järgu HgCl_2 suhtes

$$n_1 = \frac{\log v_1 - \log v_1'}{\log c_1 - \log c_1'} = \frac{\log \frac{0,0355}{3} - \log \frac{0,0177}{3}}{\log 0,1034 - \log 0,0503}$$

millest

$$n_1 = 0,966 \sim 1.$$

2. Määrame järgu 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

$$n_2 = 1,034 \sim 1.$$

Seega on antud juhul tegemist teist järku reaktsiooniga.

Ü l e s a n d e d .

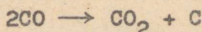
10. Metüülatsetaadi seebistamisel leelisega täheldati järgmist NaOH kontsentratsiooni vähenemist lahuses

t (min.)	3	5	7	10	15	25
C_{NaOH}	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Reageerivate ainete algkontsentratsioonid olid võrdsed 0,01 g-ekv/l. Määrata graafiliselt reaktsiooni järk ja kiiruse konstant.

Vastus: teine järk; 11,7.

11. Määrata reaktsiooni



järk, kui CO partsiaalrõhk langes püsival temperatuuril 30 minuti vältel pärast reaktsiooni algust ühes katses 786,8-lt 693 torrini ja teises katses 535,3-lt 468,1 torrini.

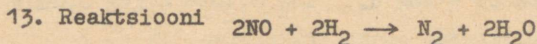
Vastus: esimene järk.

12. 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.



kineetika uurimisel leiti, et ekvivalentsetes hulkades võetud NO ja H₂ segu rõhk väheneb 2 korda a) 102 sekundi jooksul, kui algrõhk on 340,5 torri ja b) 140 sekundi jooksul, kui algrõhk on 288 torri. Määrata reaktsiooni järk.

Vastus: teine järk.

14. Reaktsioon kulgeb ekvivalentsete hulcade CO ja Cl₂ vahel fosgeeni moodustumisega. Määrata reaktsiooni järk rõhu vähenemise järgi süsteemis reaktsiooni kulgemisel

t (min.)	0	5	10	15	21
p (torri)	724	675	622	584	551

Vastus: teine järk.

3. Reaktsiooni kiiruse temperatuurist sõltuvus. Aktiveerimisenergia.

N ä i d e 5.

Leida sahharoosi inversioonireaktsiooni aktiveerimisenergia, kui on teada, et reaktsiooni kiirusekonstandid temperatuuridel 25, 40 ja 50°C on vastavalt 9,67, 73,4 ja 268.

Lahendus.

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

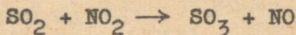
$$E_1 = 4,575 \log \frac{73,4}{9,67} \frac{298,2 \cdot 313,2}{15} = 25100$$

$$E_2 = 4,575 \log \frac{268}{73,4} \frac{313,2 \cdot 323,2}{10} = 25900 .$$

Seega keskmiselt on aktiveerimisenergia 25500 cal/mool.

N ä i d e 6.

Määrata aktiivsete põrgete teooriast reaktsiooni



kiirusekonstant temperatuuril 208,2°C. Aktiveerimisenergia on 26500 cal/mool. Lahendus.

Kiirusekonstandi arvutame aktiivsete põrgete teooria võrrandist (VI,16). Viies viimasesse sisse arvulised väärtused $R = 8,314 \cdot 10^7$ erg/mool·deg ja põrkuvate molekulide raadiuste summa $d_{1,2} = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, saame avaldise

$$k = 2,7 \cdot 10^{10} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} T \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) ,$$

millest

$$\begin{aligned} \log k &= \log 2,7 \cdot 10^{10} + 0,5 \log \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} + \\ &+ 0,5 \log T - \frac{E}{2,3 RT} = 10 + \log 2,7 + 0,5 \log \frac{41+64}{41 \cdot 64} + \\ &+ 0,5 \log 481,4 - \frac{26500}{4,575 \cdot 481,4} \end{aligned}$$

ehk $\log k = 0,98$
ja $k = 9,5 .$

Ü l e s a n d e d .

15. Kuidas muutub reaktsiooni kiirus temperatuuri tõusmisel 25°C kuni 100°C, kui reaktsiooni aktiveerimisenergia on 9000 cal?

Vastus: 20 korda.

16. 10°C juures kulub 50 % lahuses oleva etüülatsetaadi seebistamiseks leeliseiga 16,8 min. Kui palju aega kulub 50 % estri seebistamiseks samades kontsentratsiooni tingimustes 25°C juures? Reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsient on 2.

Vastus: 5,6 min.

17. Leida graafiliselt aktiveerimisenergia, kui on antud kiirusekonstandid erinevatel temperatuuridel

t °C	20	40	60
$k \cdot 10^3$	9,6	18,16	39,96

Vastus: 6100 cal/mool.

18. Tabelis on toodud N_2O_5 lagunemisreaktsiooni kiirusekonstandi sõltuvus temperatuurist

t °C	0	25	35
$k(s^{-1})$	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
t °C	45	55	65
$k(s^{-1})$	$4,38 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Määrata graafiliselt aktiveerimisenergia.

Vastus: 24700 cal/mool.

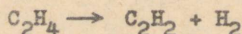
19. Eksperimentaalselt määrati metaani ja veeauru reageerimise kiirusekonstant erinevatel temperatuuridel.

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: 65000 cal/mool.

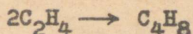
20. Reaktsiooni



poolestusaeg on 10 tundi temperatuuril 800°C. Arvutada reaktsiooni aktiveerimisenergia.

21*. Määrata aktiivsete põrgete teooriast reaktsiooni $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$ kiirusekonstant temperatuuril 600°C. Aktiveerimisenergia on 44000 cal/mool.

22*. Arvutada etüleeni dimerisatsioonireaktsiooni



kiirusekonstant temperatuuril 400°C, kui buteeni korral

$$\Delta H^* = 32730 \text{ ja } \Delta S^* = -35,0.$$

$$\text{Vastus: } 7 \cdot 10^{-3} \text{ tundi}^{-1}.$$

23*. Reaktsiooni $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$ kiirusekonstandid on temperatuuridel 1525°K ja 1620°K võrdsed vastavalt 0,0030 ja 0,0108. Kasutades absoluutsete kiiruste teooria võrrandeid, arvutada:

a) ΔH^* ja ΔS^* temperatuuril 1572°K,

b) otsese ja pöördreaktsiooni ΔH^* ja ΔS^* väärtused temperatuuril 2500°K,

c) otsese ja pöördreaktsiooni kiirusekonstandid temperatuuril 2500°K.

Ülesande lahendamisel arvestada, et $\Delta C_p^* = 1$,

$$\Delta H_{2500}^0 = -43327 \text{ ja } \Delta S_{2500}^0 = -6,009.$$

Vastus: a) $\Delta H^* = 66713$; $\Delta S^* = -20,0$;

b) $\Delta H^* = 65785$ ja 109112 ; $\Delta S^* = -20,47$ ja $-14,46$;

c) $k = 15,3$; $k' = 0,052$.

VII p e a t ü k k .

ELEKTROLÜÜDID.

Füüsikaliskeemiliste omaduste poolest jaotatakse elektrolüüte kahte rühma - nõrkadeks ja tugevateks.

Dissotsiatsiooni suhteliselt väike ulatus ja ioonide omavahelise toime praktiline puudumine võimaldavad nõrkade elektrolüütide lahjendatud lahuste elektrijuhtivusest otseselt leida dissotsiatsiooniastme ja dissotsiatsioonikonstandi:

$$\Lambda = \alpha (\Lambda_+ + \Lambda_-) = \alpha \Lambda_0 \quad (\text{VII}, 1)$$

$$\text{ja } \kappa = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda)} \quad (\text{VII}, 2)$$

Arvestades täielikku dissotsiatsiooni ja intensiivset ioonidevahelist vastastikust toimet, võib oletada tugevate elektrolüütide isegi väga lahjade lahuste omaduste märgatavat kõrvalekaldumist ideaalsetest. See asjaolu teeb hädavaljaluks 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 ioonide liikuvuste muutumist üleminekul lõpmatult lahjendusele antud kontsentratsioonile.

Ekvivalentjuhtivuse kontsentratsioonist sõltuvust väljendab tugevate elektrolüütide korral Kohlrauschi empiiriline avaldis

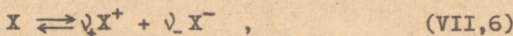
$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c} \quad (\text{VII}, 4)$$

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 valentstüübist, 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

$$\gamma_{\pm}^{\vee} = \gamma_{+}^{\vee} \cdot \gamma_{-}^{\vee} \quad (\text{VII},8)$$

ning nende omavaheline seos

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \quad (\text{VII},9)$$

Lahuse väga tugeval lahjendamisel $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$
elektrolüüdi valentstüübiga (1,1)

$$a_{+} = a_{-} = a = m \quad (\text{VII},10)$$

üldjuhul:

$$a_{+} = \nu_{+} m \quad \text{ja} \quad a_{-} = \nu_{-} m \quad (\text{VII},11)$$

Üldiselt määrab antud iooni aktiivsuskoeffitsiendi kõikide lahuse ioonide üldkontsentratsioon ja valents. Lahjendatud lahuste korral kasutatakse laialdaselt nn.ioonjõu reeglit, mille järgi on antud elektrolüüdi võiiooniliigi aktiivsuskoeffitsient ligikaudu ühesugune kõikides ühesuguse ioonjõuga lahustes. Seega

$$\gamma_{\pm} = f(I) \quad (\text{VII},12)$$

kus ioonjõud defineeritakse

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{VII},13)$$

Ioonjõu reegli järgi avaldavad aktiivsuskoeffitsiendile mõju nii antud elektrolüüdi kui ka kõikide teiste lahuses olevate elektrolüütide ioonide kontsentratsioonid, kuid kindla valentstüübi korral ei ole tähtis elektrolüütide ise-loom lahuses. Sellest lähtudes on ülesannete lahendamisel kasutusel tabelid, mis võimaldavad ligikaudselt leida ioonide aktiivsuskoeffitsiente erinevate ioonjõu väärtuste korral. Ioonjõu reegel on õige ainult lahjade lahuste korral ($m < 0,01 - 0,03$ või väiksema täpsusega $m < 0,1 - 0,2$).

Ioonjõu väärtus	Aktiivsuskoeffitsientide ligikaudsed väärtused		
	ühevalentsed ioonid	kahevalentsed ioonid	kolmevalentsed 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

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 ionide keskmine efektiivne diameeter (tavalistelioonidel $a = 2 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$ cm). A ja B on lahustest ja temperatuurist sõltuvad koeffitsiendid (vesilahuste juures $A = 0,5085$ ja $B = 0,3281 \cdot 10^8$, kui $t = 25^\circ\text{C}$).

Kasutades aktiivsusi võib ka tugevatele elektrolüütidele rakendada massitoime seadust. Tasakaalu (VII,6) korral avaldatakse dissotsiatsioonikonstant

$$K = \frac{a_{\pm}^{\nu}}{a_x} \quad (\text{VII,16})$$

ehk teisendades vastavalt (VII,9)-le

$$K = K_c \gamma_{\pm}^{\nu}, \quad (\text{VII,17})$$

kus K_c on klassikaline kontsentratsioonide kaudu avaldatud "dissotsiatsioonikonstant".

Massitoime seaduse rakendamine ionide tasakaalule lahuses ja lahusega kontaktis olevas raskesti lahustuvas soolas annab soola lahustuvuskorrutise avaldise

$$K_1 = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad , \quad (\text{VII}, 18)$$

millest teisendamisel saadakse

$$K_1 = K_1' \cdot \gamma_{\pm}^{\nu} \quad , \quad (\text{VII}, 19)$$

kus K_1' on klassikaline lahustuvuskorrutis.

1. Elektrolüütide elektrijuhtivus.

N ä i d e 1.

BaC_2O_4 küllastatud vesilahuse erijuhtivus ja lahustiks võetud vee erijuhtivus on temperatuuril $16,3^\circ\text{C}$ vastavalt $\kappa_1 = 6,77 \cdot 10^{-5}$ ja $\kappa_2 = 1,20 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Soola ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel on $109,0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2$. Arvutada soola lahustuvuskorrutis.

Lahendus.

Küllastatud lahuse kontsentratsiooni g-ekvivalentides liitri kohta leiame võrrandist

$$n = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda} = \frac{6,77 \cdot 10^{-5} - 1,20 \cdot 10^{-6}}{109,0} \cdot 1000 = 6,10 \cdot 10^{-4} .$$

Järelikult lahuse molaarne kontsentratsioon

$$c = \frac{1}{2} n = 3,05 \cdot 10^{-4} .$$

Arvutame lahustuvuskorrutise

$$K_1 = [\text{Ba}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4] = c^2 = 9,3 \cdot 10^{-8} .$$

N ä i d e 2.

Vees lahustudes hüdroolüsub etüülamiin, moodustades etüülammooniumhüdroksiidi ($C_2H_5NH_3OH$). Temperatuuril $25^\circ C$ on lahuse ekvivalentjuhtivus $\Lambda_0 = 232,6 \text{ S}\cdot\text{cm}^2$. Erijuhtivus lahjendusel $\varphi = 16 \text{ l}$ on $1,312\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Määrata dissotsiatsiooniaste, OH^- -ioonide kontsentratsioon ja dissotsiatsiooni konstant.

Lahendus.

Leiame ekvivalentjuhtivuse

$$\Lambda = 1000 \cdot \kappa \cdot \varphi = 1000 \cdot 1,312 \cdot 10^{-3} \cdot 16 = 21$$

ja selle kaudu dissotsiatsiooniastme

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{21}{232,6} = 0,0902.$$

Dissotsiatsiooniastme kaudu saab arvutada ionide kontsentratsiooni

$$[OH^-] = \alpha \cdot c = 0,0902 \cdot \frac{1}{16} = 0,00564 \text{ N}$$

ja dissotsiatsiooni konstanti

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = \frac{0,0902^2}{(1-0,0902)16} = 5,58 \cdot 10^{-4}.$$

N ä i d e 3.

KBr-lahuse ekvivalentjuhtivuse väärtused erinevatel kontsentratsioonidel on antud tabelis:

c	0,00025	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05
Λ	82,57	82,26	81,87	80,20	79,06	75,25

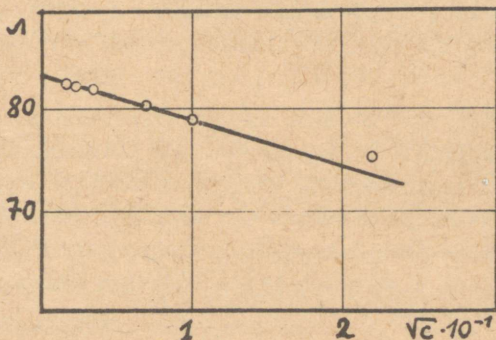
Määrata elektrolüüdi Λ_0 väärtus. Selgitada, kui võrd kirjeldab Kohlrauschi võrrand mõõtmistulemusi.

Lahendus.

1. Graafiline lahendus.

Kanname mõõtmistulemused graafikule $\Lambda - \sqrt{c}$ (vt. joonis 10). Ekstrapoleerimisel kontsentratsioonile 0 määrame

$\lambda_0 = 83,40$. Graafikult on näha, et Kohlrauschi võrrand kehtib kontsentratsioonidel $< 0,01$.



Joon. 10.

2. Analüütiline lahendus.

Asendame katseandmed Kohlrauschi võrrandisse

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c} \quad ,$$

$$82,57 = \lambda_0 - A(2,5 \cdot 10^{-4})^{\frac{1}{2}} \quad ,$$

$$82,26 = \lambda_0 - A(5 \cdot 10^{-4})^{\frac{1}{2}} \quad .$$

Lahendades võrrandsüsteemi, saame võrrandi konstantide väärtused

$$A = 47,33 \quad \text{ja} \quad \lambda_0 = 83,32.$$

Ü l e s a n d e d .

1. Elektri juhtivuse 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.

Vastus: $8,4$; $0,0042$.

2. Arvutada 0,01 N KCl-lahusega täidetud elektrijuhtivuse mõõtmise nõu takistus, kui lahuse ekvivalentjuhtivus on temperatuuril 25°C $141,3 \text{ S}\cdot\text{cm}^2$. Elektroodide konstant on $2,485 \text{ cm}^{-1}$.

Vastus: 1760.

3. 70 %-lise H_2SO_4 -lahuse tihedus on $1,6146 \text{ g/cm}^3$ ja erijuhtivus on $0,2157 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Leida lahuse ekvivalentjuhtivus.

Vastus: 9,45.

4. Määrati 10^{-5} N KCl, NaNO_3 ja NaCl-lahuste juhtivused temperatuuril 18°C, kusjuures heli miinimumile telefonis vastasid liugkontaktide asendid reohordil 26,42, 22,53 ja 23,14. Võrdlusõla takistus oli kõikidel juhtudel võetud 1000Ω . Leida KNO_3 -lahuse ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel, kui elektrijuhtivuse mõõtmise elektroodide konstant oli 0,0362.

Vastus: 127.

5. Elektrijuhtivuse mõõtmise nõu takistus 0,01 N KCl-lahusega täidetult on 2573Ω . Samal nõul täidetult 0,2 N CH_3COOH -lahusega on takistus 5085Ω . 0,01 N KCl-lahuse erijuhtivus katsetemperatuuril (25°C) on $1,412\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Arvutada CH_3COOH -lahuse dissotsiatsioonikonstant.

Vastus: $1,7\cdot 10^{-5}$.

6. CCl_3COOH dissotsiatsioonikonstant on $1,4\cdot 10^{-3}$. Happe ekvivalentjuhtivus lahjendusel 256 l/mool on $174,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2$. Leida happe ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel.

Vastus: 392,2.

7. Leida bensüülamiini ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel, kui dissotsiatsioonikonstant on temperatuuril 25°C võrdne $2,35\cdot 10^{-5}$ ja ekvivalentjuhtivus lahjendusel 64 l on võrdne 8,3.

Vastus: 62,3.

8. Puhta vee elektrijuhtivus temperatuuril 18°C on $\kappa = 4,41\cdot 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ja temperatuuril 26°C $\kappa = 6,7\cdot 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Määrata, kuidas muutub veeioonkorrutise väärtus selles temperatuuride vahemikus, kui H^+ ja OH^- lii-

kuvused temperatuuril 18°C on vastavalt 385 ja 174 ja liikuvuste temperatuurikoefitsiendid on vastavalt 1,0154 ja 1,018.

9. 5 %-lise CaCl_2 -vesilahuse erijuhtivus on $6,43 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ioonide liikuvused on Ca^{++} - 51 ja Cl^- - 65,5. Arvutada lahuse keemis- ja külmumistemperatuur.

Vastus: 100,4°C ja -1,443°C.

10. Küllastatud AgCl -lahusega täidetud juhtivusnõu takistus on 67953 Ω 25°C juures. Lahustina kasutatud puhta vee korral on sama nõu takistus 212180 Ω . Võttes elektrodide konstandi võrdseks 0,1802-ga, arvutada AgCl lahustuvus 25°C juures.

Vastus: $c = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

11. Ba^{++} liikuvus lõpmatul lahjendusel on $55 \text{ S} \cdot \text{cm}^2$. Kui pika tee läbib nimetatud ioon 1 t jooksul elektrivälja tugevusel 12 V/cm ja temperatuuril 18°C?

Vastus: 2,05 cm.

12. NaCl -lahuse erijuhtivuse väärtused 18°C juures on toodud tabelis. Määrata Kohlrauschi võrrandi konstandid.

c	0,0005	0,0010	0,0020	0,0050
κ	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$5,19 \cdot 10^{-4}$

Vastus: $\lambda = 108,5 - 58,22 \sqrt{c}$.

13. Arvutada BaCl_2 ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel Kohlrauschi võrrandi abil, kui kontsentratsioonidel 0,0005 ja 0,001 on ekvivalentjuhtivused vastavalt 135,96 ja 134,34. Võrrelda eksperimentaalse suurusega $\lambda_0 = 140$.

Vastus: 140,4.

2. Ioonide ülekandearvud.

N ä i d e 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.

Lahendus.

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 läbijuhkimisel

$$\Delta c_a = 0,3571 + 0,1020 - 0,4109 = 0,0482.$$

Ülekandearvu definitsioonist

$$t_+ = \frac{\Delta c_a}{\Delta c_a + \Delta c_k} = \frac{0,0482}{0,1020} = 0,473$$

ja $t_- = 1 - t_+ = 0,527.$

N ä i d e 5.

Määrata NH_4^+ ülekandearv lahjendatud NH_4Cl -lahuses, kui NH_4Cl -lahuse ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel on 129,5 ja Cl^- iooni liikuvus on 65,5.

Lahendus.

Kasutame seost

$$t_+ = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-}$$

mille lahjendatud lahuse korral võime asendada avaldisega

$$t_+ = \frac{\Lambda_0 - \Lambda_-}{\Lambda_0} = \frac{129,5 - 65,5}{129,5} = 0,494.$$

14. Katse algul sisaldas 1 g anolüüti 0,001788 g AgNO_3 , pärast katsed oli analüüsiks võetud 20,09 g anolüüdis 0,06227 g AgNO_3 . Katse vältel eraldus hõbekulonomeetris 0,0322 g Ag. Arvutada AgNO_3 -lahuse ionide ülekandearvud.
Vastus: 0,478 ja 0,522.

15. KCl -lahusest juhti 20 minuti jooksul läbi voolu 2 A. Katiooni ülekandearv on 0,489. Arvutada kontsentratsioonivähenedused elektroodidel.
Vastus: $\Delta c_a = 0,0122$.

16. Ca^{++} ja Cl^- -ioonide absoluutsed liikumiskiirused lahjendatud lahuses on vastavalt 0,000534 ja 0,000676 cm/s. Arvutada CaCl_2 -lahuse ionide ülekandearvud.
Vastus: 0,442; 0,558.

17. Aniooni ülekandearvud NaCl , KCl ja NaBr 0,01 N lahustes on vastavalt 0,603, 0,504 ja 0,605. Arvutada 0,01 N KBr -lahuse ionide ülekandearvud samal temperatuuril. Ioonide vastastikust toimet mitte arvestada.
Vastus: 0,494 ja 0,506.

18. Arvutada NH_4OH ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel, kui on antud Λ_0 väärtus NH_4Cl -lahuse korral 129,5 $\text{S}\cdot\text{cm}^2$ ja aniooni ülekandearv NH_4Cl -lahuses 0,506. OH^- -ioonide liikuvus on 174 $\text{S}\cdot\text{cm}^2$.
Vastus: 238 $\text{S}\cdot\text{cm}^2$.

19. AgNO_3 ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel on 133,3 $\text{S}\cdot\text{cm}^2$ ja katiooni ülekandearv on 0,464. Arvutada ionide liikuvused ja absoluutsed liikumiskiirused.
Vastus: 61,9; 71,4; $6,415\cdot 10^{-4}$;
 $7,4\cdot 10^{-4}$.

20. KCl ja CCl_3COONa lahuste ekvivalentjuhtivused lõpmatul lahjendusel on vastavalt 140,8 ja 82 $\text{S}\cdot\text{cm}^2$ ning anioonide ülekandearvud nendes elektrolüütides vastavalt 0,50 ja 0,40. Leida CCl_3COOK ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel.
Vastus: 103,2.

3. Elektrolüütide aktiivsused.

N ä i d e 6.

On antud järgmiste elektrolüütide aktiivsuskoeffitsientid: 0,01 m KCl - 0,902; 0,01 m KNO₃ - 0,899; 0,0033 m PbCl₂ - 0,770. Arvutada γ_{\pm} 0,0033 m Pb(NO₃)₂ lahuse korral.

Lahendus.

Ioonjõu valemi järgi tehtud arvutus näitab, et kõik vaatluse all olevad lahused on ühesuguse ioonjõuga I = 0,01. Seega võime rakendada Lewis'i reeglit.

Avaldame lahuste keskmised aktiivsuskoeffitsientid 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

$$\gamma_{\text{Pb(NO}_3)_2}^3 = \gamma_{\text{Pb}^{++}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 = \gamma_{\text{PbCl}_2}^3 \cdot \gamma_{\text{KNO}_3}^4 \cdot \gamma_{\text{KCl}}^{-4}$$

ja

$$\gamma_{\text{Pb(NO}_3)_2} = 0,77 \cdot 0,899^{4/3} \cdot 0,902^{-4/3} = 0,768.$$

N ä i d e 7.

Debye-Hückeli võrrandi (VII,15) alusel arvutada aktiivsuskoeffitsient 0,01 m ZnSO₄-lahuses temperatuuril 25°C.

Lahendus.

Leiame ioonjõu I = 0,04.

Võtame a = 3,5 · 10⁻⁸ ja tabelitest leiame A = 0,5085 ja B = 0,3281 · 10⁸.

Asendame Debye-Hückeli võrrandis

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 0,5085 \sqrt{0,04}}{1 + 3,5 \cdot 0,3281 \sqrt{0,04}}$$

millest $\log \gamma_{\pm} = -0,357$

ja $\gamma_{\pm} = 0,44.$

Ü l e s a n d e d .

21. Arvutadaioonjõud lahuses, mis sisaldab 0,005 m CuSO_4 ja 0,01 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Vastus: 0,08.

22. Määrata SO_4^{--} aktiivsuskoeffitsient lahuses, mis sisaldab 0,01 m MgSO_4 , 0,005 m NaCl ja 0,001 m MgCl_2 . Vastus: 0,41.

23. Määrata Br^- aktiivsus 0,1 N KBr -lahuses, millele on lisatud 0,1 N CaCl_2 . Vastus: 0,068.

24. Aktiivsuskoeffitsientide tabeli alusel selgitada, millise kontsentratsiooniga HCl -lahuses vesinikioonide aktiivsus on võrdne 1. Vastus: 1,184 m.

25. Kasutades tabelit, määrata H^+ aktiivsus lahuses, mis sisaldab 0,01 m H_2SO_4 , 0,001 m MgSO_4 ja 0,001 m Na_2SO_4 1000 g vees. Vastus: $0,87 \cdot 10^{-2}$.

26. Määrata mittedissotsieerunud BaCl_2 aktiivsus 0,1-molaalses lahuses, kui $\gamma_{\pm} = 0,501$.

27. Arvutada Ba^{++} aktiivsuskoeffitsient 0,001 m BaCl_2 -lahuses, kui on teada järgmised keskmised aktiivsuskoeffitsiendid: 0,003 m KCl $\gamma_{\pm} = 0,941$ ja 0,001 m BaCl_2 $\gamma_{\pm} = 0,859$.

28. Arvutada 0,01 m KNO_3 -lahuse keskmine aktiivsuskoeffitsient, kui γ_{\pm} väärtused 0,01 molaalsete KCl , NaNO_3 ja 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 aktiivsuskoeffitsient 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 $MgSO_4$ vesilahuse aktiivsuskoeffitsient. Iooni keskmine diameeter a võtta võrdseks $3,4 \cdot 10^{-8}$ cm.

Vastus: 0,077.

4. Lahustuvuskorrutis.

N ä i d e 8.

$Ba(JO_3)_2$ lahustuvus temperatuuril 25°C on võrdne $8 \cdot 10^{-4}$ mooli/l. Määrata selle soola lahustuvus a) 0,1 m KNO_3 ja b) 0,03 m $Ba(NO_3)_2$ -lahuses.

Lahendus.

Ba^{++} ja JO_3^- aktiivsuskoeffitsiendid leiame tabelist lk. 100. Soola küllastatud lahuses onioonjõud

$$I = \frac{1}{2}(1 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 2 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2) = 0,0024.$$

Interpoleerimisel saame

$$\gamma_{Ba^{++}} = 0,80 \quad \text{ja} \quad \gamma_{JO_3^-} = 0,95.$$

Järelikult lahustuvuskorrutis on võrdne

$$K_1 = a_{Ba^{++}} \cdot a_{JO_3^-}^2 = 0,8 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,95^2 \cdot 16^2 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-9}.$$

Edasi jälgime lahustuvuse muutumist elektrolüütide lisamisel, arvestades, et K_1 säilitab seejuures püsiva väärtuse.

1. 0,1 m KNO_3 -lahuses määrabioonjõu praktiliselt ainult KNO_3

$$I = 0,1$$

ja tabelist

$$\gamma_{Ba^{++}} = 0,33; \quad \gamma_{JO_3^-} = 0,78.$$

Leiame lahustuvuse

$$K_1 = \gamma_{\text{Ba}^{++}} \cdot \gamma_{\text{JO}_3^-}^2 [\text{Ba}^{++}] [\text{JO}_3^-]^2,$$

$$1 = [\text{Ba}^{++}] = \left(\frac{K_1}{4 \cdot \gamma_{\text{Ba}^{++}} \cdot \gamma_{\text{JO}_3^-}^2} \right)^{\frac{1}{3}},$$

sest antud juhul on $[\text{JO}_3^-] = 2[\text{Ba}^{++}]$,

$$1 = \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 0,785^2 \cdot 0,33} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,36 \cdot 10^{-3}.$$

2. Leiame 0,03 m $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -lahuseioonjõu ja aktiivsuskoeffitsiendid.

$$I = 0,09,$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{++}} = 0,35 \quad \text{ja} \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,785.$$

Lahustuvuse määramise seosest

$$K_1 = \gamma_{\text{Ba}^{++}} \cdot \gamma_{\text{JO}_3^-}^2 (1_1 + 0,03) 4 1_1^2,$$

$$1_1^3 + 0,03 1_1^2 = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 0,35 \cdot 0,785^2} = 1,73 \cdot 10^{-9},$$

millest proovimise teel saame

$$1_1 = 2,3 \cdot 10^{-4}.$$

Ü l e s a n d e d .

31. BaCrO_4 lahustuvuskorrutis on $2,3 \cdot 10^{-10}$. Arvutada soola lahustuvus.

$$\text{Vastus: } 1,52 \cdot 10^{-5}.$$

32. Arvutada AgCl lahustuvus puhtas vees, 0,001 m KCl -lahuses ja 0,1 m KCl -lahuses. AgCl lahustuvuskorrutis on $1,56 \cdot 10^{-10}$.

$$\text{Vastus: } 1,25 \cdot 10^{-5}; 1,7 \cdot 10^{-7}; 2,56 \cdot 10^{-9}.$$

33. Kui palju on BaSO_4 lahustuvus 0,01 m LiNO_3 -lahuses suurem lahustuvusest puhtas vees?

$$\text{Vastus: } 1,6 \text{ korda.}$$

34. Ag_2CrO_4 lahustuvuskorrutis on $9 \cdot 10^{-12}$. Milline on Ag_2CrO_4 lahustuvus 0,01 m K_2CrO_4 lahuses? Vastus: $2,5 \cdot 10^{-5}$.

35*. NH_4OH dissotsiatsioonikonstant on $1,79 \cdot 10^{-5}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lahustuvuskorrutis on $5,5 \cdot 10^{-12}$. Määrata NH_4Cl hulk, mida tuleb lisada 50 cm^3 0,1 N NH_4OH -lahuse ja 50 cm^3 0,1 N MgCl_2 -lahuse kokkuvalamisel saadud lahusele, et tekkinud $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sade lahustuks. Vastus: 4,4 g.

36*. TiJO_3 lahustuvus 1 erineva KCl kontsentratsiooniga c lahustes on antud tabelis

c	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$5,42 \cdot 10^{-2}$
1	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$

Arvutada lahuste keskmised aktiivsuskoeffitsiendid.

37*. CaCO_3 lahustuvus vees on $6,9 \cdot 10^{-5}$ mooli/l. Määrata soola lahustuvus vees, mis on küllastatud CO_2 -ga rõhu all a) 0,05 atm ja b) 0,5 atm. Henry võrrandi koeffitsient on antud tingimustes võrdne $4,354 \cdot 10^{-2}$ ning süsihappe dissotsiatsioonikonstandid on $4,31 \cdot 10^{-7}$ ja $5,61 \cdot 10^{-11}$.

5. Elektrolütide dissotsiatsioonikonstandid.

N ä i d e 9.

NH_4OH dissotsiatsioonikonstant temperatuuril 25°C on $1,79 \cdot 10^{-5}$ ja veeioonkorrutis on $1,27 \cdot 10^{-14}$. Arvutada a) a_{OH^-} ja pH 0,01 m NH_4OH -lahuses, b) a_{OH^-} ja pH lahuses, mis sisaldab 0,01 m NH_4OH ja 0,1 m NH_4Cl .

Lahendus.

1. NH_4OH kuulub küllalt nõrkade elektrolütide hulka, seepärast

$$a_{\text{OH}^-} = (K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot c)^{\frac{1}{2}} = (1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2})^{\frac{1}{2}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ g-ioon/l.}$$

Vesinikioonide aktiivsuse avaldame veeioonkorrutisest

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_v}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-4}}$$

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 NH_4OH dissotsiatsioon tugevasti tagasi tõrjutud, mistõttu $a_{\text{NH}_4\text{OH}}$ on praktiliselt võrdne aluse üldkontsentratsiooniga c . NH_4^+ allikaks on tegelikult ainult lisatud sool ja $a_{\text{NH}_4^+} = m_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot \gamma$.

Avaldame 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

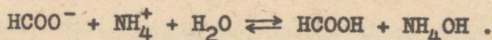
$$\text{pH} = -\log 5,5 \cdot 10^{-9} = 8,26.$$

N ä i d e 10.

Määrata sipelghappe dissotsiatsioonikonstant, kui on teada, et 0,1 m HCOONH_4 -lahuse $\text{pH} = 6,45$ ($t = 25^\circ\text{C}$).

Lahendus.

Vesilahuses ammooniumformiaat hüdrolüüsib



Hüdrolüüsi konstant

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{HCOO}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_h} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{K_a} = \frac{K_v}{K_h \cdot K_a}$$

ehk

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{[\text{HCOOH}]^2}{[\text{HCOO}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_h}$$

Ühendades saadud avaldised, saame

$$K_h = \frac{K_a}{K_v} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$\log K_h = \log \frac{K_a}{K_v} - 2 \text{ pH} = \log \frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{1,27 \cdot 10^{-14}} - 2 \cdot 6,45 = -3,75$$

Järelikult

$$K_h = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Ü l e s a n d e d .

38. 0,1 N piimhappelahuse pH = 2,42. Arvutada happe dissotsiatsioonikonstant.

$$\text{Vastus: } 1,4 \cdot 10^{-4}$$

39. Määrata NH_4OH -lahuse pH, kui lahuse kontsentratsioon on 0,1 N ja dissotsiatsioonikonstant on $1,8 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{Vastus: } 11,0$$

40. Maomahla pH = 1,33. Väljendada happe kontsentratsioon normaalsustes.

$$\text{Vastus: } 0,047$$

41. NH_4OH -lahuse erijuhtivus kontsentratsioonil 0,0109 N on $1,22 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Arvutada elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant ja pH. NH_4OH ekvivalentjuhtivus lõpmatu lahjendusel on $271 \text{ S} \cdot \text{cm}^2$.

$$\text{Vastus: } 1,9 \cdot 10^{-5}; 10,65$$

42. Arvutada 10^{-1} , 10^{-2} ja 10^{-5} N CH_3COOH -lahuse pH ja dissotsiatsiooniate. Aädikhape dissotsiatsioonikonstant on $1,8 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{Vastus: } 0,013; 0,042; 0,71$$

43. Mitu korda muutub HCN dissotsiatsiooniate, kui lahust lahjendada veega 100 korda?

$$\text{Vastus: } 10 \text{ korda}$$

44. OH^- -ioonide kontsentratsioon on 0,05 m CH_3COOH -la-

huses temperatuuril 25°C võrdne $1,28 \cdot 10^{-11}$. Arvutada happe dissotsiatsiooni konstant.

Vastus: $1,95 \cdot 10^{-5}$.

45. Aädikhape ja monoklooraädikhape dissotsiatsiooni konstandid on vastavalt $1,8 \cdot 10^{-5}$ ja $1,55 \cdot 10^{-3}$. Määrata lahuse pH, mis sisaldab 1 g-ekv. CH_3COOH ja 1 g-ekv. CH_2ClCOOH 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 a_{OH^-} ?

48. Kasutades ligikaudset ionjõu reeglit, hinnata 0,01 m H_2SO_4 -lahuse pH.

49. Kasutades aktiivsuskoeffitsientide tabelit leida, millise H_2SO_4 -lahuse kontsentratsiooni juures on $a_{\text{H}^+} = 1$.

Vastus: 3,8 m.

50. 1 liitrile 1 N CH_3COOH -lahusele lisatakse 8,2 g CH_3COONa . Milline on lahuse pH?

Vastus: 3,74.

51. Segati 200 ml 1 N CH_3COOH , 500 ml 0,1 N HCl ja 200 ml 0,5 N NaOH. Määrata segu pH.

Vastus: 4,27.

52. Missuguses vahekorras peab segama 0,1 N CH_3COOH - ja 0,1 N CH_3COONa -lahuseid, et puhversegu pH oleks 5?

Vastus: 1:1,78.

53. 50 ml 0,4 N NH_4OH -lahusele lisati 50 ml 0,1 N HCl-lahust. Leida saadud segu pH.

Vastus: 9,73.

54. 7,5 ml 22 %-lisele NH_3 vesilahusele ($d = 0,92 \text{ g/cm}^3$) lisati 2,6 g NH_4Cl ja saadud lahus lahjendati veega kuni ruumalani 100 ml. Leida pH.

Vastus: 9,52.

55. Arvutada a_{H^+} ja happe dissotsiatsiooniaste lahuses,

mis sisaldab 0,25 m CH_3COOH ja 0,025 m CH_3COONa .

Vastus: $2,6 \cdot 10^{-4}$; $1,04 \cdot 10^{-3}$.

56. 9 ml 0,5 N CH_3COOH -lahusele lisati 1 ml 2 N CH_3COONa -lahust. Vesinikioonide aktiivsus lahuses on $5,62 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/l. Arvutada CH_3COOH dissotsiatsioonikonstant.

Vastus: $1,75 \cdot 10^{-5}$.

57. Kuidas muutub vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahusele, mis sisaldab 0,05 m CH_3COOH ja 0,01 m CH_3COONa 1 liitris, lisada 0,001 m HCl või 0,001 m NaOH?

58. Arvutada ekvivalentsete hulkade NaH_2PO_4 ja Na_2HPO_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 N KCN-lahuse hüdrolüüsi aste ja pH. HCN dissotsiatsioonikonstant on $1 \cdot 10^{-9}$ ja vee ioonkorrutis on 25°C juures $1,3 \cdot 10^{-14}$.

Vastus: 0,11; 10,04.

60. Temperatuuril 25°C on aniliini dissotsiatsioonikonstant $4,8 \cdot 10^{-10}$, äädikhape dissotsiatsioonikonstant $1,8 \cdot 10^{-5}$ ja vee ioonkorrutis $1,3 \cdot 10^{-14}$. Määrata 0,01 N aniliinatsetaadi hüdrolüüsi aste.

Vastus: 0,54.

61. Arvutada 0,05 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -lahuse hüdrolüüsikonstant, hüdrolüüsi aste ja pH temperatuuril 25°C.

Vastus: $4,06 \cdot 10^{-5}$; $5,16 \cdot 10^{-3}$; 6,95.

62. Arvutada 0,05 N aniliinkloriidilahuse pH ja hüdrolüüsi aste, kui aluse dissotsiatsioonikonstant on $4,8 \cdot 10^{-10}$.

Vastus: 2,94; 0,023.

63. K-fenolaadi hüdrolüüsiaste on 0,1 N lahuses võrdne 0,03. Arvutada happe dissotsiatsioonikonstant.

Vastus: $1,4 \cdot 10^{-10}$.

64. Arvutada 0,1 m Na_2CO_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 .

ELEKTROKEEMILISED PROTSESSID.

Galvaanielementi võib esitada üldisel kujul skeemiga:

(-) I elektrod | I lahus ; II lahus | II elektrod (+) (VIII,1)

Tavaliselt võrdsustatakse elemendi elektromotoorne jõud tasakaaluliste elektrodipotentsiaalide vahega

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 . \quad (\text{VIII},2)$$

Elektromotoorne jõud on maksimaalne elektrodidevahelise pinge väärtus, mis vastab protsesside pöörduvale kulgemisele elektroodidel. Pöörduvalt töötavas galvaanielementis muundub keemilise reaktsiooni vaba energia täielikult elektrienergiaks, seega

$$\Delta Z = - nFE , \quad \text{kui } p, T = \text{const} \quad (\text{VIII},3)$$

$$\text{ja} \quad \Delta F = - nFE , \quad \text{kui } v, T = \text{const} . \quad (\text{VIII},4)$$

Kasutades termodünaamika võrrandeid saab avaldada keemilise reaktsiooni põhilised termodünaamilised iseloomustajad 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 ΔZ või ΔF reaktsiooni isotermi võrrandist (IV,11), siis saadakse emj. avaldis

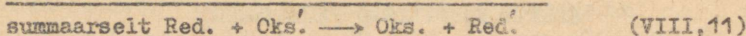
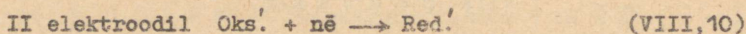
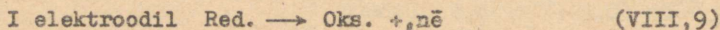
$$E = \frac{RT}{nF} (\ln K - \ln K') . \quad (\text{VIII},7)$$

Standardtingimustes $K' = 1$ ja

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K . \quad (\text{VIII},8)$$

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° ja reaktsioonist osavõtivate ainete aktiivsustest. Kui mõned reaktsioonist osavõtivatest ainetest moodustavad eraldi puhta faasi, siis nende aktiivsused võrduvad ühega.

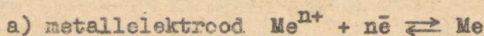
Vastavalt (VIII,2) võime emj. võrrandi lahutada kaheks elektroodipotentsiaali avaldiseks

$$\varphi_1 = \varphi_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}}}{a_{\text{Red.}}} \quad (\text{VIII, 13})$$

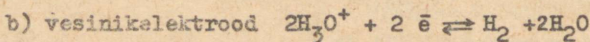
$$\varphi_2 = \varphi_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.'}}}{a_{\text{Red.'}}}$$

mille järgi toimubki konkreetsete elektroodide tasakaalupotentsiaali avaldiste koostamine. Esitame alljärgnevalt mõned olulisemad φ võrrandid.

1. Katiooni suhtes pöörduvad elektroodid



$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (\text{VIII, 14})$$

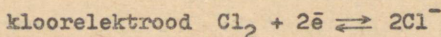


$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (\text{VIII, 15})$$

c) amalgaamelektrood $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}(\text{Hg})$

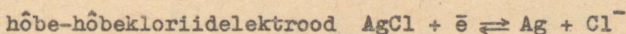
$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (\text{VIII}, 16)$$

2. Aniooni suhtes pöörduvad elektroodid,



$$\varphi_{\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (\text{VIII}, 17)$$

3. Aniooni ja katiooni suhtes pöörduvad elektroodid,



$$\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{VIII}, 18)$$

4. Tavaline redokselektrood



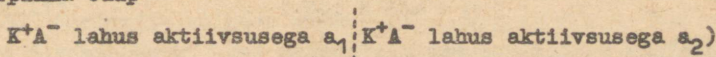
$$\varphi_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = \varphi_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} \quad (\text{VIII}, 19)$$

Kontsentratsioonilelemendi 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:

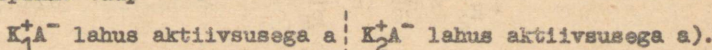
$$\varphi_d = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{VIII}, 20)$$

(piirpinna tüüp



$$\text{ja } \varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{t_1}{t_2} \quad (\text{VIII}, 21)$$

(piirpinna tüüp



Paljud suure praktilise tähtsusega elektrolüüsiprotsessid on oma iseloomult mittepöörduvad ja seetõttu ei kulge nad tasakaalipotentsiaalil üldse või kulgevad liialt aeglaselt. Protsessi kiiruse tõstmiseks tuleb elektroodi polariseerida, s.o. vähendada protsessi aktiveerimisenergiat elektroodi potentsiaali muutmise teel.

Kontsentratsioonipolarisatsiooni suurust arvutatakse lihtsamal juhul võrrandist

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{1}{i_d} \right) , \quad (\text{VIII}, 22)$$

milles piiriline difusioonivool avaldub

$$i_d = nFD \frac{c}{\delta} . \quad (\text{VIII}, 23)$$

Võrrandi (VIII,23) kasutamist i_d arvutamiseks raskendab difusioonilise kihi paksuse δ ebamäärasus. Üldjuhul sõltub δ elektrolüüsi ajast, asukohast elektroodi pinnal, segamisrežiimist jt. faktoritest. Teoreetiliselt on võimalik δ leida pöörleva ketaselektroodi korral võrrandist

$$\delta = 1,61 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} . \quad (\text{VIII}, 24)$$

Polarograafilise meetodi aluseks on elavhõbe-tilkelektroodi kontsentratsioonipolarisatsiooni võrrandid

$$\varphi = \varphi_p + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{i}_d}{I} - 1 \right) , \quad (\text{VIII}, 25)$$

milles

$$\bar{i}_d = 0,627 nFc D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau_t^{\frac{1}{6}} . \quad (\text{VIII}, 26)$$

Ülepinge suuruse määrab kõrgematel volutihedustel Tafeli võrrand

$$\eta = a + b \log i . \quad (\text{VIII}, 27)$$

Madalate volutiheduste piirkonnas ($\eta < 25$ nV) kehtib liinearne sõltuvus η ja i vahel

$$\eta = \omega \cdot i . \quad (\text{VIII}, 28)$$

Teades ülepinge suurust on võimalik välja arvutada elektrolüüsiks vajalik pinge (nn. lagunemispinge)

$$U_1 = E_{1,2} + \eta_1 + \eta_2 + iR_{1,2} \quad , \quad (\text{VIII}, 29)$$

milles $E_{1,2}$ tähistab elektrolüüsil tekkiva elemendi emj., $R_{1,2}$ elektrodidevahelise lahusekihi oomilist takistust, η_1 ja η_2 elektrodreaktsioonide ülepingete väärtusi elektrolüüsi algusele vastaval voolutihedusel.

Analoogiliselt saab avaldada vajaliku elektrodreaktsiooni ilmse kulgemise algusele vastava potentsiaali tasakaalupotentsiaali ja ülepinge kaudu

$$\varphi_1 = \varphi_t + \eta \quad . \quad (\text{VIII}, 30)$$

Elektrolüüsiprotsessi lõpptulemuse - elektrodil eraldunud aine hulga - arvutame Faraday seaduste põhjal võrrandi abil

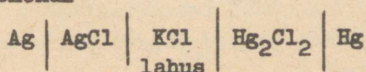
$$q = \frac{E \cdot Q_e}{F} \quad . \quad (\text{VIII}, 31)^{90}$$

Kui elektrodil kulgeb elektrolüüsitingimustes veel kõrvalreaktsioone, siis on antud protsessi saagis voolu järgi väiksem kui 100 %.

1. Galvaanielemendi termodünaamika.

N ä i d e 1.

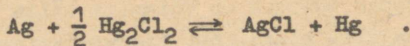
Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud ja selle temperatuurikoefitsient 25°C juures. Elemendis kulgeva reaktsiooni soojusefekt on $\Delta H^0 = 1900$ ja entroopia kasv on $\Delta S^0 = 8,40$.

Lahendus.

Elemendis kulgeva reaktsiooni summaarse võrrandi võime kirjutada järgmiselt



Reaktsiooni vaba entalpia on

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S = 1900 - 298 \cdot 8,4 = -600.$$

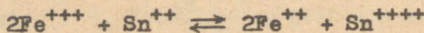
Kasutades galvaanielemendi termodünaamika võrrandeid (VIII,3), (VIII,5) leiame

$$E = - \frac{\Delta Z}{nF} = \frac{600 \cdot 4,184}{1 \cdot 96500} = 0,026 \text{ V} ,$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF} = \frac{8,40 \cdot 4,184}{1 \cdot 96500} = 3,64 \cdot 10^{-4} \text{ V/deg.}$$

N ä i d e 2.

Arvutada reaktsiooni



tasakaalukonstant, kui redokssüsteemide $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ja $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ standardpotentsiaalide vahe 25°C juures on $0,633\text{V}$.

Lahendus.

Rakendame emj. avaldist (VIII,8)

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K ,$$

millest

$$\log K = E^0 : 2,3 \frac{RT}{nF} = 0,633 : \frac{0,059}{2} = 21,4 ,$$

$$K = 2,5 \cdot 10^{21} .$$

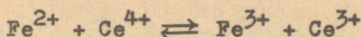
Seega vaadeldava reaktsiooni tasakaal on praktiliselt täielikult nihutatud paremale.

Ü l e s a n d e d .

1. Katseliselt leiti Danielli elemendi jaoks temperatuuril 15°C $E = 1,09337 \text{ V}$ ja $dE/dT = 0,000429 \text{ V/deg}$.
Määrata reaktsiooni soojusefekt.

Vastus: -44500 .

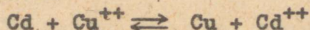
2. Määrata reaktsiooni



tasakaalukonstant, kui $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ elektroodi ja $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ elektroodi standardpotentsiaalid on vastavalt 0,77 ja 1,55 V.

$$\text{Vastus: } 1,6 \cdot 10^{13}.$$

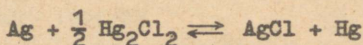
3. Arvutada reaktsiooni



tasakaalukonstant, kui vask- ja kaadmiumelektroodi standardpotentsiaalid on vastavalt 0,345 ja -0,402 V.

$$\text{Vastus: } 1,75 \cdot 10^{25}.$$

4. Reaktsiooni



alusel töötava elemendi elektromotoorne jõud on 25°C juures 0,0455 V ja 20°C juures 0,0421 V. Määrata ΔZ^0 , ΔS^0 ja ΔH^0 .

$$\text{Vastus: } -1049; 15,68; 3622.$$

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 elektromotoorse jõu temperatuurist sõltuvus on antud võrrandiga

$$E = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(t-25) - 3,45 \cdot 10^{-6}(t-25)^2.$$

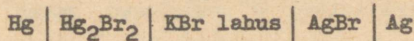
$$\text{Vastus: } -10136.$$

6. Reaktsiooni $\text{Pb} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$

soojusefekt on 25170 cal/mool. Selle reaktsiooni alusel töötava elemendi elektromotoorne jõud on 0,4900 V 25°C juures. Määrata elemendi elektromotoorne jõud 20°C juures.

$$\text{Vastus: } 0,4909 \text{ V}.$$

7. Tabelis toodud andmetest leida elemendi



standardne emj. temperatuuril 25°C.

	ΔH°	S°
Hg_2Br_2	-49420	50,9
AgBr	-23780	15,4
Hg	0	18,5
Ag	0	10,2

Vastus: 0,063 V.

8. Arvutada ΔZ , ΔH ja ΔS väärtused $20^\circ C$ juures Weston normaalelemendis kulgeva reaktsiooni jaoks, kui elemendi emj. väljendab võrrand

$$E = 1,0183 - 0,0000406 (t-20)$$

Vastus: -46968, -47300, -1,84.

9. Vesinik-hapnikelemendi emj. temperatuuril $25^\circ C$ on $E_1 = 1,23$ V, hõbe-hõbeoksiid-vesinikelemendi korral $E_2 = 1,18$ V. Arvutada hõbeda afiinsus hapniku suhtes rõhul 1 atm ja temperatuuril $25^\circ C$, kui Ag_2O tekkesoojus ΔH on 64000.

Vastus: 4600.

2. Elektromotoorsed jõud ja elektrodipotentsiaalid.

N ä i d e 3.

Arvutada Danielli elemendi emj. standardpotentsiaalide väärtustest, kui $a_{Zn^{++}} = a_{Cu^{++}}$. Kas on mõeldav voolu suuna muutmine elemendis Cu^{++} ja Zn^{++} kontsentratsioonide muutmise teel?

Lahendus.

Kui $a_{Zn^{++}} = a_{Cu^{++}}$, siis

$$E = E^\circ = \varphi_{Cu}^\circ - \varphi_{Zn}^\circ$$

Asendades tabelist leitud φ° väärtused, saame

$$E = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ V.}$$

Voolu suuna muutmiseks elemendis peab olema täidetud tingimus:

$$\varphi_{Cu} < \varphi_{Zn}$$

ehk

$$\varphi_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{++}} < \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}}$$

millest

$$(\varphi_{\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}}^{\circ}) \frac{2F}{RT} < \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}} .$$

Viime võrratusse sisse teadaolevad suurused

$$\log \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}} > \frac{1,100}{0,029} ,$$

millest

$$\frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}} > 10^{38} .$$

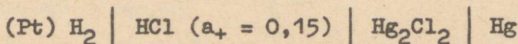
Seega ei ole praktiliselt võimalik kontsentratsioonide muutmise saavutada voolu suuna muutumist elemendis.

N ä i d e 4.

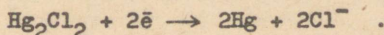
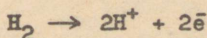
Arvutada vesinikelektroodi potentsiaal HCl-lahuses, mille aktiivsus on 0,15, samas lahuses oleva kalomelektroodi suhtes temperatuuril 25°C.

Lahendus.

Kirjutame välja elemendi skeemi



ja elektroodidel kulgevate reaktsioonide võrrandid



Väljendame elektrodipotentsiaalid

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} , \text{ sest } \varphi_{\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ ja antud juhul}$$

$$p_{\text{H}_2} = 1 ,$$

$$\varphi_{\text{k}} = \varphi_{\text{k}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} , \text{ sest}$$

$$a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1 .$$

Edasi avaldame emj.

$$E = \varphi_k - \varphi_{H_2} = \varphi_k^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \cdot a_{H^+} = \varphi_k^{\circ} - 2 \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}.$$

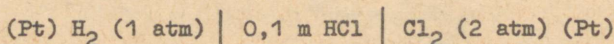
Tabelist leiame $\varphi_k^{\circ} = 0,2681$,
järelikut

$$E = 0,2681 - 2 \cdot 0,059 \log 0,15 = 0,3653 \text{ V.}$$

Seega vesinikelektroodi potentsiaal on 0,3653 V kalomelektroodi suhtes.

N ä i d e 5.

Arvutada gaaselemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C.

Lahendus.

Emj. avaldame elektrodpotentsiaalide vahest:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{Cl_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} (\ln a_{Cl^-} - \frac{1}{2} \ln p_{Cl_2}) - \varphi_H^{\circ} - \frac{RT}{F} (\ln a_{H^+} - \frac{1}{2} \ln p_{H_2}) = \\ &= \varphi_{Cl}^{\circ} - \varphi_{H_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}. \end{aligned}$$

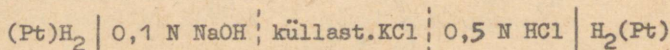
Tabelitest leiame $\varphi_{Cl_2}^{\circ} = 1,358 \text{ V}$, $\varphi_{H_2}^{\circ} = 0$,

$\gamma_{\pm} = 0,796$. Arvestades, et $a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = a_{\pm}^2$, kirjutame emj. avaldise ümber ja arvutame

$$E = 1,358 - 2 \cdot 0,059 \log 0,1 \cdot 0,796 + \frac{0,059}{2} \log 2 = 1,496 \text{ V.}$$

N ä i d e 6.

Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C, kui H_2 on atmosfäärirõhul.

Lahendus.

Kasutame tavalist kontsentratsioonielemendi emj. aval-

dist

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} ,$$

millest

$$E = 0,059 \log \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1} = 0,059 \log \frac{(a_{H^+})_2 (a_{OH^-})_1}{K_v} .$$

Tabelist leiame aktiivsuskoeffitsiendid

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{\pm} = 0,758$$

$$\gamma_{OH^-} = \gamma_{\pm} = 0,80$$

Pärast asendamist saame

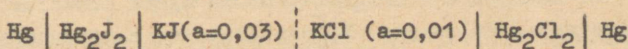
$$E = 0,059 \log \frac{0,5 \cdot 0,758 \cdot 0,1 \cdot 0,80}{1,27} 10^{14} ,$$

millest

$$E = 0,730 \text{ V.}$$

Ü l e s a n d e d .

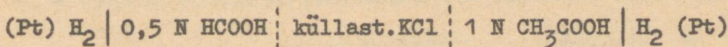
10. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud 25°C juures.

Vastus: 0,338.

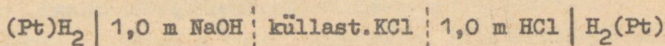
11. Määrata elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C. Aädikhape ja sipelghappe dissotsiatsioonikonstandid on vastavalt $1,8 \cdot 10^{-5}$ ja $1,27 \cdot 10^{-3}$.

Vastus: 0,046.

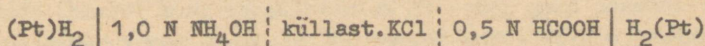
12. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C kontsentratsioonide ja aktiivsuste kaudu.

Vastus: 0,825; 0,803.

13. Määrata elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C.

Vastus: 0,590.

14. Elemendi

Ag | 0,025 N [Ag(NH₃)₂]NO₃+NH₃ | küllast. KNO₃ | 0,0093 N AgNO₃ | Ag
 emj. on 0,3879 V. Määrata Ag⁺ aktiivsus ammoniaagilahuses.
 Vastus: 1,65·10⁻⁹.

15. Arvutada amalgaamelemendi

Pb-amalgaam | Pb(CH₃COO)₂ | Pb-amalgaam
 c = 0,001811 | lahús | c = 0,000587
 elektromotoorne jõud Vastus: 0,0142.

16. Milline on 25°C juures vesinik-gaaselemendi elektromotoorne jõud, kui rõhud elektroodi ruumides on vastavalt 0,1 ja 1 atm? Vastus: 0,0296.

17. Arvutada elemendi

(Pt)H₂ (1 atm) | 0,001m HCl (τ_± = 0,966) | 1 N KCl | Hg₂Cl₂ | Hg
 elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C. Vastus: 0,4583.

18. Määrata 0,1 m AgNO₃-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 | NiCl₂ | küllast. KCl | HCl | H₂(Pt)
 elektromotoorne jõud on 0,309 V. Arvutada Ni⁺⁺ aktiivsus, kui H⁺ aktiivsus HCl-s on võrdne 1. Vastus: 0,01.

21. Arvutada Pb-elektroodi normaalpotentsiaal, kui on antud Pb-elektroodi potentsiaal 0,01 m Pb(NO₃)₂-lahuses, mille väärtus normaalse kalomelelektroodi suhtes on 0,469 V (t = 25°C). Vastus: 0,403 V (kalomelelektr. suhtes).

22. Süsteemi Fe⁺⁺⁺ - Fe⁺⁺ redokspotentsiaal on 0,1 N HCl-lahuses ning kahe- ja kolmevalentse raua ionide kontsentratsioonide suhte korral 10⁶ võrdne 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 $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \mid 0,02 \text{ m CuSO}_4 \mid \text{Cu}$

elektromotoorne jõud on temperatuuril 25°C võrdne 0,5594 V. Arvutada CuSO_4 keskmine aktiivsuskoeffitsient.

Vastus: 0,31.

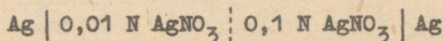
24°. Koostada $\text{Sb}/\text{Sb}(\text{OH})_2$ -elektroodi potentsiaali võrrand vesilahuses.

$$\text{Vastus: } \varphi = \varphi_{\text{Sb}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_1}{K_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} .$$

3. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotentsiaal.

N ä i d e 7.

Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C , arvestades difusioonipotentsiaali. 0,1N ja 0,01 N AgNO_3 -lahuse keskmised aktiivsuskoeffitsiendid on vastavalt 0,783 ja 0,892. Katiooni ülekandearv nendes lahustes on 0,54.

Lahendus.

Arvutamisel kasutame võrrandit

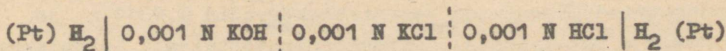
$$E = 2t \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} ,$$

millest

$$E = 2 \cdot 0,46 \cdot 0,059 \log \frac{0,1 \cdot 0,783}{0,01 \cdot 0,892} = 0,051 \text{ V.}$$

N ä i d e 8.

Arvutada elemendi



emj., arvestades difusioonipotentsiaale. Lahuste keskmised

aktiivsuskoefitsiendid võtta võrdseks ühega. H^+ , Cl^- , K^+ ja OH^- liikuvused on vastavalt 315; 65,5; 64,9 ja 174 $S \cdot cm^2$. Katsetemperatuur on $18^\circ C$.

Lahendus.

Elemendi emj. suurusesse läheb antud juhul sisse kaks difusioonipotentsiaali, mis oma märgilt on vastupidised kontsentratsioonieleменти emj.-ga. Seega

$$E = E_{\text{konts.}} - \varphi'_d - \varphi''_d.$$

Difusioonipotentsiaalid arvutame võrrandist (VIII,21), milles elektrolüütidele ühiste ioonide ülekandearvud t_1 ja t_2 asendame liikuvuste suhtega

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda'_+ (\lambda''_+ + \lambda''_-)}{(\lambda'_+ + \lambda'_-) \lambda''_+}$$

Kuna ühise iooni liikuvused kummaski lahuses on ühesugused

$$\lambda'_+ = \lambda''_+, \text{ siis } \varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda'_+ + \lambda''_-}{\lambda'_+ + \lambda'_-}.$$

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

$$a_{H^+} = \frac{K_v}{a_{OH^-}}, \text{ kus } K_v = 1,2 \cdot 10^{-14},$$

saame

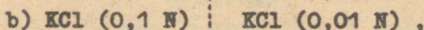
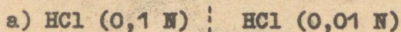
$$E = 0,058 \log \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-14}} - 0,058 \log \frac{64,9 + 174}{64,9 + 65,5} - 0,058 \log \frac{315 + 65,5}{64,9 + 65,5} = 0,417 \text{ V.}$$

Ü l e s a n d e d .

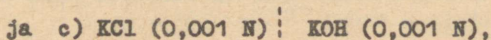
25. Arvutada emj. kontsentratsioonielemendil, mille moodustavad ühesugused vesinikelektroodid 0,0814 m ja 0,00924 m HCl-lahustes. Difusioonipotentsiaali leidmiseks kasutada Cl^- ja H^+ liikuvuse andmeid, mis on vastavalt 76,3 ja 349,7.

Vastus: 0,034 V.

26. Arvutada difusioonipotentsiaalid järgmistele piirpindade korral



kui K^+ ja H^+ ülekandearvud nendes lahustes on vastavalt 0,4898 ja 0,8314 ($t = 25^\circ\text{C}$)



kui K^+ , Cl^- ja OH^- liikuvused on vastavalt 64,9; 65,5 ja $174 \text{ S} \cdot \text{cm}^2$.

Vastus: a) 0,0367; b) 0,001; c) 0,0153 V.

27. 0,1 N ja 0,001 N AgNO_3 -lahuse ekvivalentjuhtivused temperatuuril 25°C on vastavalt 109,1 ja 130,47, Ag^+ aktiivsuskoeffitsiendid nendes lahustes aga 0,78 ja 0,96. Arvutada hõbeelektroodidega kontsentratsioonilemendi emf. elektrijuhtivuste ja aktiivsuste abil, kui difusioonipotentsiaal on kõrvaldatud.

Vastus: 0,1136; 0,1126.

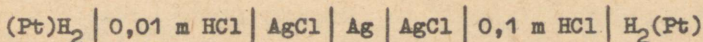
28. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C . 0,1 m ja 1 m HCl-lahuse ekvivalentjuhtivused on vastavalt 389,8 ja $332,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2$. Võrrelda tulemust täpse elektromotoorse jõu väärtusega, mis on leitud aktiivsuste abil.

Vastus: 0,055 V.

29. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C . Aktiivsuskoeffitsiendid leida tabelist.

Vastus: 0,1115.

4. Potentsiomeetriliste mõõtmiste rakendusid.

N ä i d e 9.

Lahuses, mille pH on tarvis määrata, oli kinühüdroon-elektroodi potentsiaal 0,1 N kalomelelektroodi suhtes 0,3394 V. Võrdluselektroodi potentsiaal katsetemperatuuril

(25°C) oli 0,3335 V. Arvutada pH.

Lahendus.

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

$$\varphi_{kh} = 0,3394 + 0,3335 = 0,673 .$$

Kuna
$$\varphi_{kh} = \varphi_{kh}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = 0,699 + 0,059 \log a_{H^+} ,$$

siis
$$pH = \frac{0,699 - 0,673}{0,059} = 0,44 .$$

2. Kui kinhüdroonelektrood on negatiivseks pooluseks elemendis, siis kasutades analoogilist arvutuskäiku, leiame

$$\varphi_{kh} = 0,3335 - 0,3394 = -0,006; \quad -0,006 = 0,699 - 0,059 \text{ pH},$$
$$pH = 12,0 .$$

Tuleb eelistada esimest lahendit, sest pH = 12,0 on väljaspool kinhüdroonelektroodi kasutamise piirkonda.

N ä i d e 10.

Arvutada AgCl lahustuvus ja lahustuvuskorrutis temperatuuril 25°C, kui elemendi

$$\text{Ag} \mid 0,1 \text{ N AgNO}_3 \mid \text{küllast. KNO}_3 \mid 0,1 \text{ N KCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$$
 elektromotoorne jõud on 0,450 V.

Lahendus.

AgCl lahustuvuse leidmiseks 0,1 N KCl-lahuses avaldame hõbekontsentratsioonieleменти emj.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} .$$

0,1 N AgNO₃-lahuses

$$a_2 = m_2 \gamma_2 = 0,1 \cdot 0,78 = 0,078$$

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

$$K_1 = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = 1,89 \cdot 10^{-9} \cdot 0,078 = 1,43 \cdot 10^{-10} .$$

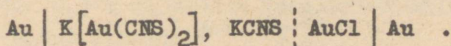
N ä i d e 11.

Arvutada potentsiomeetristest andmetest kompleksiooni $[Au(CNS)_2]^-$ ebastabiilsuse konstant. On antud standardpotentsiaalid

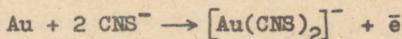
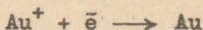
$$\varphi_{Au^+, Au}^{\circ} = 1,70 \text{ V}; \quad \varphi_{Au, [Au(CNS)_2]^-}^{\circ} = 0,69 \text{ V}.$$

Lahendus.

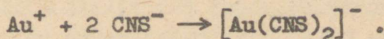
Koostame galvaanielemendi järgmise skeemi järgi



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)

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K ,$$

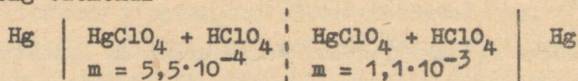
millest

$$\log K_m = -\log K = -\frac{E^{\circ}}{2,3 \cdot RT} = -\frac{1,70 - 0,69}{0,059} = -17,12$$

ja

$$K_m = 7,6 \cdot 10^{-18} .$$

Määrata formaalselt ühevalentseks peetava Hg-iooni tegelik laeng elemendi



elektromotoorse jõu väärtusest 8,9 mV ($t = 25^\circ\text{C}$).

Lahendus.

Kontsentratsioonielemendi 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 Hg_2^{++} .

Ü l e s a n d e d .

30. Kinhüdronoelektroodi potentsiaal tundmatu pH-ga lahuses on võrdne 0,251 V-ga küllastatud kalomelelektroodi suhtes ($t = 18^\circ\text{C}$). Arvutada pH. Vastus: 3,6.

31. Kinhüdronoelektroodidest koosneva kontsentratsioonielemendi emj. temperatuuril 18°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 kalomelelektroodi suhtes temperatuuril 18°C on 0,548 V. Arvutada lahuse pH. Vastus: 5,23.

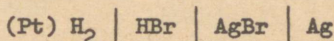
33. Ühele liitrile 0,22 N CH_3COOH -lahusele lisati x ml 0,50 N NaOH-lahust. Saadud lahusesse viidi vesinik-

elektrood ja määrati viimasest ning küllastatud kalomel-elektroodist koostatud elemendi emj. kompensatsioonimeetodil. Elemendi emj. väärtusele vastas kompensatsioonipunkt 36,4 cm kaugusel silla otsast. Westoni normaalelement ($E = 1,0183$ V) kompenseerus liugkontakti asendis 63,6. Leida x , kui katsetemperatuur oli 18°C . Vastus: 400.

34. Määrata kinühüdroonelektroodi ja vesinikelektroodi potentsiaalide erinevus temperatuuril 25°C lahuses, mille $\text{pH} = 2,2$.

35. Elemendi $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{HCl} \mid 0,1 \text{ m KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$ elektromotoorne jõud on $0,50$ V temperatuuril 25°C . Määrata a_{H^+} ja pH HCl -lahuses. Vastus: $\text{pH} = 2,78$.

36. Arvutada $0,1$ m ja $0,01$ m HBr -lahuse aktiivsuskoeffitsiendid. On antud elemendi

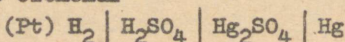


elektromotoorse jõu väärtused temperatuuril 25°C erinevate HBr -lahuse kontsentratsioonide korral

$m \cdot 10^3$	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_2SO_4 -lahuse aktiivsuskoeffitsientide arvutamiseks elemendi

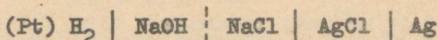


elektromotoorse jõu väärtusest.

38. Eelmises ülesandes toodud elemendi elektromotoorne jõud on $0,7540$ kui $m = 0,05$ ja $E = 0,6959$ kui $m = 0,5$. H_2SO_4 keskmine aktiivsuskoeffitsient on $0,34$ kui $m = 0,05$. Arvutada aktiivsuskoeffitsient kontsentratsioonil $m = 0,5$.

Vastus: $0,1542$.

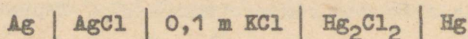
39. Elemendi



elektromotoorne jõud NaCl ja NaOH ühesuguse (küllalt madala) molaalse kontsentratsiooni juures on püsiva väärtusega 1,0508 V ($t = 25^\circ C$). Arvutada nendest andmetest vee ioonkorrutis.

$$\text{Vastus: } 0,95 \cdot 10^{-14}.$$

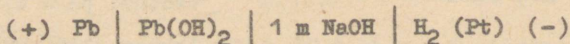
40. Määrata AgCl lahustuvus ja lahustuvuskorrutis 0,1 m KCl lahuses. On antud elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril $25^\circ C$ $E = 0,0455$ V.

$$\text{Vastus: } 2,2 \cdot 10^{-9}; 1,7 \cdot 10^{-10}.$$

41. Arvutada $Pb(OH)_2$ lahustuvuskorrutis temperatuuril $25^\circ C$, kui on teada, et elemendi



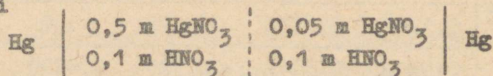
elektromotoorne jõud sellel temperatuuril on 0,404.

$$\text{Vastus: } 1,12 \cdot 10^{-15}.$$

42. Kasutades standardpotentsiaalide tabelit, arvutada $PbSO_4$ lahustuvuskorrutis.

$$\text{Vastus: } 1,74 \cdot 10^{-8}.$$

43. Elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril $17^\circ C$ on 0,029 V. Arvutada Hg-iooni valents.

$$\text{Vastus: } 2.$$

5. Elektrolüüs ja polarisatsioon.

N ä i d e 13.

Raudplaadile pindalaga 1000 cm^2 sadestati elektrolüütiliselt tsingikiht. Arvutada kihi paksus, kui elektrolüüs kestis 25 min. ja voolutihedus oli $2,5 \text{ A/dm}^2$.

Lahendus.

Faraday seadusest leiame sadenenud Zn kaalu

$$q = \frac{E \cdot Q_e}{F} = \frac{65,38}{2} \frac{25 \cdot 60 \cdot 2,5 \cdot 10}{96500} = 12,7 \text{ g}$$

ja sellest metalli ruumala, kui tihedus on $7,15 \text{ g/cm}^3$

$$v = \frac{12,7}{7,15} = 1,776 \text{ cm}^3.$$

Jagades ruumala pindalaga saame metallikihi paksuse

$$h = \frac{1,776}{1000} = 1,776 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

N ä i d e 14.

Elektrolüüsitakse $0,01 \text{ m CuSO}_4$ -lahust $1 \text{ m H}_2\text{SO}_4$ -s. Kuidas muutub elektroodi potentsiaal, kui Cu^{++} kontsentratsioon elektrolüüsil langeb 10^{-7} -ni. Millisel potentsiaalil algab vesiniku ilmne eraldumine?

Lahendus.

Vaskelektroodi potentsiaal $0,01 \text{ m CuSO}_4$ -lahuses on

$$\varphi_1 = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{++}} =$$

$$= 0,34 + 0,029 \log 0,01 \cdot 0,13 = 0,34 - 0,029 \cdot 2,89 = 0,256 \text{ V.}$$

Kontsentratsioonil 10^{-7} on vaskelektroodi potentsiaal

$$\varphi_2 = 0,34 + 0,029 \log 10^{-7} \cdot 0,13 = 0,34 - 0,029 \cdot 7,89 = 0,11 \text{ V.}$$

Tabelist leiame, et ilmne vesiniku eraldumine vasel algab ülepingel $0,23 \text{ V}$. Sellest arvutame vesiniku eraldumise alguse potentsiaali

$$\begin{aligned} \varphi_3 &= -\eta + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -0,23 + 0,059 \log 1 \cdot 0,13 = \\ &= -0,23 - 0,053 = -0,283 \text{ V.} \end{aligned}$$

N ä i d e 15.

Arvutada kontsentratsioonipolarisatsiooni muutus plaa-
tinaelektroodil FeCl_2 -lahuse kontsentratsiooni muutumisel
0,25 M - 0,0312 M. Elektroodi polariseeritakse katoodina
voolutihedusel $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Difusioonilise kihi paksus võtta
võrdseks katseliselt leitud ligikaudse suurusega 0,05 cm.

Lahendus.

Arvutame piirilise difusioonivoolu väärtused võrran-
dist (VIII,23)

$$i_d = nFD \frac{c}{\delta} ,$$

milles difusioonikoefitsiendi väärtuse võtame võrdseks
 $D = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Seega

$$i_d' = 1,96500 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,025 \cdot 0,25 = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$$

ja $i_d'' = 0,025 \cdot 0,0312 = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2 .$

Edasi leiame kontsentratsioonipolarisatsiooni suurused
võrrandist (VIII,22)

$$\Delta \varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{1}{i_d} \right) = 58 \cdot \log \left(1 - \frac{0,5}{6,25} \right) = 2,3 \text{ mV} ,$$

$$\Delta \varphi_2 = 58 \cdot \log \left(1 - \frac{0,5}{0,78} \right) = 26 \text{ mV} .$$

N ä i d e 16.

Arvutada katoodina polariseeritud elavhõbe-elektroodi
potentsiaal 1 N HCl-lahuses küllastatud KCl-lahusega kalo-
melelektroodi suhtes. Voolutihedus katoodil on 10^{-2} A/cm^2 .
Tafeli võrrandi konstandid vesiniku eraldumise protsessi
korral elavhõbedal on $a = 1,40$ ja $b = 0,12 \text{ V}$.

Lahendus.

Tafeli võrrandist leiame vesiniku ülepinge suuruse an-
tud tingimustes

$$\eta = a + b \log i = 1,40 + 0,12 \log 10^{-2} = 1,16 \text{ V} .$$

Katoodi potentsiaal normaalvesinikelektroodi suhtes on

$$\varphi = -\eta + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -1,16 + 0,059 \log 0,81 = \\ = -1,16 - 0,059 \cdot 0,091 = -1,165 \text{ V.}$$

Kui võrdluselektroodiks valida küllastatud kalomel-elektrood, mille potentsiaali võtame võrdseks 0,245 V, siis saame katoodi potentsiaali

$$\varphi^r = -1,165 - 0,245 = -1,410 \text{ V.}$$

Ü l e s a n d e d .

44. Voolu toimel eraldub gaaskulonomeetris 4 minuti jooksul 50 cm^3 vesinikku temperatuuril 17°C ja rõhul 750 torri. Leida voolutugevus.

Vastus: 1,67 A.

45. Lahuse elektrolüüsil voolutugevusel 2,8 A eraldus katoodil 5 minuti 32 sekundi vältel 0,314 g metalli. Leida metalli elektrokeemiline ekvivalent.

Vastus: 0,338.

46. NaCl-lahuse elektrolüüsil saadi 600 ml 1 N NaOH-lahust. Elektrolüüsi aja vältel eraldus vaskulonomeetris 30,4 g metalli. Arvutada NaOH saagis voolu järgi.

Vastus: 62,8 %.

47. Läbi nitrobensoolilahuse juhtiti 26,5 ampertundi voolu, mille toimel eraldus katoodil 12,76 g aniliini. Määrata saagis voolu järgi.

Vastus: 82 %.

48. NiSO_4 -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_2SO_4 -lahuse elektrolüüs lahustumatute elektroodidega kestis 10 tundi voolutugevusel 4 A. Arvutada happe ja leelise kontsentratsioon, kui katolüüdi ruumala oli 5 l, anolüüdi oma 8 l.

Vastus: 0,2985 ja 0,1866 g-ekv/l.

50. Kulla tsüaniidkomplekssoola elektrolüüsil eraldus voolutugevusel 0,5 A 7,5 minuti jooksul 0,4598 g Au. Milline on elektrodreaktsiooni 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_4 c) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
b) NaOH d) H_2SO_4 .

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 elektrolüütiliseks sadestamiseks vajaliku aja vältel $79,32 \text{ cm}^3$ gaasi (temperatuuril 25°C ja rõhul 760 mm). Elektrolüüsil suureneb hõbeelektroodi kaal 0,170 g võrra. Arvutada kloriidi- ja bromiidisisaldus lahuses.

53. Lahus sisaldab 0,1 mooli CdSO_4 ja ZnSO_4 liitris. Milline osa kaadmiumist eraldub elektrolüüsil, enne kui algab tsingi 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 sadenevatest ioonidest M_1^{++} jääb lahusesse teise metalli ioonide 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 Ag_2SO_4 lagunemispinge, kui Ag_2SO_4 hapustatud lahust elektrolüüsitakse plaatinaelektroodidega. Milline oleks lagunemispinge hõbeelektroodide kasutamisel? Hõbeda sadenemise ja lahustumise ülepinget mitte arvestada, hapniku ülepinge plaatal võtta võrdseks 0,45 V.

Vastus: 0,88; 0 V.

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 H_2SO_4 - ja KOH -lahuste lagunemispinged on võrdsed 1,67 V. Seletada lagunemispingete praktilist kokkulangevust happes ja leelises.

59. Arvutada difusioonilise kihi paksus, kui ühevalentse iooni reageerimise piiriline difusioonivool on $0,625 \text{ mA/cm}^2$ kontsentratsioonil $0,025 \text{ mooli/l}$.

Vastus: 0,05 cm.

60. Arvutada kontsentratsioonipolarisatsioon erinevatel voolutihedustel ja joonistada $\Delta\varphi$ - i graafik, kui ühevalentse metalli sadenemisel tahkel elektroodil on piiriline difusioonivool võrdne 1 mA/cm^2 temperatuuril 25°C .

61. Määrata kaadmiumi kontsentratsioon lahuses, kui lisamiste meetodil läbiviidud polarograafilisel analüüsil uuritav lahus andis kaadmiumi polarograafilise laine kõrgusega 20,5 mm, pärast 2 cm^3 standardlahuse ($0,053 \text{ N CdCl}_2$) lisamist aga laine kõrgus suurenes 24,3 mm-ni. Lahuse esialgne ruumala oli 15 cm^3 .

Vastus: 0,021 N.

62. Dipikrüülamiin taandub elavhõbe-tilkelektroodil nõrgalt aluselises keskkonnas, kusjuures polarograafilise kõvera poollainepotentsiaal on $-0,45 \text{ V}$ küllastatud kalomel-elektroodi suhtes. Nõrgalt aluselises lahuses dipikrüülamiini kaaliumi- ja ammoniumisoolad on lahustumatud, naatriumisool aga lahustub hästi. Nende andmete alusel anda

kirjeldus kaaliumi polarograafilise määramise meetodile se-
gus naatriumi ja ammooniumiga standardlahuse lisamisel.

63. Arvutada katoodina polariseeritud plielektroodi
potentsiaal 1 N H_2SO_4 -lahuses. Voolutihedus katoodil on
1 mA/cm². Tafeli võrrandi konstandid vesiniku eraldumise
protsessi korral pliiil on $a = 1,56$ ja $b = 0,12$ V.

Vastus: 1,20 V.

64. Tabelis on toodud andmed vesiniku eraldumise üle-
pinge kohta nikkelelektroodil 1 N H_2SO_4 -lahuses. Määrata
graafiliselt Tafeli võrrandi konstandid.

i (mA/cm ²)	1	2	5	10	20
η (V)	0,308	0,340	0,385	0,417	0,452

Vastus: $a = 0,637$ ja $b = 0,11$ V.

IX p e a t ü k k .

KOLLOIDKEEMIA.

N ä i d e 1.

AgCl sooli valmistamisel segati 12 ml 0,02 N KCl-la-
hust ja 100 ml 0,005 N $AgNO_3$ -lahust. Kirjutada mitselli
valem.

Lahendus.

Leiame aine hulga g-ekvivalentides:

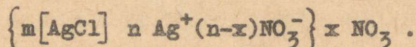
12 ml 0,02 N KCl-lahuses sisaldub

$$\frac{12 \cdot 0,02}{1000} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g-ekv. KCl.}$$

100 ml 0,005 N $AgNO_3$ -lahuses sisaldub

$$\frac{100 \cdot 0,005}{1000} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g-ekv. } AgNO_3.$$

Lahuses on ülekaalus Ag^+ -ioonid, mis adsorbeeruvad tuumale ning määravad osakese laengu. Mitselli valem on seega järgmine:

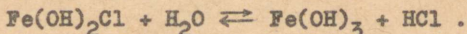
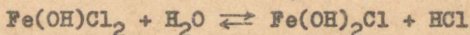
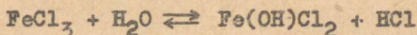


N ä i d e 2.

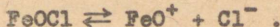
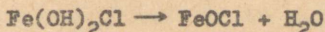
$Fe(OH)_3$ sool valmistati $FeCl_3$ hüdrolüüsil. Kirjutada mitselli valem. Kuidas suurendada saadud sooli püsivust?

Lahendus.

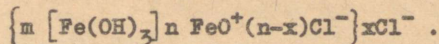
$FeCl_3$ hüdrolüüs toimub astmeliselt



Stabiliseerivateks ionideks on mittetäieliku hüdrolüüsi produktid.



Mitselli valem on seega järgmine



Kuna hüdrolüüsil tekib ka HCl, mis soodustab vastasuunalist reaktsiooni, siis püsivuse tõstmiseks tuleb tekkiv HCl eraldada. Selleks dialüüsitakse saadud sooli kohe pärast valmistamist.

N ä i d e 3.

$Fe(OH)_3$ sooli elektroforees teostati järgmiste tingimuste juures: pinge 150 V, elektroodidevaheline kaugus 30 cm, temperatuur 20°C. Seejuures liikusid osakesed 20 min. jooksul 24 mm. Lugesdes keskkonna dielektrilise konstandi ja viskoossuse võrdseks vastavate suurustega vee korral, arvutada ζ -potentsiaal.

Lahendus.

1. Arvutame potentsiaali gradiendi

$$\chi = \frac{U}{300 \text{ l}} = \frac{150}{300 \cdot 30} = \frac{1}{60} .$$

2. Arvutame elektroforeetilise liikumiskiiruse

$$u = \frac{l_t}{t \chi} = \frac{2,4}{20 \cdot 60 \frac{1}{60}} = 0,12 .$$

3. Arvutame ζ -potentsiaali

$$\zeta = 1,2 \cdot 10^3 \frac{\pi \eta u}{\epsilon} = \frac{1,2 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 0,12}{81} = 0,056 \text{ V} .$$

N ä i d e 4.

Arvutada hüdrosooli osakeste ζ -potentsiaal, kui elektroforeetiline liikumiskiirus on $14,72 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, väliste elektrivälja gradient $3,19 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, temperatuur 20°C . Keskkonna viskoossus ja dielektriline konstant samad mis näites nr. 3.

Lahendus.

 ζ -potentsiaali saame seosest

$$\zeta = 300^2 \frac{4\pi \eta u}{\chi \epsilon} = \frac{9 \cdot 10^4 \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 14,72 \cdot 10^{-4}}{3,19 \cdot 81} = 0,064 \text{ V} .$$

N ä i d e 5.

Kvartsmembraani ζ -potentsiaal on 44 mV . Arvutada 20 minuti jooksul läbi membraani voolanud vedeliku hulk, kui voolutugevus on $0,8 \text{ A}$ ja vedeliku erijuhtivus $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Keskkonna viskoossus ja dielektriline konstant on samad mis näites nr. 3.

Lahendus.

Läbi membraani voolanud vedeliku hulga leiame seosest

$$v = \frac{\zeta I t \epsilon}{3,6 \cdot 10^5 \pi \eta \chi} = \frac{0,044 \cdot 0,8 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 81}{3,6 \cdot 10^5 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}} = 202 \text{ ml} .$$

N ä i d e 6.

Kolme kolbi oli valatud igasse 20 ml $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli. Koagulatsiooni esilekutsumiseks oli vajalik lisada esimesse 2,1 ml 1,0 N KCl-lahust, teise 12,5 ml 0,01 N Na_2SO_4 -lahust ja kolmandasse 7,4 ml 0,001 N Na_3PO_4 -lahust. Arvutada koagulatsiooniläved ja määrata osakeste laengu märk.

Lahendus.

Arvutame koagulatsiooniläved

$$L_{\text{KCl}} = \frac{c \cdot 1000}{V_s + V_e} = \frac{1,0 \cdot 1000}{20 + 2,1} = 45,25 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}.$$

$$L_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{0,01 \cdot 1000}{20 + 12,5} = 0,31 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}.$$

$$L_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{0,001 \cdot 1000}{20 + 7,4} = 0,034 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}.$$

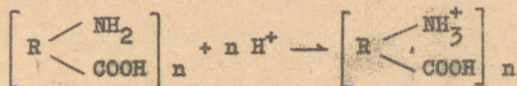
Kuna aniooni laengu tõustes koagulatsiooniläved vähenevad, järeldub Schultze-Hardy reeglist, et osakesed on laetud positiivselt.

N ä i d e 7.

Želatiin on lahustatud puhverlahuses, mille vesinikioonide kontsentratsioon on $0,001 \text{ g-ioon} \cdot \text{l}^{-1}$. Millise laenguga on želatiini osake, kui tema isoelektriline täpp on 4,7 ?

Lahendus.

Valk-želatiini osake asetseb happelisemas lahuses võrreldes isoelektrilise täpiga. Seega valgu amfoteerne osake seob NH_2 rühmade tõttu H^+ -ioone ning omandab positiivse laengu vastavalt järgmisele skeemile



N ä i d e 8.

Hõbeda sool, mis sisaldab 1 liitris 1 mg hõbedat, lahjendati 100 korda. Vaateväljas, mille pindala on $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ja sügavus $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, on 10 osakest. Oletades, et osakesed on kerakujulised, arvutada nende keskmine raadius, kui hõbeda tihedus on $10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Lahendus.

1. Arvutame lahuse ruumala mikroskoobi vaateväljas

$$v = s \cdot h = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ l.}$$

2. Arvutame aine hulga selles ruumalas:

1 liitris on $1 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ hõbedat, peale 100-kordset lahjendamist sisaldub 1 l lahuses $1 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ hõbedat.

Aine hulk ruumalas v

$$g = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-10} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ g.}$$

3. Arvutame ühe osakese massi ja ruumala

$$m = 1 \cdot 10^{-15} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ g,}$$

$$v_0 = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{10,5} = 9,524 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

4. Lähtudes kera ruumala valemist ($v = \frac{4}{3} \pi r^3$) arvutame osakese raadiuse

$$r = \sqrt[3]{\frac{3v_0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 9,524 \cdot 10^{-18}}{4}} = \sqrt[3]{2,273 \cdot 10^{-18}} = 1,315 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

N ä i d e 9.

Nefelomeetrilisel mõõtmisel vastab osakestele, mille raadius on $20 \mu\text{m}$, samba kõrgus $10,25 \text{ cm}$. Arvutada osakeste raadius teises sama kontsentratsiooniga lahuses, kui mõõtmisel saadi samba kõrguseks $8,42 \text{ cm}$.

Lahendus.

Lähtudes Rayleigh' valemist

$$I = 24 \pi^2 A^2 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1 + n_2} \right) \frac{Nv^2}{\lambda^4},$$

saame arvutada osakese raadius

$$r_1 = \sqrt[3]{r_2^3 \frac{h_2}{h_1}} = 20 \sqrt[3]{\frac{10,25}{8,42}} = 21,5 \text{ } \mu\text{m} .$$

N ä i d e 10.

Kui suur on glütserosooli osakeste ($r = 100 \text{ nm}$) keskmine nihe 10 s jooksul, temperatuuril 67°C , kui glütseriini viskoossus sellel temperatuuril on 0,001 puuasi? Arvutada difusioonikoefitsient samal temperatuuril.

Lahendus.

1. Arvutame keskmise nihke

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{8,314 \cdot 10^7 \cdot 340 \cdot 10}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 3,142 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-5}}} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ cm}.$$

2. Arvutame difusioonikoefitsiendi

$$D = \frac{\Delta^2}{2t} = \frac{(2,23 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 10} = 2,49 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} .$$

N ä i d e 11.

Kulla hüdrosool koosneb osakestest, mille diameeter on 2 nm. Arvutada temperatuuril 27°C kõrgus, millel osakeste arv väheneb kaks korda, kui lahuse tihedus $d_0 = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ja kulla tihedus $d_{\text{Au}} = 19,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Lahendus.

1. Arvutame osakese massi

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 d = \frac{4}{3} \pi (1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 19,3 = 8,08 \cdot 10^{-20} \text{ g}.$$

2. Kõrguse arvutamisel lähtume Laplace'i-Perrini seadusest

$$2,3 \log \frac{n_1}{n_2} = \frac{m \cdot N_A \cdot g(d-d_0)(h_2-h_1)}{RT d} ,$$

$$h = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 300 \cdot 19,3 \log 2}{8,08 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 981 \cdot 18,3} = 383 \text{ cm}.$$

N ä i d e 12.

As_2S_3 hüdrosool sisaldab 7,2 g As_2S_3 liitris. Osakeste keskmine diameeter on 20 nm. Arvutada osakeste kontsentratsioon ja osmootne rõhk 0°C juures, kui As_2S_3 tihedus on $2,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Arvutada kolloidosakese mass (süsinikühikutes). Kui suur oleks osakeste kontsentratsioon ja osmootne rõhk, kui sama kaalulise kontsentratsiooni juures tekiks tõeline lahus.

Lahendus.

1. Arvutame ühe osakese ruumala

$$v_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (1 \cdot 10^{-6})^3 = 4,19 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

2. Arvutame 1 l soolis sisalduva aine ruumala

$$v_2 = \frac{m}{d} = \frac{7,2}{2,8} = 2,57 \text{ cm}^3.$$

3. Arvutame osakeste arvu 1 l soolis

$$N_1 = \frac{2,57}{4,19} \cdot 10^{18} = 6,13 \cdot 10^{17}.$$

4. Arvutame osmootse rõhu, lähtudes van't Hoffi võrrandist

$$\Pi_1 = \frac{n}{V} RT = \frac{N}{V} \frac{RT}{N_A} = \frac{6,13 \cdot 10^{17} \cdot 62,3 \cdot 273}{1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ torri},$$

$$R = 62,3 \text{ l} \cdot \text{torr} \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}.$$

5. Arvutame molekulide arvu ja osmootse rõhu juhul, kui As_2S_3 moodustaks tõelise lahuse

$$N_2 = \frac{7,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{246} = 1,76 \cdot 10^{22}.$$

Osmootne rõhk on nii mitu korda suurem, kuipalju osakeste arv on suurem

$$\frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{1,76 \cdot 10^{22}}{6,13 \cdot 10^{17}} = 2,87 \cdot 10^4,$$

$$\pi_2 = 2,87 \cdot 10^4 \cdot 1,73 \cdot 10^{-2} = 497,2 \text{ torri.}$$

6. Arvutame osakese massi (s.ü.)

$$M_0 = 246 \cdot 2,87 \cdot 10^4 = 7,06 \cdot 10^6 \text{ s.ü.}$$

N ä i d e 13.

Hõbeda hüdrosoolis on osakesed kuubikujulised, serva pikkusega 0,04 μm . Kui palju osakesi saab 0,1 g hõbedast ning kui suur on summaarne pindala, kui hõbeda tihedus on 10,5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Lahendus.

1. Arvutame kuubikujulise osakese pindala ja ruumala

$$s = 6 l^2 = 6(4 \cdot 10^{-6})^2 = 96 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2,$$

$$v = l^3 = (4 \cdot 10^{-6})^3 = 64 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

2. Arvutame ühe osakese massi

$$g = v \cdot d = 64 \cdot 10^{-18} \cdot 10,5 = 6,72 \cdot 10^{-16} \text{ g.}$$

3. Arvutame 0,1 g hõbedast saadavate osakeste arvu

$$N = \frac{0,1}{6,72 \cdot 10^{-16}} = 1,488 \cdot 10^{14}.$$

4. Arvutame summaarse pindala

$$S = 1,488 \cdot 10^{14} \cdot 9,6 \cdot 10^{-11} = 1,428 \cdot 10^4 \text{ cm}^2.$$

N ä i d e 14.

Isoamüülalkoholi lahuses $\Gamma_{\infty} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ mool} \cdot \text{cm}^{-2}$. Arvutada pindala, mille võtab enda alla üks molekul ja lahustunud aine molekuli pikkus, kui isoamüülalkoholi tihedus on 0,812 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Lahendus.

1. Arvutame ühe molekuli poolt hõivatud pinna

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1}{7 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 2,373 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 .$$

2. Arvutame molekuli pikkuse

$$l_0 = \frac{\Gamma_{\infty} M}{d} = \frac{7 \cdot 10^{-10} \cdot 88,15}{0,812} = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm} .$$

N ä i d e 15.

1 g söel, temperatuuril 30°C ja rõhul 600 torri, adsorbeerub 40 ml süsihappegaasi arvutatuna normaaltingimustel. Sama kogus gaasi 0°C juures adsorbeerub rõhul 173 torri. Arvutada adsorptsioonisoosus. (Adsorptsioonil eralduvat soojust loetakse positiivseks: $Q = -\Delta U$).

Lahendus.

Arvutamisel lähtume seosest

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} ,$$

millest pärast integreerimist ja teisendamist saame

$$Q = \frac{4,57 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{4,57 \cdot 273 \cdot 303}{303 - 273} \log \frac{600}{173} ,$$

$$Q = 6800 \text{ cal} .$$

N ä i d e 16.

2 %-lise valgulahuse ($d = 1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) väljavoolu aeg viskosimeetrist temperatuuril 20°C on 2,5 korda suurem kui veel samal temperatuuril. Arvutada suhteline, eri- ja taandatud viskoossus.

Lahendus.

1. Arvutame lahuse viskoossuse

$$\eta = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \frac{t \cdot d}{t_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,0102 \cdot 2,5 \cdot 1,1 = 0,0281 \text{ puuasi} .$$

2. Arvutame suhtelise, eri- ja taandatud viskoossuse

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{0,0281}{0,0102} = 2,755,$$

$$\eta_e = \eta_s - 1 = 1,755,$$

$$\eta_t = \frac{\eta_e}{2} = 0,8775.$$

N ä i d e 17.

0,1 %-lisel polüstüroolilahusel bensoolis on suhteline viskoossus 2,25. Arvutada polüstürooli molekulkaal, kui konstant Staudingeri võrrandis on $1,25 \cdot 10^{-4}$.

Lahendus.

Molekulkaalu arvutame seosest

$$\eta_e = K_m M \cdot c,$$

$$M = \frac{\eta_e}{K_m \cdot c} = \frac{2,25 - 1}{1,25 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1}} = 10^5 \text{ (s.ü.)}$$

Ü l e s a n d e d .

1. Kui suur ruumala 0,005 N AgNO_3 -lahust võib lisada 25 ml 0,016 N KJ-lahusele, et tekiks veel negatiivselt laetud osakestega AgJ sool? Kirjutada mitselli valem.

Vastus: < 80 ml.

2. 20 ml 0,01 N KBr-lahusele lisati 32 ml 0,004 N AgNO_3 -lahust. Kirjutada mitselli valem. Millise elektroodi suunas liiguvad osakesed elektroforeesil?

3. 10 ml 0,002 N AgNO_3 -lahusele lisati 1 ml 0,01 N KJ-lahust ja 4 ml 0,004 N KCl-lahust. Millise elektroodi suunas liiguvad osakesed elektroforeesil?

4. Al(OH)_3 sool valmistati AlCl_3 hüdrolüüsil. Kirjutada mitselli valem.

5. Värskelt sadestatud $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peptiseeriti FeCl_3 toimel. Milline on saadud hüdrosooli osakeste laeng? Kirjutada mitselli valem.

6. AgBr sool on saadud võrdsete ruumalade 0,007 N KBr ja 0,009 N AgNO_3 -lahuste segamisel. Kumb elektrolüütidest, kas MgCl_2 või $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ on suurema koagulatsioonilävega?

7. Leida kolloidosakese laeng ja põhjendada järeldust, kui sooli koaguleerimisel erinevate elektrolüütidega saadi järgmised koagulatsiooniläved:

$$\begin{aligned} L_{\text{KCl}} &= 60 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1} & L_{\text{MgSO}_4} &= 0,9 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}. \\ L_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} &= 57 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}. & L_{\text{AlCl}_3} &= 0,09 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}. \end{aligned}$$

8. Koaguleerimiseks oli 10 ml As_2S_3 soolile tarvis lisada 5 ml 1,5 N NaCl -lahust või 1 ml 0,002 N AlCl_3 -lahust või 2 ml 0,02 N BaCl_2 -lahust. Arvutada koagulatsiooniläved ja määrata nende põhjal kolloidosakeste laengu märk.

$$\begin{aligned} \text{Vastus: } L_{\text{NaCl}} &= 100, & L_{\text{AlCl}_3} &= 0,09 \text{ ja} \\ & & L_{\text{BaCl}_2} &= 1,67 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}. \end{aligned}$$

9. As_2S_3 hüdrosool valmistati arseenishappe lahuse küllastamisel gaasilise väävelvesinikuga. Anda mitselli valem. Kuidas reastuvad koagulatsiooniläved järgmiste elektrolüütide lisamisel: NaCl , AlCl_3 , Na_2SO_4 , BaCl_2 ja Na_2HPO_4 .

10. Koaguleerimiseks oli 10 ml $\text{Fe}(\text{OH})_3$ soolile tarvis lisada 0,95 ml 1,0 N KCl -lahust või 4,7 ml 0,015 N Na_2SO_4 -lahust või 1,9 ml 0,002 N Na_2HPO_4 -lahust. Arvutada koagulatsiooniläved ja nende põhjal määrata kolloidosakese laengu märk.

$$\begin{aligned} \text{Vastus: } L_{\text{KCl}} &= 91,3, & L_{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= 1,02 \text{ ja} \\ & & L_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} &= 0,17 \text{ mg-ekv} \cdot \text{l}^{-1}. \end{aligned}$$

11. Albumiini isoelektriline täpp on 4,8. Valk on asetatud puhverlahusesse, mille vesinikioonide kontsentratsioon on $3,8 \cdot 10^{-6}$. Milline on osakeste laengu märk?

12. Kaseiin asetseb puhverlahuses, mis on valmistatud 90 ml 0,12 N CH_3COONa -lahuse ja 10 ml 0,09 N CH_3COOH -lahuse segamisel. Millise elektroodi suunas liiguvad osakesed elektroforeesil, kui kaseiini isoelektriline täpp on 4,6 .

13. Hemoglobiin, mille isoelektriline täpp on 6,8, viidi puhverlahusesse, mis on valmistatud 25 ml 0,05 N NH_4OH -lahusest ja 75 ml 0,12 N NH_4Cl -lahusest. Millise elektroodi suunas liiguvad osakesed elektroforeesil?

14. Arvutada As_2S_3 sooli osakeste ζ -potentsiaal, kui 5 min. jooksul liiguvad osakesed 7,18 mm, elektrodidevaheline kaugus on 15 cm ja pinge 120 V. Keskkonna dielektriline konstant on 81 ja viskoossus 1 sentipuaas.

Vastus: 40,6 mV.

15. Elektri juhtivuse nõus elektrodidevaheline takistus temperatuuril 20°C on 0,1 N KCl -lahusega 13Ω , kolloidlahusega 300Ω ja külgedelikuga 550Ω . Arvutada ζ -potentsiaal, kui elektrodidevaheline kaugus on 21,5 cm, külgedeliku ja kolloidlahuse vaheliste piirpindade kaugus 11,5 cm ning 150 V pinge juures osakesed liikusid 20 min. jooksul 25 mm. Keskkonna dielektriline konstant ja viskoossus on samad mis ülesandes 14.

Vastus: 58,5 mV.

16. Elektri juhtivuse nõus elektrodidevaheline takistus temperatuuril 20°C on 0,1 N KCl -lahusega $12,85 \Omega$, kolloidlahusega $105,7 \Omega$ ja külgedelikuga $557,5 \Omega$. Arvutada ζ -potentsiaal, kui elektrodidevaheline kaugus on 28,5 cm, kolloidlahuse ja külgedeliku vaheliste piirpindade kaugus 16 cm ning 116 V pinge juures 42 minuti jooksul liiguvad osakesed 12 cm. Keskkonna dielektriline konstant ja viskoossus on samad mis ülesandes 14.

Vastus: 47,2 mV.

17. Arvutada osakeste poolt 10 min. jooksul läbitud tee pikkus elektroforeesil, kui $\zeta = 50$ mV ja elektrodidele, mis asetsevad teineteisest 30 cm kaugusel, on rakendatud pinge 180 V. Keskkonna dielektriline konstant ja viskoossus on samad mis ülesandes 14.

Vastus: 1,29 cm.

18. Arvutada osakeste ζ -potentsiaal metanoolis, kui osakeste liikumiskiirus on $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, välise elektrivälja gradient 3 V cm^{-1} , lahuse viskoossus $6,12 \cdot 10^{-3}$ puaasi ja dielektriline konstant 34. Vastus: 44,8 mV.

19. Arvutada plii sooli osakeste ζ -potentsiaal meta-
noolis, kui 10 min. jooksul lahuse nivoo nihkub 0,11 cm, elektrodidevaheline kaugus on 10 cm ning rakendatud pinge 30 V. Keskkonna viskoossus ja dielektriline konstant on samad mis ülesandes 18. Vastus: 12,4 mV.

20. Vesinikumullike liigub anoodi suunas kiirusega $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, kui välise elektrivälja gradient on $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Arvutada ζ -potentsiaal piirpinnal vesinik-lahus. Keskkonna viskoossus ja dielektriline konstant on samad mis ülesandes 14. Vastus: 117,5 mV.

21. Nulla sooli osakesed liiguvad elektroforeesil 1 tunni jooksul 0,25 cm juhul, kui rakendatud pinge on 5,8 V ja elektrodidevaheline kaugus 34,6 cm. Arvutada ζ -potentsiaal, kui keskkonna viskoossus ja dielektriline konstant on samad mis ülesandes 14. Vastus: 57,9 mV.

22. Läbi keraamilise membraani voolas voolutugevus 0,7 A 15 min. jooksul 180 ml vedelikku, mille erijuhtivus on $4,2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Arvutada ζ -potentsiaal, kui keskkonna dielektriline konstant ja viskoossus on samad mis ülesandes 14. Vastus: 16,8 mV.

23. Arvutada läbi poorse plaadi 1 tunni jooksul voalunud vedeliku hulk, kui ζ -potentsiaal on 50 mV, rakendatud voolutugevus 1,4 A ja vedeliku erijuhtivus $1,4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Keskkonna viskoossus on $8 \cdot 10^{-2}$ puaasi ning dielektriline konstant 80. Vastus: 1,59 l.

24. Kulla sooli, mis sisaldas 50 mg Au liitris, lahjendati 1000 korda ning uuriti ultramikroskoobiga. Osakeste arv vasteväljas, mille pindala $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ ja sügavus

$2 \cdot 10^{-3}$ cm, oli 65. Oletades, et osakesed on kerakujulised, arvutada keskmine raadius, kui $d_{Au} = 19,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: $2,67 \cdot 10^{-6}$ cm.

25. Lahus, mis sisaldab $1 \cdot 10^{-3}$ g Fe_2O_3 milliliitris, lahjendati 10000 korda ning uuriti ultramikroskoobiga. Vaateväljas, mille läbimõõt 0,04 mm ja sügavus 0,04 mm, oli 3 osakest. Oletades, et osakesed on kerakujulised, arvutada nende keskmine raadius, kui $d_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: $1,98 \cdot 10^{-4}$ cm.

26. As_2S_3 sooli, mis sisaldab 0,25 g As_2S_3 liitris, lahjendati 5000 korda ning uuriti ultramikroskoobiga, mille vaatevälja mõõtmed olid: pindala $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ ja sügavus $2 \cdot 10^{-4}$ cm. Vaateväljas oli keskmiselt 20 osakest. Oletades, et osakesed on kerakujulised, arvutada osakeste keskmine raadius, kui $d_{\text{As}_2\text{S}_3} = 2,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: $2,57 \cdot 10^{-6}$ cm.

27. Punase valguse (spektraaljoon A) lainepikkus on 0,76 μm , aga sinise valguse (spektraaljoon G) lainepikkus on 0,43 μm . Kummal juhul on valguse hajumine dispersses süsteemis suurem ja mitu korda?

Vastus: 9,7 korda.

28. Kahe mastiksi hüdrosooli nefelomeetrilisel võrdlemisel vastas osakestele, mille raadius on 100 nm, samba kõrgus 8,1 mm, uuritavale soolile vastas samba kõrgus 27 mm. Arvutada osakeste raadius uuritavas soolis.

Vastus: 66,7 nm.

29. Nefelomeetrilisel määramisel vastas Pb soolile, mille kontsentratsioon oli 0,70 g Pb liitris, samba kõrgus 12,8 cm. Uuritavale soolile vastas samba kõrgus 17,9 cm. Arvutada Pb kontsentratsioon uuritavas soolis.

Vastus: $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

30. Kumb emulsioonidest, kas bensool vees või tetra-kloorüsünik vees, hajutab rohkem valgust sama kontsentratsiooni ja osakese suuruse korral, kui $n_{\text{C}_6\text{H}_6}^{20} = 1,502$, $n_{\text{CCl}_4}^{20} = 1,463$ ja $n_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 1,333$.

31. Arvutada temperatuuril 20°C hõbeda osakeste keskmine nihe 10 sekundi jooksul ja difusioonikoefitsient, kui osakeste keskmine raadius on 50 nm ja keskkonna viskoossus 0,01 puuasi. Vastus: $9,25 \cdot 10^{-4}$ cm; $4,29 \cdot 10^{-8}$ cm^2s^{-1} .

32. Arvutada kolloidosakese raadius, kui keskmine nihe 1 min. jooksul on 10,65 μm ja keskkonna viskoossus temperatuuril 20°C on 0,0105 puuasi. Vastus: $2,16 \cdot 10^{-5}$ cm.

33. Arvutada värvli osakeste keskmine nihe 4 sekundi jooksul ja difusioonikoefitsient, kui osakeste raadius on 10 nm ja keskkonna viskoossus temperatuuril 27°C on 0,0085 puuasi. Vastus: $1,44 \cdot 10^{-3}$ cm; $2,6 \cdot 10^{-7}$ cm^2s^{-1} .

34. Osakeste, mille raadius on 27 nm, keskmine nihe oli 7 μm . Kui suur on keskmine nihe samast ainest osakes-
tel, mille raadius on 52 nm? Vastus: 5,04 m.

35. Osakeste keskmine nihe õhus on ~ 8 korda, vesinikus ~ 15 korda suurem kui vees. Arvutada õhu ja vesiniku viskoossus, kui vee viskoossus on 0,01 puuasi. Vastus: $1,56 \cdot 10^{-4}$ ja $4,44 \cdot 10^{-5}$ puuasi.

36. Osakestel, mille läbimõõt on 30 nm, on keskmine nihe 7 sekundi jooksul 8,1 μm , aga osakestel, mille läbimõõt on 111 nm, on keskmine nihe samas keskkonnas sama aja vältel 4,2 μm . Mitu korda erinevad difusioonikoefitsiendid? Vastus: 3,7 korda.

37. Osakeste arvu loendamisel seleeni hüdrosoolis temperatuuril 19°C , kõrgustel, mille vahe on 100 μm , saadi järgmised tulemused: alumisel 733 osakest, ülemisel 444 osakest. Arvutada osakeste läbimõõt, kui seleeni tihedus on $4,27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ja sooli tihedus $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Vastus: $1,07 \cdot 10^{-5}$ cm.

38. Elavhõbeda hüdrosoolis on osakeste keskmine läbimõõt 0,05 μm . Millisel kõrgusel nõu põhjast väheneb sooli kontsentratsioon kolm korda, kui temperatuur on 17°C , elav-

hõbeda tihedus on $13,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ja sooli tihedus $1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Vastus: $5,49\cdot 10^{-2} \text{ cm}$.

39. Kasutades hüpsomeetrilist seadust arvutada kõrgus, millel lämmastiku kontsentratsioon atmosfääris väheneb kaks korda.
Vastus: 5,73 km.

40. As_2S_3 soolis ($\eta = 1\cdot 10^{-3}$ puaasi) on osakeste raadius 20 nm. Arvutada difusioonikoefitsient temperatuuril 15°C .
Vastus: $1,07\cdot 10^{-6}$.

41. As_2S_3 hüdrosoolis on osakeste keskmine läbimõõt 8 nm. Millisel kõrgusel väheneb osakeste arv kaks korda, kui temperatuur on 27°C , As_2S_3 tihedus on $2,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ja sooli tihedus $1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Vastus: 60,7 cm.

42. Osakeste arvu loendamisel kulla hüdrosoolis, temperatuuril 20°C , kõrgustel, mille vahe 80 μm , saadi järgmised tulemused: alumisel 780 osakest, ülemisel 415 osakest. Arvutada osakeste raadius, kui kulla tihedus on $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ja sooli tihedus $1,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Vastus: $1,62\cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

43. Temperatuuril 27°C on 0,1 %-lise kautšukilahuse osmootne rõhk $4\cdot 10^{-3} \text{ atm}$. Arvutada molekulkaal.
Vastus: 6150.

44. As_2S_3 sool sisaldab 8,4 g As_2S_3 liitris. Osakeste ruumala on $1\cdot 10^3 \text{ nm}^3$. Arvutada osakeste kontsentratsioon soolis, osmootne rõhk 0°C juures ning kolloidosakese mass (süsinikühikutes), kui As_2S_3 tihedus on $2,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Vastus: $3\cdot 10^{18}$; $8,42\cdot 10^{-2} \text{ torri}$; $1,686\cdot 10^6$.

45. Temperatuuril 27°C lahustati 100 g vees 1 g valku. Arvutada osmootne rõhk, kui valgu molekulkaal on 15000 (s.ü.).
Vastus: $1,64\cdot 10^{-2} \text{ atm}$.

46. 0,5 liitris hüdrosoolis sisaldub 0,05 g Au. Temperatuuril 25°C on osmootne rõhk 10 mm H_2O sammast. Arvutada osakese mass (s.ü.) ja kolloidosakeses olevate Au aatomite arv.
Vastus: 2525; 13.

47. Temperatuuril 27°C on 2 %-lise valgulahuse ($d = 1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) osmootne rõhk 20 mm H₂O sammast. Arvutada osakese kaal (s.ü.). Vastus: 280000.

48. Hõbeda hüdrosoolis on osakesed kuubikujulised, serva pikkusega 15 nm. Arvutada eripind. Vastus: $4\cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

49. Väavli hüdrosoolis on osakeste läbimõõt 30 nm. Arvutada eripind. Vastus: $2\cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

50. Mitu korda on dispergeeritud plaatal, mille osakesed on kuubikujulised serva pikkusega 10 nm, eripind suurem kui osakestel, mille serva pikkus on 50 nm.

Vastus: 5 korda.

51. Elavhõbeda hüdrosoolis on osakeste diameeter 26 nm. Kui suur on 0,5 g elavhõbedast saadavate osakeste summaarne pindala, kui elavhõbeda tihedus on $13,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$?

Vastus: $8,46\cdot 10^3 \text{ cm}^2$.

52. Pindpinevuse määramisel Rehbinderi meetodil saadi järgmised tulemused:

	H ₂ O bidestill.	CH ₃ COOH kontsentratsioon mool·l ⁻¹			
		0,01	0,1	0,5	1,0
p (mm H ₂ O)	11,5	11,0	10,5	10,0	9,0

Arvutada lahuste pindpinevused, kui vee pindpinevus on $73,26 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vastus: 70,07; 66,9; 63,7; 57,3 $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

53. Pindpinevuse määramisel stalagmomeetriga saadi järgmised tulemused

	H ₂ O bidestill.	C ₄ H ₉ OH kontsentratsioon mool·l ⁻¹			
		0,001	0,01	0,1	0,4
tilkade arv	85	91	110	124	135

Arvutada lahuste pindpinevused, kui vee pindpinevus on sama mis ülesandes 52.

Vastus: 68,54; 56,7; 50,3; 46,2 $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

54. Pindpinevuse määramisel stalagmomeetriga saadi vee korral 48 tilka ja heksaani korral 126 tilka. Arvutada hek-
saani pindpinevus, kui vee pindpinevus on sama mis ülesan-
des 52 ja heksaani tihedus on $0,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Vastus: $18,42 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

55. Pindpinevuse määramisel Rehbinderi meetodil oli
vee korral õhumullikese vedelikku surumiseks vajalik rõhk
45 mm vee sammast, etüülalkoholi korral 13,5 mm vee sammast.
Arvutada etüülalkoholi pindpinevus, kui vee pindpinevus on
sama mis ülesandes 52.

Vastus: $21,78 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

56. Adsorptsioonikihi paksus on $7,08 \text{ \AA}$. Arvutada pinna
suurus, mille võtab enda alla üks molekul, kui adsorptiivi
molekulkaal on 74 ja tihedus $0,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Vastus: $2,14\cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$.

57. Amüülalkoholilahuses $\Gamma_{\infty} = 5,8\cdot 10^{-10} \text{ mool}\cdot\text{cm}^{-2}$.
Arvutada pindala, mille võtab enda alla üks molekul ja ad-
sorptsioonikihi paksus, kui amüülalkoholi tihedus on
 $0,83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Vastus: $2,86\cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, $6,16\cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

58. Aädikhape adsorptsioonil puusöel saadi järgmised
tulemused

Algkontsentratsioon $C_0 \text{ mool}\cdot\text{l}^{-1}$	0,588	0,963	1,40	2,599	4,535
Tasakaalukontsentratsioon $C \text{ mool}\cdot\text{l}^{-1}$	0,086	0,141	0,20	0,359	0,595

Määrata graafiliselt Freundlichi võrrandi konstandid.

59. Propioonhappe adsorptsioonil puusöel saadi järgmi-
sed tulemused.

Algkontsentratsioon $C_0 \text{ mool}\cdot\text{l}^{-1}$	0,030	0,120	0,46	0,66
Tasakaalukontsentratsioon $C \text{ mool}\cdot\text{l}^{-1}$	0,004	0,061	0,37	0,54

Määrata graafiliselt Freundlich'i võrrandi konstandid.

60. Butüülalkoholilahuste pindpinevuste määramisel saadi temperatuuril 20°C järgmised tulemused.

Lahuse kontsentratsioon mool.l ⁻¹	0,00625	0,0125	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Lahuse pindpinevus erg.cm ⁻²	65,2	63,2	60,0	56,6	51,7	46,5	40,2

Saadud andmetest määrata pindala, mille võtab enda alla üks molekul ja adsorptsioonikihi paksus.

Vastus: $3,65 \cdot 10^{-15}$ cm²; $4,16 \cdot 10^{-8}$ cm.

61. Võihappelahuste pindpinevuste määramisel saadi temperatuuril 20°C järgmised tulemused.

Lahuse kontsentratsioon mool.l ⁻¹	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Lahuse pindpinevus erg.cm ⁻²	70,5	65,3	61	57	55	42,1

Saadud andmetest määrata pindala, mille võtab enda alla üks molekul ja adsorptsioonikihi paksus.

Vastus: $8 \cdot 10^{-15}$ cm²; $1,84 \cdot 10^{-8}$ cm.

62. Butüülalkoholilahuses on $\Gamma_{\infty} = 7,4 \cdot 10^{-10}$ mool.cm⁻². Arvutada pindala, mille võtab enda alla üks molekul ja adsorptsioonikihi paksus, kui butüülalkoholi tihedus on $0,8098$ g.cm⁻³.

Vastus: $2,24 \cdot 10^{-15}$ cm²; $6,77 \cdot 10^{-8}$ cm.

63. Temperatuuril 0°C ja rõhul 150 torri adsorbeerub 1 g adsorbendil 20 ml vesinikku, temperatuuril 30°C adsorbeerub sama kogus vesinikku rõhul 237 torri. Arvutada adsorptsioonisoojus.

Vastus: 2500 cal.

64. Söe pinna määramisel isobutüülalkoholilahustega saadi temperatuuril 20°C järgmised tulemused.

Lahuse kontsentratsioon mool·l ⁻¹	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Lahuse pindpinevus erg·cm ⁻²	47,4	45,5	43,6	41,1	35,8	31,5	27,1
Lahuse pindpinevus parast 1 g söega tõõtlemist erg·cm ⁻²	58,1	47,9	46,5	43,6	38,2	32,4	27,8

Arvutada 1 g söe pind.

Vastus: 300 m².

65. Lämmastikoksiidi adsorptsioonil baariumfluoriidil saadi järgmised andmed.

-40°C		0°C	
p(torri)	Γ(cm ³)	p(torri)	Γ(cm ³)
26,6	3,17	56,3	1,81
35,9	3,70	83,9	2,40
50,6	4,40	131,0	3,01
64,5	5,09	182,0	3,73
94,9	6,14	234,0	4,24
120,0	6,70	331,0	5,30
142,0	7,35	405,0	5,86
232,0	8,48	444,0	6,16

Arvutada adsorptsioonisoojus.

Vastus: 5300 cal.

66. 1 %-lise želatiinilahuse ($d = 1,005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) väljavoolu aeg temperatuuril 20°C kapillaarsest viskosimeetrist on 29 sek. Sama ruumala vee väljavoolu aeg viskosimeetrist on 10 sek. Arvutada suhteline, eri- ja taandatud viskoosus, kui vee viskoosus on 0,0102 puasi.

67. Temperatuuril 20°C voolab vesi kapillaarsest viskosimeetrist välja 5 min. jooksul. Millise aja vältel voolab välja sama ruumala lahust, mille tihedus on $0,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ja viskoosus 1,4 sentipuaasi. Vee viskoosus sama mis ülesandes 66.

Vastus: 9,2 min.

68. Arvutada 2 %-lise valgulahuse ($d = 1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) väljavoolu aeg viskosimeetrist 20°C juures, kui tema taandatud viskoossus on 0,1, vee väljavoolu aeg 24,7 sek. ning vee viskoossus sama mis ülesandes 66.

69. Arvutada polüstürooli molekulkaal, kui tema 0,1 %-lise lahuse suhteline viskoossus on 1,52 ja konstant Staudingeri võrrandis on $1,3\cdot 10^{-4}$.
Vastus: 40000.

70. Puhta toluooli väljavoolu aeg viskosimeetrist temperatuuril 20°C on 1 min. 54 sek., 0,1 %-lisel naturaalkautšuki lahusel toluoolis aga 4 min. 48 sek. Arvutada kautšuki molekulkaal, kui konstant Staudingeri võrrandis on $3,0\cdot 10^{-4}$.

71. Polüstüroolilahused toluoolis andsid mõõtmistel kapillaarviskosimeetriga temperatuuril 25°C järgmised tulemused.

Lahuse kontsentratsioon g/100 ml	0,1	0,2	0,3	0,5
Väljavoolu aeg	3.22,2	3.45,1	4.02,2	4.13,5

Arvutada polüstürooli molekulkaal, kui puhta toluooli väljavoolu aeg on 2 min. 34,6 sek. ja $k = 1,1\cdot 10^{-4}$ ning $a = 0,73$.

72. Polümeerilahused bensoolis andsid mõõtmistel kapillaarviskosimeetriga temperatuuril 25°C järgmised tulemused.

Lahuse kontsentratsioon g/100 ml	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
Väljavoolu aeg	3.29,6	4.39,4	5.30,0	6.20,1	9.38,8

Arvutada polümeeri molekulkaal, kui puhta bensooli väljavoolu aeg on 3 min. 2,3 sek. ja $k = 1,06\cdot 10^{-4}$ ning $a = 0,74$.
Vastus: 199500.

73. Polüstüroolilahusel toluoolis on iseloomulik viskoossus 0,30. Arvutada polüstürooli molekulkaal, kui $K = 1,7\cdot 10^{-4}$ ja $a = 0,69$.
Vastus: 50000.

KIRJANDUS.

I. Õpikuid ja käsiraamatuid.

1. А.И. Бродский, Физическая химия, т. I и II, Госхимиздат, 1948.
2. Я.И. Герасимов и др. Курс физической химии, т. I и II, Госхимиздат, 1963-1965.
3. С. Глесстон, Введение в электрохимию, Изд. И.Л., 1951.
4. В.П. Древинг, Правило фаз, Изд. МГУ, 1964.
5. А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман, Физическая химия, Металлургиздат, 1962.
6. М.Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
7. В.И. Касаточкин и А.Г. Пасынокий, Физическая и коллоидная химия, Медгиз, 1960.
8. В.А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1955.
9. В.А. Кириллин, А.Е. Шейндлин, Термодинамика растворов, Госэнергоиздат, 1956.
10. Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, 1957.
11. В.В. Скорчелетти, Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, 1959.
12. Справочник химика, т. I-III, Госхимиздат, 1962-1964.
13. А. Шелудко, Коллоидная химия, Изд. И.Л., 1960.
14. R. Brdička, Grundlagen der physikalischen Chemie, Berlin 1958.
15. K. Haldma jt., Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum, ER Kirjastus, 1962.

16. V. Past, Füüsikalise keemia alused, I, TRÜ rōta-print, 1963.
17. С.С. Воицкий, Курс коллоидной химии, Изд. "Химия", 1964.

II. Ülesannete ja harjutuste kogumikud.

18. Т.Н. Андрианова и др., Сборник задач по технической термодинамике, Изд. "Энергия", 1964.
19. Г.И. Баталин, Сборник примеров и задач по физической химии, Изд. Киевского ун-та, 1960.
20. Э. Гуттенгейм и Дж. Пру, Физико-химические расчеты, Изд. И.Л., 1958.
21. М.Х. Каранетьянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, 1953.
22. Е.В. Киселева и др., Сборник примеров и задач по физической химии, Госхимиздат, 1960.
23. И.А. Маколкин и Б.А. Шмелев, Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии, Росвузиздат, 1963.
24. С. Плетенев и С. Скляренко, Сборник примеров и задач по физической химии, ОНТИ, 1936.
25. К.С. Пономарева, Сборник задач по физической химии, Metallurgizdat, 1959.
26. А.Г. Стромберг и др., Сборник примеров и задач по электрохимии, Изд. Томского ун-та, 1962.
27. К.-Н. Näser, Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, Leipzig 1963.

Füüsikaliskeemiliste suuruste tähistuste
ja mõõtühikute tabel.

Kasuta- tud tä- histus	Suuruse nimetus	Tavaline mõõtühik. Konstantide arvu- lised väärtused.
a	aktiivsus	
A	töö, paisumistöö	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
c	erisoojus	$\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$
c	(molaarne) kontsentratsioon	$\text{mool} \cdot \text{l}^{-1}$
C	moolsoojus (molaarne soojus- mahtuvus)	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$
d	tihedus	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
D	difusioonikoefitsient	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
e	elementaarlaeng	$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{AEÜ}$
\bar{e}	elektroni tähis	
exp	eksponentsiaalfunktsioon	
E	energia, aktiveerimisenergia	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
E	galvaanielemendi elektro- motoorne jõud	V
E	keemiline ekvivalent	
f	fugatiivsus	atm
F	vaba energia (isokooriline potentsiaal)	
ΔF	protsessi vaba energia = poorduva protsessi töö (v, T = const)	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
F	Faraday konstant	$F = 96500 \text{ kul} \cdot \text{g-ekv}^{-1}$
G	pindaktiivsus	
h	kõrgus	
h	Plancki konstant	$h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$
H	entalpia	
ΔH	protsessi entalpia = iso- baariline soojusefekt (tekkesoojus)	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
ΔH_a	aurustumissoojus	
ΔH_s	sulamissoojus	

i	van't Hoffi koefitsient	
i	voolutihedus	$A \cdot \text{cm}^{-2}$
i_d	piiriline difusioonivool	
i	molekuli võnkliikumise vabadusastmete arv	
I	voolutugevus	A
I	ioonjõud	
k	reaktsiooni kiiruse konstant	
k	Henry koefitsient	
k_B	Boltzmanni konstant	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{deg}^{-1}$
K	reaktsiooni tasakaalu-konstant	
K_P K_C	partsiaalrõhkude, kontsent-ratsioonide kaudu väljen-datud reaktsiooni tasakaa-lukonstant	
K	dissotsiatsioonikonstant	
K	jaotuskonstant	
K_m	kompleksühendi ebastabiilsu-se konstant	
K_k K_e	krüoskoopiline ja ebullios-koopiline konstant	
K_1	lahustuvuskorrutis	
K_v	vee ionkorrutis	$K_v = 1,27 \cdot 10^{-14} (25^\circ\text{C})$
K_v	aktiivsus- (fugatiivsus-) koefitsientide avaldis	
l	lahustuvus	$\text{mool} \cdot \text{l}^{-1}$
m	lahustunud aine molaalsus, molaalne kontsentratsioon	
m	mass	g
M	molekulkaal	
M	molaarsus	
n	normaalne kontsentratsioon	
n	moolide arv	
Δn	gaaside moolide arvu muutus reaktsioonis	
n	reaktsiooni elementaaraktist osavõtivate elektronide arv	

n	molekuli pöördlikumise vabadusastmete arv	
n	reaktsiooni järk	
N	molekulide arv	
N	normaalsus	
N_1	moolosa	
N_A	Avogadro arv	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$
p	rõhk	atm
p_1	partsiaalrõhk	atm
pH	$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$	
Q	soojushulk, soojusefekt	cal
Q_e	elektrihulk	kul
R	oomiline takistus	
R	universaalne gaasikonstant	$R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$
s	pindala	cm^2
S	entroopia	$\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1}$
Z	vaba entalpia (isobaariline potentsiaal)	
ΔZ	protsessi vaba entalpia = poorduva protsessi töö (p, T = const)	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
t	aeg	s
t	temperatuur	$^{\circ}\text{C}$
t	ülekandearv	
t_p	poolestusaeg	
T	temperatuur = t + 273,16	$^{\circ}\text{K}$
ΔT_e	keemistemperatuuri tõus	
ΔT_k	külmumistemperatuuri langus	
u	kiirus, ionide liikumiskiirus	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
U	siseenergia	
ΔU	protsessi siseenergia = isokoeriline soojusefekt (tekkesoojus)	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$

U_1	elektrolüüdi lagunemispinge	V
v	reaktsiooni kiirus	$\text{mool} \cdot \text{s}^{-1}$
v	(eri)ruumala	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V	moolruumala	$\text{dm}^3 \cdot \text{mool}^{-1}$
α	dissotsiatsiooniate, assotsiatsiooniate	
β	Bunseni absorptsioonikoefitsient	
β	hüdrolüüsi aste	
σ	aktiivsus- (fugatiivsus-)koefitsient	
Γ	pindliig	
δ	(difusioonilise) kihi paksus	
δ	reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsient	
ε	dielektriline konstant	
ζ	elektrokineetiline potentsiaal	V
η	viskoossus	
η	ülepinge	V
η	kasutegur	
α	erijuhtivus	$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
λ	aurustumissoojus	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
λ	lainepikkus	
λ	iooni liikuvus, ekvivalentjuhtivus	$\text{S} \cdot \text{cm}^2$
v	molekuli omavõnkesagedus	
v	stöhhiomeetriline koefitsient	
v	molekuli dissotsieerumisel tekkinud ionide arv	

π	taandatud rõhk	
Π	osmootne rõhk	atm
σ	pindpinevus	erg·cm ⁻²
τ	taandatud temperatuur	
τ_t	tilga eluiga	s
φ	elektroodipotentsiaal	V
φ_d	difusioonipotentsiaal	V
φ_l	lagunemispotentsiaal	
φ_p	poollainepotentsiaal	
φ	lahjendus	l·mool ⁻¹
φ	taandatud ruumala	

Ülemised indeksid tähistavad:

- o - puhta või standardolekus oleva aine omadust,
- * - aine omadust lõpmatul lahjendusel või lõpmata väikesel rõhul,
- * - aktiivset vahekompleksi,
- g, v, t - gaasilises, vedelas või tahkes agregaatolekus oleva aine omadust.

Alumised indeksid tähistavad:

- o - normaaltingimust, algtingimust,
- i - mingit komponenti (binaarse lahuse korral $i = 1$ lahustil ja $i = 2$ lahustunud ainel),
- kr - kriitilist olekut,
- t - tasakaaluolekut.

I. GAASIDE SEADUSED JA OLEKUVÕRRANDID	3
1. Ideaalsed gaasid	4
2. Reaalsed gaasid	11
II. TERMODÜNAAMIKA ALUSED	15
1. Termodünaamika I seadus	17
2. Töö, soojus ja energia ideaalse gaasi protsesside korral	19
3. Carnot' ringprotsess	22
4. Entroopia	24
5. Termodünaamilised potentsiaalid	28
6. Clausiuse-Clapeyroni võrrand	30
III. LAHUSED	35
1. Mitmekomponendiliste süsteemide koostise ja omaduste väljendamine	38
2. Ideaalsed lahused	41
3. Lahjendatud lahused. Raoult'i ja Henry seadused	45
4. Lahjendatud lahuste osmootne rõhk, külmu- mis- ja keemistemperatuur	47
5. Jaotusseadus lahjendatud lahustes	51
6. Fugatiivsus	53
7. Reaalsed lahused. Aktiivsus	57
IV. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE TERMODÜNAAMIKA	61
1. Reaktsioonide soojusefektid. Hessi seadus .	63
2. Reaktsiooni soojusefekti temperatuurist sõltuvus	66
3. Keemiline tasakaal	69
4. Reaktsiooni tasakaalukonstant erinevatel temperatuuridel	73

5. Tasakaalukonstant ja reaktsiooni vaba energia (entalpia)	76
V. FAASIDE TASAKAALU DIAGRAMMID	80
VI. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE KINEETIKA	85
1. Reaktsiooni kiirus ja kiirusekonstant ...	88
2. Reaktsiooni järgu määramine	92
3. Reaktsiooni kiiruse temperatuurist sõltuvus. Aktiveerimisenergia	94
VII. ELEKTROLÜÜDID	97
1. Elektrolüütide elektrijuhtivus	101
2. Ioonide ülekandearvud	105
3. Elektrolüütide aktiivsused	108
4. Lahustuvuskorrutis	110
5. Elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid	112
VIII. ELEKTROKEEMILISED PROTSESSID	117
1. Galvaanielemendi termodünaamika	121
2. Elektromotoorsed jõud ja elektrodipotentiaalid	124
3. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotentsiaal	129
4. Potentsiomeetriliste mõõtmiste rakendusi	131
5. Elektrolüüs ja polarisatsioon	136
IX. KOLLOIDKEEMIA ;	142
Kirjandus	163
Füüsikaliskeemiliste suuruste tähistuste ja mõõtühikute tabel	165

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул.Дликооли, 18

В.Паст, А.Кооритс

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

На эстонском языке

Vastutav toimetaja J. Raudsepp
Korrektor E. Vöhandu

=====

TEÜ rotaprint 1967. Trükipoognaid 10,75. Ting-
trükipoognaid 9,78. Arvestuspoognaid 8,22. Trü-
kiarv 350. Paber 30x42. 1/4. Paljundamisele an-
tud 5. I. 1967. MB 00519. Tell. nr. 7.

Hind 23 kop.

Hind 23 . kop.

A

28325

374256

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00374256 8