



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

V. PAST, A. KOORITS

FÜÜSIKALISKEEMILISED ARVUTUSED

TARTU 1974

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

V. PAST, A. KOORITS

FÜÜSIKALISKEEMILISED ARVUTUSED

Kolmas, täiendatud trükk

TARTU 1974

Kujundanud M.Männik

"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 620 ülesannet, millest 107 tüüpilisemat on esitatud lahendatud kujul arvutusnäidetena. Kogumiku kolloidkeemia peatüki koostas A.Koorits, teised raamatu osad kirjutas V.Past.

Kinnitatud Füüsika-Keemiateaduskonna
nõukogus 15. juunil 1973.

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:

$$p = \sum p_1 \quad (I,3)$$

ja

$$v = \sum v_1 \quad (I,4)$$

Gaaside kineetiline teooria annab ideaalse gaasi jaoks avaldise

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

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

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

ja viimasest

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

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 soojusmahtuvuste 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

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

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

b) Berthelot' võrrand

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

c) Beattie'-Bridgmani 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 kokkusurumistegur, mis leitakse katseandmetest. z lihtsustatud määramine tugineb vastavate olekute printsiibi rakendamisele /16/. Võrrandites (I,8) ja (I,11) tähistab V moolruumala.

1. IDEAALSED GAASID

Näited

1. Mitu dm^3 etüüni võib temperatuuril 17°C ja rõhul 720 torri saada 1,6 kilogrammist puhtast kaltsiumkarbiidist?

L a h e n d u s

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

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

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.

L a h e n d u s

Ideaalse gaasi olekuvõrrandist leiame aine molekulmassi

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

Seega aine molekuli tõeline valem on $C_6H_{12}O_2$ e. $C_5H_{11}COOH$ (kaproonhape).

3. Arvutada hapniku moolruumala rõhul 23 baari ja temperatuuril $280^\circ C$. Ülesande lahendamisel kasutada rahvusvahelist mõõtühikute süsteemi.

L a h e n d u s

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

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

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

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

L a h e n d u s

Avaldame ideaalse gaasi olekuvõrrandist rõhu ja gaasi tiheduse sõltuvuse

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

Seega $T = \text{const}$ korral

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{M_{CO_2}}{M_{CO}},$$

millest $p_{CO} = 1,57 \text{ atm}$.

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

L a h e n d u s

Aurude tihedusest leiame näilise molekulmassi

$$M^0 = 4 \cdot 32 = 128.$$

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

$$M = M^0 [(1 - \alpha) + \nu \alpha]$$

Antud ülesande tingimuste kohaselt viimase võrrandi põhjal

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

6. 5 cm^3 lämmastikku rõhul 2 atm, 2 cm^3 hapnikku rõhul 2,5 atm ja 3 cm^3 süsihappegaasi rõhul 5 atm segatakse omavahel. Arvutada üldine rõhk ja osarõhud, kui segu ruumala on 15 cm^3 .

L a h e n d u s

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 $p_{N_2} = 2/3$, $p_{O_2} = 1/3$, $p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$.

7. Arvutada hapniku molekulide ruutkeskmise kiirus temperatuuril 20°C .

L a h e n d u s

Gaaside molekulaarkineetilise teooria põhivõrrandist

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

8. Aparatuuri praost difundeerub ühe tunni jooksul välja 1 dm^3 hapnikku. Millise aja jooksul difundeerub samast praost 1 dm^3 heeliumi, kui gaasi temperatuur ja rõhkude vahe on sama.

L a h e n d u s

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

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

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

L a h e n d u s

Ideaalse gaasi molaarset soojusmahtuvust väljendab võrrand

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

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

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

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

Einsteini funktsiooni väärtused antud "taandatud" temperatuuri $T/\beta V$ korral on antud sellekohastes tabelites (vt. /6/ /10/).

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

Otsitav soojusmahtuvus

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

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

Ülesanded

1. Gaas täidab rõhul 570 torri ja temperatuuril 87°C ruumala 120 cm³.
Vii gaasi ruumala normaaltingimustele.

Vastus: 68 cm³.

2. Määrata lämmastiku hulk, 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 cm³. Arvutada gaasi molekulmass, 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 dm³.

6. Gaseetris on vesiniku ja lämmastiku segu temperatuuril 30°C. Segus on 0,95 mooli lämmastikku, kusjuures vesiniku partsiaalrõhk segus on 0,5 atm. Leida üldrõhk gaseetris, kui gaaside segu ruumala on 8 dm³.

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. Benseeni küllastatud auru rõhk on temperatuuril 20°C 74,4 torri. Leida benseeni aurude kaaluline hulk ruumis, mille maht on 200 m³.

Vastus: 63,81 kg.

9. 40-liitriise 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. Järve põhjas oleva gaasimullikese diameeter on 1 cm temperatuuril 5°C ja rõhul 3 atm. Arvutada selle gaasimullikese diameeter tõusmisel veepinnale, kus temperatuur on 25°C ja rõhk 1 atm.

Vastus: 1,48 cm.

11. 5 g heeliumi ja argooni segu ruumala on 10 dm^3 temperatuuril 25°C ja rõhul 1 atm. Määrata segu koostis kaaluprotsentides.

Vastus: 73,4% He.

12. Arvutage veeauruga küllastatud õhu tihedus temperatuuril 25°C . Vee aururõhk on 23,7 torri. Kuiva ja süsihappegaasivaba õhu koostis on (ruumalaprotsentides) 78,1% N_2 , 21,0% O_2 ja 0,9% Ar.

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

13. Tabelis on antud mingi gaasi tihedus d erinevatel rõhkudel p ja temperatuuril 300°K .

$p, \text{ atm}$	0,400	0,800	1,000
$d, \text{ g/dm}^3$	1,512	3,088	3,900

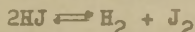
Arvutada gaasi molekulmass valemist $M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \frac{d}{p}$.

Vastus: 91,09.

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

Vastus: argoon.

15. 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.

16. SO_3 dissotsieerub osaliselt SO_2 -ks ja O_2 -ks. Ühe liitri tasakaalusegu mass on temperatuuril 627°C ja rõhul 1 atm 0,94 g. Arvutada iga segus oleva gaasi osarõhk.

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

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

Vastus: 78, C_6H_6 .

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

Vastus: 76,4 g.

19. Gaasihoidlas on maksimaalne temperatuur suvel $+42^\circ\text{C}$ ja minimaalne talvel -30°C . Leida, kui palju metaani mahub talvel kaaluliselt rohkem gaasihoidlasse mahuga 2000 m^3 , kui rõhk on kogu aeg 780 torri.

Vastus: 376 kg.

20. 8-liitrisest hapnikuballoonist voolas hapnik rõhult 120 atm reservuaari, mis oli täidetud õhuga rõhul 740 torri ja temperatuuril 25°C . Reservuaari maht oli 75 m^3 . Arvutada üldine rõhk reservuaaris ja lämmastiku ning hapniku osaruumalad.

Vastus: $p = 0,987 \text{ atm}$,
58,5 ja 16,5
kuupmeetrit.

21. $2,325 \text{ g N}_2\text{O}_4$ ruumala temperatuuril $22,9^\circ\text{C}$ ja rõhul 441 torri on 1296 cm^3 . Leida dissotsiatsioonaste.

Vastus: 0,227.

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

Vastus: 1845, 310 m/s.

23. Millisel temperatuuril on vesiniku molekulide ruutkeskmise kiirus $2 \cdot 10^5$ cm/s.

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

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

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

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

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

26. Arvutada broomi molekuli keskmine pörgete arv, üldine pörgete arv ja löökide arv 1 cm^2 anuma seinale 1 s jooksul rõhul 100 atm , temperatuuril 50°C ja ruumalal 500 cm^3 . 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.

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

$\beta v = 2224$.

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

28. Leida süsihappegaasi erisoojusmahtuvus C_p temperatuuril 800°C . Aatomite võnkliikumise energia arvutamisel kasutada kvantteooria võrrandit. Milline on soojusmahtuvu-

se 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 kõdunud). Seetõttu

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

Tabelist $\beta v_1 = 960$, $\beta v_2 = 1830$, $\beta v_3 = 3380$.

Vastus: $C_p = 0,30 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$.

2. REAALSED GAASID

Näited

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

L a h e n d u s

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.

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

L a h e n d u s

Gaasi olekuvõrrandit võib väljendada kujul

$$pV = zRT,$$

kus z on gaasi kokkusurumistegur. z allub vastavate olekute printsiibile, $z = f(p)$ graafikud on esitatud joonisel 1.

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

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

Ülesanded

29. $2,83 \text{ m}^3$ 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.

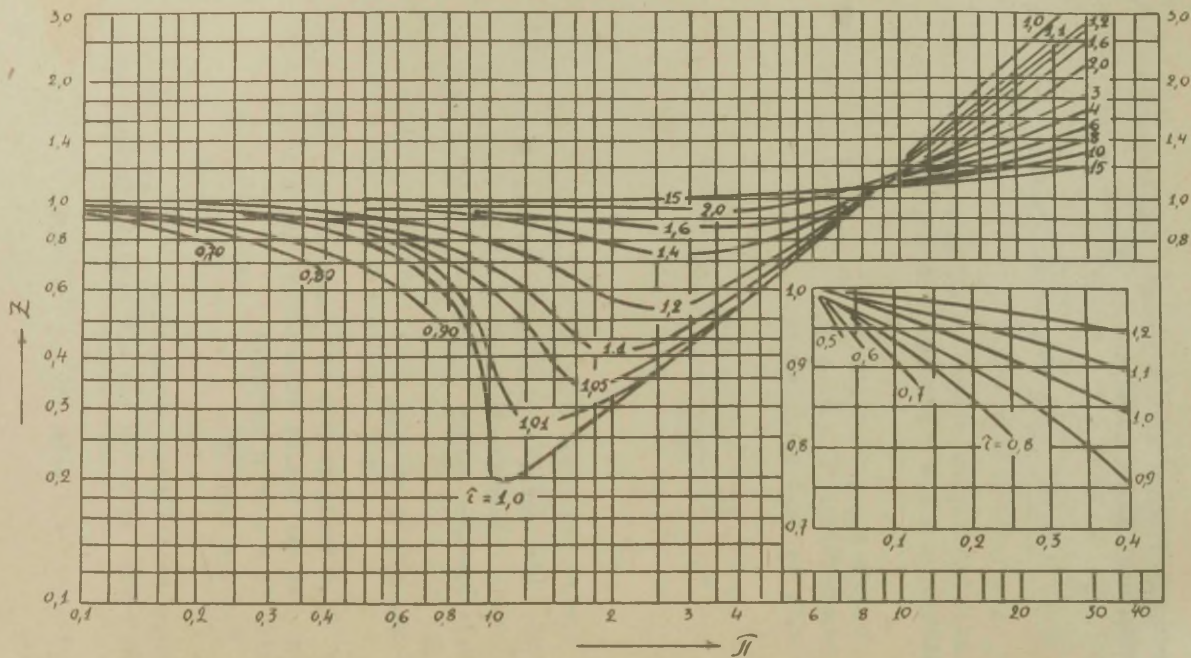
Vastus: 10,87 atm.

30. 1 g SO_2 ruumala on 156 cm^3 temperatuuril 100°C . Arvutada rõhk van der Waalsi võrrandist, kui $a = 6,77 \cdot 10^6$ atm $\cdot \text{cm}^6/\text{mool}^2$ ja $b = 56,8 \text{ cm}^3/\text{mool}$.

Vastus: 3,06 atm.

31. 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.

32. 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: $81,0\text{ atm}$.

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

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

34. 2 mooli nitrobenseeni aurude ruumala on 10 dm^3 temperatuuril 25°C . Arvutada rõhk van der Waalsi võrrandist ($a = 25,43\text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ja $b = 0,1453\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Vastus: $4,02\text{ atm}$.

35. CO_2 kokkusurumistegur $z = pV/nRT$ on tingimustel 0°C ja 100 atm võrdne $0,2007$. Arvutage $0,1$ mooli gaasi ruumala nendes tingimustes: a) ideaalse gaasi olekuvõrrandist ja b) kokkusurumisteguri abil.

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

36. Lämmastiku ruumala ja kokkusurumistegur on vastavalt 1 dm^3 ja $1,95$ (tingimustes -50°C ja 800 atm). Arvutada gaasi ruumala 100°C ja 200 atm juures, kui kokkusurumistegur on sel juhul $1,10$.

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

37. Leida 10 kg kloori ruumala rõhu all $8,5\text{ atm}$ ja temperatuuril 32°C : a) van der Waalsi võrrandi abil ja b) kokkusurumistegurit 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 .

38°. 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: $35,59 \text{ atm}$.

39°. Sidudes Daltoni partsiaalrõhkude seaduse van der Waalsi võrrandiga, arvutada $0,25 \text{ mooli}$ lämmastiku ja $0,75 \text{ mooli}$ vesiniku segu rõhk, kui gaaside segu ruumala on $0,082 \text{ dm}^3$ ja temperatuur on 50°C .

Vastus: 394 atm .

40°. Näidata, et mõõdukatel ja madalatel rõhkudel võib van der Waalsi võrrandi kirjutada kujul

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

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

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

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

II peatükk

TERMODÜNAAMIKA ALUSED

Termodünaamika I seadus esitatakse matemaatiliselt võrrandiga

$$\partial U = \partial Q - \partial W \quad (\text{II,1})$$

Süsteemi töö välisjõudude vastu seisneb tavaliselt paisumistöös:

$$\partial W = p dV. \quad (\text{II,2})$$

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

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

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

Ideaalse gaasi korral avaldub võrrand (II,1) kujul

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

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:

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

või entroopia diferentsiaalavaldis:

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

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, G jt. Termodünaamiliste potentsiaalide kasutamisel arvutusteks lähtutakse diferentsiaalavaldistest:

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

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

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

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

Termodünaamilised arvutused on kõige lihtsamad puhas-
test ainetest koosnevate süsteemide korral, kus ei ole
tarvis arvesse võtta süsteemi keemilist koostist termodü-
naamilise parameetrina. Individuaalsete ainete termodünaa-
miliste protsesside arvutamisele ongi pühendatud käesolev
peatükk. Homogeensete süsteemide kõrval käsitletakse ka
mitmesuguseid faasilise muundumise protsesse heterogeense-
tes ühekomponendilistes süsteemides. Kahe faasi tasakaalu
iseloomustamiseks nendes süsteemides tuletatakse termodü-
naamika I ja II seadusest ja tasakaalutingimustest üldine
Clausius-Clapeyroni võrrand

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

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

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

mida saab otseselt integreerida. Orienteeruvateks arvutusteks võib kasutada poolempiirilisi võrrandeid

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

või

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

1. TERMODÜNAAMIKA I SEADUS

Näited

1. Leida siseenergia muutus 20 g

etanooli aurustumisel keemistempera-
tuuril. Etanooli aurustumissoojus on

205 cal/g ja auru eriruumala on 607 cm³/g.

L a h e n d u s

Termodünaamika I seaduse järgi on etanooli isobaarilise aurustumise siseenergia võrdne

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

$$= 3806 \text{ cal.}$$

Seejuures võib vedela etanooli ruumala jätta arvestamata.

2. Alumiiniumi erisoojust väljendab võrrand

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

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

L a h e n d u s

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

Soojendamissoojuse arvutame

$$Q_1 = \int_{298}^{932} (0,1830 + 1,096 \cdot 10^{-4} T) dT =$$

$$= (0,1830 T + 0,548 \cdot 10^{-4} T^2) \Big|_{298}^{932} = 158,7 \text{ cal.}$$

Üldine soojuse kulu 500 g metalli sulatamiseks on

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

Ülesanded

1. 850 -liitrise mahuga vesitermostaadi temperatuuri hoitakse konstantsena 25°C juures, juhtides 22 -oomilise takistusega küttekehast läbi voolu $3,1 \text{ A}$. 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 kalorimeetrise paigutatud küttekeha juhiti voolu 12 minuti vältel, seejuures tõusis kalorimeetri temperatuur 18° . Pingelangus küttekehal oli 43 V , voolutugevus 6 A . Varem oli määratud kalorimeetri "vesiväärtus" (vt. /15/). Selgus, et $w =$

= 3120 J/deg. Arvutada õli erisoojus.

Vastus: 2,4 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 J/g.

5. Kui suur on vee siseenergia ja entalpia erinevus kolmikpunktis, milles $t = 0,01^\circ\text{C}$, $p = 0,00623$ atm, vee eriruumala $v = 1,0002$ cm³/g?

Vastus: $2,63 \cdot 10^{-3}$ 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 NH₃ isotermiliseks kokkusurumiseks rõhkude vahemikus 150 - 300 atm.

Vastus: 1085 J.

7. Kui palju eraldub soojust 112 m³ gaasi jahutamisel temperatuuride vahemikus 400°-200°C, kui gaas on järgmise koostisega: 50% H₂, 16% N₂, 4% CO ja 30% CO₂ ja algrõhk on 1 atm.

Vastus: 2030 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

Näited

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

L a h e n d u s

Arvutame gaasi temperatuuri pärast paisumist

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

Ideaalse gaasi isobaarilise paisumisprotsessi töö leitakse seosest

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

Gaasi poolt paisumisel saadud soojushulk arvutatakse soojusmahtuvuse ja temperatuuride vahe korrutisest

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

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 temperatuur protsessi lõppemisel ja protsessi läbiviimiseks kulutatud töö.

L a h e n d u s

Süsteemi lõpptemperatuuri leiame adiabaadi võrrandist

$$T_3 = T_2 \left(\frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 293 \cdot 6^{-\frac{0,4}{1,4}} = 176^\circ\text{K.}$$

Isotermiliseks protsessiks vajalik töö

$$w_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = -2 \cdot 293 \cdot \ln 6 = -1050 \text{ cal.}$$

Adiabaatilisel paisumisel saadud töö

$$w_2 = C_v (T_2 - T_1) = 5 (293 - 176) = 585 \text{ cal.}$$

Protsessi läbiviimiseks kulutatud töö

$$w = w_1 - w_2 = -465 \text{ cal.}$$

Ülesanded

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

Vastus: - 1,69 kJ.

11. 50 g hapnikku paisub isotermiliselt ruumalani 100 dm^3 . Algrõhk on 1 atm ja temperatuur 15°C . Leida töö.
Vastus: 11,0 kJ.

12. Leida 10 g veeauru paisumistöö 200°C juures rõhult 5 atm rõhuni 1 atm.
Vastus: 3,5 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 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 kcal.

15. 5 m^3 veeauru soojendatakse konstantse ruumala juures kuni temperatuurini 200°C ($C_v = 6,6 \text{ cal/mool}\cdot\text{deg}$). Algolekus on veeauru rõhk 0,3 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 atm.

17. 5 g lämmastikku algtemperatuuril 0°C ja rõhul 2 atm paisub adiabaatilisel rõhuni 0,2 atm. Leida tempe-

ratuur 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 adiabaatilist 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 järgmiste protsesside korral:

- a) gaasi isotermilisel paisumisel ruumalani 200 dm^3 ,
- b) gaasi rõhu isohoorilisel tõstmisel 1,5 atmosfäärini,
- c) gaasi isobaarilisel paisumisel kahekordse ruumalani.

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

3. RINGPROTSESSID

Näited

5. 1 mool vesinikku ideaalse gaasina teostab pöörduva Carnot' ringprotsessi. Algtemperatuuril 75°C paisub gaas isotermiliselt kahekordse ruumalani ja seejärel adiabaatilisel veel kahekordse ruumalani. Gaasi kokkusurumi-

sel algul isotermiliselt ja seejärel adiabaatiliselt saavutatakse esialgne olek. Leida ringprotsessi töö ja kasutegur.

L a h e n d u s

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

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

Isotermiliste osaprotsesside tööd avalduvad

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

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

Rakendades adiabaadi võrrandit leiame T_2 ja V' :

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

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

Asendades saame

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

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

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

Ringprotsessi kasuteguri võime leida kahel viisil:

$$\eta = \frac{w}{Q_1} = \frac{w}{w_{1-2}}$$

ja

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

mis annavad η väärtuseks 24,2%.

Ülesanded

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 83,7 kJ. 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. 1 mool hapnikku teostab pöörduva Carnot' ringprotsessi. Algtemperatuuril 100°C paisub gaas isotermiliselt kahekordse ruumalani, siis adiabaatilisel kolmekordse

ruumalani, võrreldes esialgsega. Seejärel surutakse gaasi kokku isothermiliselt ja siis adiabaatiliselt, nii et protsessi lõpuks ta saavutab algoleku. Leida gaasi poolt sooritatud töö ja protsessi kasutegur.

Vastus: $\eta = 15\%$.

25. Ideaalne üheaatomiline gaas läbib pöörduva ringprotsessi vältel olekud 1, 2 ja 3, kusjuures osaprotsess 1 ... 2 on isobaariline paisumine temperatuuriintervallis 298-596°K, 2 ... 3 isothermiline kokkusurumine 1 atm-lt 2 atm-ni ja 3 ... 1 isokooriline p ja T vähenemine. Arvutada q, w, ΔU ja ΔH kogu ringprotsessi ja selle osade jaoks.

4. ENTROOPIA

Näited

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.

L a h e n d u s

Gaasi entroopia muutuse arvutamiseks soojendamisel kasutame üldist seost

$$S = n_{T_1} \int^{T_2} C \frac{dT}{T}$$

1. Lämmastiku isobaarilisel soojendamisel

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

2. Lämmastiku isokoorilisel soojendamisel

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

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.

L a h e n d u s

Argooni kui ideaalse gaasi entroopia muutuse leiame võrrandist

$$\begin{aligned} \Delta S &= n C_v \ln \frac{p_2}{p_1} + n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \frac{2 \cdot 2}{0,082 \cdot 373} \left(3 \ln \frac{12}{2} + 5 \ln \frac{8}{2} \right) = 1,61 \frac{\text{cal}}{\text{deg}} . \end{aligned}$$

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.

L a h e n d u s

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

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

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

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

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

Ülesanded

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 $p = 10 \text{ atm}$.

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 $p = 3 \text{ atm}$.

Vastus: -0,62 cal/mool · deg.

29. Leida entroopia muutus 1 mooli N_2 üleminekul standardolekust olekusse, milles $t = 200^\circ\text{C}$ ja $V = 50 \text{ dm}^3$. 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. 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.

33. 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.

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

Vastus: 0,847 cal/deg.

35. Mõnesuguse gaasi omadusi kirjeldavad võrrandid:

$$C_V = a + bT + cT^2 \quad \text{ja}$$

$$p(V - B) = RT.$$

Tuletage avaldis entroopia muutuse arvutamiseks 1 mooli gaasi üleminekul olekust I (T_1, V_1) olekusse II (T_2, V_2).

36. Anda avaldised entroopia muutuse arvutamiseks 1 mooli ideaalse gaasi paisumisprotsessides ruumalalt V_1 ruumalani V_2 , kui paisumine on a) pöörduv ja isotermiline, b) pöörduv ja adiabaatiline, c) vaba paisumine tühjusesse.

37. Uraani soojusmahtuvus temperatuuril 20°K on 0,727 cal/mol · deg. Kasutades Debye võrrandit $C_V = aT^3$, arvutada uraani absoluutne entroopia 20°K juures.

Vastus: 0,242 cal/mol · 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 soojusmahtuvus on määratud võrrandiga

$$C_{Pb} = 5,72 + 2,08 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{cal/g-aatom} \cdot \text{deg}).$$

Vastus: 20,14 cal/deg.

40. Leida entroopia muutus 160 g tahke broomi muundamisel auruks. Broomi sulamissoojus tahkumistemperatuuril (-5,7°C) on 16,19 cal/g, aurustumissoojus keemistempera-

tuuril (59°C) on $43,69 \text{ cal/g}$. Vedela broomi keskmine erisoojus on $0,107 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$.

Vastus: $34,5 \text{ cal/deg}$.

41. Kui palju muutub entroopia 10 g benseeni aurude üleviimisel keemistemperatuurilt (80°C) ja rõhult $0,1 \text{ atm}$ vedelaks benseeniks temperatuuril 20°C ja rõhul 1 atm . Benseeni aurustumissoojus on 7380 cal/mool ja vedela benseeni keskmine erisoojus $0,43 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$.

Vastus: $-4,07 \text{ cal/deg}$.

42. Jää entroopia 0°C juures on $9,38 \text{ cal/mool} \cdot \text{deg}$. Leida veeauru entroopia keemistemperatuuril ja rõhul 1 atm . Jää sulamissoojus on $79,4 \text{ cal/g}$ ja vee aurustumissoojus on 539 cal/g .

Vastus: $46,3 \text{ cal/mool} \cdot \text{deg}$.

43. Veeauru entroopia temperatuuril 200°C ja rõhul 10 atm on $43,8 \text{ cal/mool} \cdot \text{deg}$. Leida vee entroopia keemistemperatuuril ja rõhul 1 atm . Veeauru keskmine erisoojus (C_p) antud temperatuuride vahemikus on $0,48 \text{ cal/g} \cdot \text{deg}$.

Vastus: $20,3 \text{ cal/mool} \cdot \text{deg}$.

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: $0,11 \text{ cal/deg}$.

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.

$$\text{Vastus: } \Delta S_{263} = -4,94; \Delta S_{273} = -5,27 \text{ cal/deg.}$$

5. TERMODÜNAAMILISED POTENTSIAALID

Näited

9. Temperatuuril -5°C on tahke benseeni aururõhk 17,1 torri, vedela allajahutatud benseeni aururõhk on aga 19,8 torri. Arvutada vaba energia muutus allajahutatud benseeni tahkumisel ülaltoodud temperatuuril. Benseeni aurusid lugeda ideaalseks gaasiks.

L a h e n d u s

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

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

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

$$\Delta G_2 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} .$$

Asendades aururõhkude väärtused

$$\Delta G = \Delta G_2 = 4,575 \cdot 268,2 \log \frac{17,1}{19,8} ,$$

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

10. Arvutada 1 mooli vee pöörduva aurustumise protsessi termodünaamilised parameetrid Q , w , ΔS , ΔH , ΔF , ΔG . Vesi aurustatakse rõhul 0,7 atm (temperatuuril $89,3^\circ\text{C}$). Aurustumissoojus võrdub 545 cal/g, auru eriruumala v' võrdub $2419 \text{ cm}^3/\text{g}$.

L a h e n d u s

Toodud andmetest leiame termodünaamilised suurused:

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

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

$$\Delta U = Q - w = 9810 - 714 = 9096;$$

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

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

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

$$\Delta G = 0.$$

Ülesanded

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

Vastus: 266,7 cal.

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

$$\begin{aligned} \text{Vastused: } w &= -1,065 \text{ kcal; } \Delta U = \Delta H = 0; \\ \Delta S &= -1,377 \text{ cal/deg; } \Delta F = \Delta G = \\ &= 1065 \text{ cal.} \end{aligned}$$

48. Arvutada termodünaamilise potentsiaali G muutus 2 mooli ideaalse gaasi paisumisel rõhult 1 atm rõhuni 0,1 atm, kui temperatuur on 25°C .

$$\text{Vastus: } -2730 \text{ cal.}$$

49. 1 mool ideaalset gaasi paisub isotermiliselt (27°C) ja pöördvalt algrõhult 10 atm rõhuni 1 atm. Arvutada termodünaamilised suurused w , q , ΔS , ΔU , ΔH , ΔF ja ΔG .

$$\begin{aligned} \text{Vastus: } q = w &= 1373; \Delta S = 4,58; \Delta F = \Delta G = \\ &= -1373 \text{ cal/mool.} \end{aligned}$$

50. Arvutada eelmises ülesandes märgitud suurused 1 mooli ideaalse gaasi mittepöördaval paisumisel evakueeritud mahutisse. Gaas paisub temperatuuril 27°C rõhult 10 atm rõhuni 1 atm.

$$\begin{aligned} \text{Vastus: } q = w &= 0, \Delta S = 4,58; \Delta F = \Delta G = \\ &= 1373 \text{ cal/mool.} \end{aligned}$$

51. 1 mool auru kondenseeritakse veeks temperatuuril 100°C . Protsess on pöörduv, isotermiline ja isobaariline. Vee aurustumissoojus on 540 cal/g . Arvutada termodünaamilised suurused w , q , ΔS , ΔU , ΔH , ΔF , ΔG .

$$\begin{aligned} \text{Vastus: } w &= -741; q = \Delta H = -9720; \Delta U = -8979; \\ \Delta F &= 741 \text{ cal/mool; } \Delta S = -26 \text{ cal/mool} \cdot \\ &\cdot \text{ deg.} \end{aligned}$$

52. Arvutada ΔS , ΔU ja ΔH protsessis, kus 1 mool vett (20°C , 1 atm) muundub auruks (250°C , 1 atm). On antud $C_p(v) = 18$ ja $C_p(a) = 8,6 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$, aurustumissoojus 100°C juures on 9720 cal/mol .

Vastus: $\Delta S = 33,28 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$; $\Delta H = 12450$
ja $\Delta U = 11410 \text{ cal/mool}$.

53. Rombilise väävli entroopia on võrdne 7,62 ja monokliinse väävli entroopia võrdub 7,78 cal/g-aat. deg. Põlemissoojused on vastavalt -70940 ja -71020 cal/mool. Leida ΔG ja ΔF rombilise väävli muundumisprotsessi korral monokliiniliseks. Modifikatsioonide tiheduste erinevust võib esimeses lahenduses mitte arvestada. Muundumistemperatuur on 25°C.

Vastus: $\Delta F \approx \Delta G = 32,3 \text{ cal/mool}$.

54. Arvutada ΔG 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.

55. 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 , ΔG 1 mooli allajahutatud vee muundumisel jääks temperatuuril -5°C.

Vastus: $\Delta S = -5,08 \text{ cal/deg}$; $\Delta H = -1390 \text{ cal}$;
 $\Delta G = -26 \text{ cal}$.

56. Arvutada ΔG väärtus 1 mooli vee külmumisel temperatuuril -10°C. Sellel temperatuuril on vee ja jää aururõhud vastavalt 2,15 ja 1,95 torri.

Vastus: -52 cal/mool.

57. On antud aine soojusmahtuvuse andmed.

Agregaatolek	Temperatuurivahemik	c_p
tahke	0 - 50°K	$4,0 \cdot 10^{-5} \text{ T}^3$
tahke	50 - 150°K	5,00
vedel	150 - 400°K	6,00

Aine sulamistemperatuur on 150°K ja sulamissoojus võrdub 300 cal/mol. Arvutada: a) aine entroopia temperatuuril 300°K, b) sulamisprotsessi ΔS , ΔH ja ΔG temperatuuril 100°K.

Vastus: a) $\Delta S = 13,32 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$; b) $\Delta H = 250$, $\Delta G = 91 \text{ cal/mol}$; $\Delta S = -1,59 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$.

6. CLAUSIUSE-CLAPEYRONI VÖRRAND

Näited

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.

L a h e n d u s

Clausiuse-Clapeyroni võrrandi (II,11) põhjal

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

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

12. Vedela kloori aururõhk sõltub temperatuurist vastavalt võrrandile

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

Leida aurustumissoojus.

L a h e n d u s

Väljendame aurustumissoojuse Clausiuse-Clapeyroni võrrandist (II,12)

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

Asendame

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

millest $\lambda = 5310 \text{ cal/mool.}$

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

L a h e n d u s

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

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 võrrandi abil.

L a h e n d u s

1. Clausiuse-Clapeyroni võrrandist

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

saame asendamisel

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

2. Troutoni reeglist

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

ja

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

Ülesanded

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

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

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

Vastus: 212 cal/g .

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

Vastus: 636 torri.

61. Kuidas muutub jää aururõhk sõltuvalt temperatuurist 0°C juures? Vee aururõhu temperatuurist sõltuvus sel-

lel temperatuuril on 0,344 torri/deg. Jää sulamissoojus võtta võrdseks 80 cal/g. Küllastatud veeauru eriruumala 0°C juures on $2,05 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Vee ja jää eriruumala võib mitte arvestada.

Vastus: 0,380 torri/deg.

62. Vedela benseeni aururõhu sõltuvus temperatuurist sulamistäpi (5,6°C) läheduses on määratud avaldisega $dp/dT = 1,905 \text{ torri/deg}$. Tahke benseeni korral on see sõltuvus 2,446 torri/deg. Benseeni aururõhk sulamistemperatuuril on 35,5 torri. Arvutada benseeni sulamissoojus.

Vastus: 2360 cal/mool.

63. Jää sulamissoojus ja vee aurustumissoojus temperatuuril 0°C on vastavalt 80 ja 604 cal/g. Küllastatud veeauru 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.

64. Joodi sulamistäpp on 114°C. Tahke joodi aururõhu sõltuvus temperatuurist on 4,35 torri/deg. Tahke joodi aururõhk sulamistäpis on 88,9 torri. Leida sublimatsioonissoojus sulamistemperatuuril.

Vastus: 14,57 kcal/mool.

65. Naftaleeni sulamissoojus sulamistäpis (80°C) on 35,62 cal/g. Vedela ja tahke naftaleeni eriruumalade vahe sellel temperatuuril on $0,146 \text{ cm}^3/\text{g}$. Kui palju muutub naftaleeni sulamistemperatuur rõhu muutumisel 5 atm võrra?

Vastus: 0,174°.

66. Dietüüleetri 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.

67. 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.

68. 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.

69. Tolueeni 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.

70. Määrata stireeni 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 .

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

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

72. 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 .

73. Leida äädikhappe tõeline molekulmass ja assotsiatsiooniate 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.

III p e a t ü k k

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

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

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 (kondensatsioon) 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 seadus lahusti aururõhu kohta:

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

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

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

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

Van't Hoffi seadus osmootse rõhu kohta:

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

Nernsti seadus aine jaotumise kohta kahes teineteisega mittesegunevas vedelas faasis:

$$K = \frac{C_2^i}{C_2^n} . \quad (\text{III},11)$$

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

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

Reaalsete lahuste füüsikaliskeemiliste omaduste kvan- titatiivsel iseloomustamisel kasutatakse fugatiivsus- ja aktiivsusfunktsioone /16/ aururõhkude ja kontsentratsioo- nide asemel. Reaalses süsteemis avaldatakse Raoulti seadus võrrandiga

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

Henry seadus võrrandiga

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

Reaalse lahuse kõrvalekaldumist iseloomustab arvuli- selt aktiivsuskoefitsient

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} . \quad (\text{III},15)$$

Aktiivsuskoeffitsiendi määramiseks kasutatakse erinevaid meetodeid, millest märgime järgmisi.

1. Lenduva aine aktiivsuse määramine aururõhu mõõtmistest.

2. Aine aktiivsuse leidmine jaotuskonstandi andmete järgi

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

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

Lahusti aktiivsus arvutatakse avaldisest

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

kus A ja B vesilahuste korral võrduvad vastavalt

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

Lahustunud aine korral võib rakendada väljendust:

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

kus abifunktsioon j leitakse katseandmetest

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

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

(III,18).

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

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

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

1. MITMEKOMPONENDILISTE SÜSTEEMIDE KOOSTISE JA OMADUSTE VÄLJENDAMINE

Näited

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

L a h e n d u s

Lahusti ja lahustatud aine moolide arvud 100 g lahuses on vastavalt

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

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

Arvutame NaBr moolmuru

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

Molaalsus väljendab lahustunud aine moolide arvu 1000g vees, järelkult

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

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

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

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

L a h e n d u s

Lahuse ruumala avaldub partsiaalsete moolruumalade kaudu

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

100 g lahuse ruumala on võrdne

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

Siit lahuse tihedus

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

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.

L a h e n d u s

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

$$n_2 \bar{V}_2 = V - n_1 V_1 = n_2 V_2 - \Delta V, \quad \text{millest}$$

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

Ülesanded

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

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

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

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

4. Etanooli ja benseeni aseptroopne segu on järgmise moolprotsentides väljendatud koostisega: 44,8% benseeni ja 55,2% alkoholi. Arvutada aseptroopse segu koostis kaalu-
protsentides.

Vastus: 59%; 41%.

5. CS_2 tihedus 10°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 kaalu-
protsenti 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 $0,8946 \text{ g/cm}^3$. Vee partsiaalne moolruumala selles lahuses on $16,8 \text{ cm}^3$. Arvutada alkoholi partsiaalne moolruumala.

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

2. IDEAAISED LAHUSED

Näited 4. 0,5 mooli benseeni ja 0,3 mooli tolueni segamisel temperatuuril 27°C saadakse ideaalne lahus. Arvutada segunemise entroopia ja vabaenergia.

L a h e n d u s

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

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

5. Temperatuuril 140°C on klorobenseeni aururõhk 939 torri ja bromobenseeni aururõhk 497 torri. Millise koostisega lahus keeb normaalarõhul temperatuuril 140°C? Milline on selle lahusega tasakaalus oleva auru koostis?

L a h e n d u s

Raoult'i seadusest (III,3)

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

ehk avaldades bromobenseeni moolmurru lahuses

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

Järelikult klorobenseeni sisaldus lahuses $N_1 = 0,595$.

Aurufaasi koostise leiame Daltoni seadusest

$$p_1 = p N_1' ,$$

kusjuures Raoult'i seaduse järgi

$$p_1 = p_1^0 N_1 .$$

Klorobenseeni moolmurd aurus on seega

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

ja bromobenseeni oma

$$N_2' = 0,265 .$$

6. Arvutada naftaleeni lahustuvus nitrobenseenis temperatuuril 50°C . Temperatuuril 25°C on naftaleeni lahustuvus moolmurdudes $N_2 = 0,295$.

L a h e n d u s

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

$$\ln N_2 = \frac{\Delta H_B}{R} \frac{T - T_B}{T \cdot T_B} ,$$

millest

$$\Delta H_B = \frac{RT \cdot T_B \ln N_2}{T - T_B} = - \frac{2 \cdot 298 \cdot 353 \ln 0,295}{55} =$$

$$= 4650 \text{ cal/mool.}$$

Otseselt määratud naftaleeni sulamissoojuse väärtus on 4560 cal/mool, millest arvatatud suurus erineb vähem kui 2%. Selle tõttu võime antud lahust tööpoolest 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

$$N_2 = 0,540 .$$

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

L a h e n d u s

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

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

Ülesanded

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 benseeni aururõhk 120,2 torri ja tolueeni aururõhk 36,7 torri. Arvutada aururõhk lahuse kohal, mis sisaldab 100 g benseeni ja 100 g tolueeni.

Vastus: 81,88 torri.

12. Benseen ja dibromoetaan moodustavad ideaalse lahuse. Benseeni aururõhk antud temperatuuril on 269 torri, dibromometaani aururõhk on 43 torri. Arvutada a) benseeni moolmurd aurufaasis, kui lahuses on see võrdne 0,5; b) benseeni moolmurd lahuses, kui aurufaasis on see võrdne 0,5.

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

13. Temperatuuril 50°C on benseeni aururõhk 269 torri ja dikloroetaani aururõhk 236 torri. Kui suure välisrõhu korral keeb segu, milles komponendid on võetud võrdsetes kaalulistes hulkades, temperatuuril 50°C? Milline on benseenisaldus 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 g/cm³. Määrata auru koostis võrdsete ruumalade metanooli ja etanooli segamisel saadud lahuse kohal.

Vastus: 0,758 ja 0,242.

15°. Tetraklorometaani 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 partsiaalarõhud temperatuuril 72°C lahuse kohal, mis sisaldab 7 moolprotsenti CS_2 .

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

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

Vastus: 1190 ja 1480 cal/mool.

17°. Arvutada joodi lahustuvus ideaalses lahuses temperatuuri funktsioonina. Joodi sulamistemperatuur on 113,4°C, sulamissoojus 3740 cal/mool ja moolsoojuse muutus sulamisel 5,5 cal/mool.deg.

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

18°. o-dinitrobenseeni ja m-dinitrobenseeni sulamistäpid on vastavalt 116,5 ja 89,9°C. Nendest ainetest koostatud süsteemil on lihtsa eutektikaga sulamisdiaagramm, millel eutektilise punkti koordinaadid on: temperatuur 64°C ja $m-C_6H_4(NO_2)_2$ 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 võrreldada otseselt määratud suurustega 199 J/g ja 18°C.

Vastus: 184 J/g ja 19°C.

3. LAHJENDATUD LAHUSED. RAOULT'I JA HENRY SEADUSED

Näited

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

L a h e n d u s

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

$$n_2 = \frac{\Delta p}{p_1^0} \quad n_1 = \frac{1,7}{179,6} \cdot \frac{100}{58,1} = 0,0163 .$$

Siit molekulmass

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

9. Süsihappegaasi absorptsioonikoefitsient vees on $\beta = 1,019$ temperatuuril 15°C ja rõhul 1 atm. Arvutada, mitu grammi CO₂ lahustub 1 liitris vees rõhul 5 atm.

L a h e n d u s

Henry seadusest (III,6)

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

millest $\beta' = 5,095$.

Väljendades lahustuvuse grammides liitri kohta

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

Ülesanded

20. Leida suhteline aururõhu langus lahuse kõrral, mis sisaldab 0,01 mooli mittelenduvat lahustunud ainet

500 g vees.

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

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

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 moolmurd on 0,043?

Vastus: 753,6 torri.

23. 1,5 g aminoäädikhapet 100 g-s vees sisaldav lahus on samasuguse aururõhuga kui 7,2%-line sahharoosilahus. Leida aminoäädikhappe molekulmass.

Vastus: 67.

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

Vastus: 1,142 g.

25. Temperatuuril 22°C on H_2S lahustuvus aniliinis rõhul 390 torri 10,6 g/l ja rõhul 1160 torri 31,6 g/l. Kas Henry seadus on kehtiv?

Vastus: Henry seadus kehtib.

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.

Vastus: 789,5.

27. Temperatuuril 20°C on kloori lahustuvus 0,729g 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.

Vastus: 17,47 torri; 0,142 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 $k_{\text{N}_2} = 5,079 \cdot 10^7$ ja $k_{\text{O}_2} = 2,486 \cdot 10^7$ torri.

Vastus: $N_{\text{N}_2} = 1,16 \cdot 10^{-4}$; $N_{\text{O}_2} = 0,59 \cdot 10^{-4}$

$\epsilon_{\text{N}_2} = 0,410$ g; $\epsilon_{\text{O}_2} = 0,236$ g.

4. LAHJENDATUD LAHUSTE OSMOOTNE RÕHK, KÜLMUMIS- JA KEEMISTEMPERATUUR

Näited

10. Arvutada 5%-lise sahharoosilahuse osmootne rõhk temperatuuril 20°C ,

kui lahuse tihedus on $1,176 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

L a h e n d u s

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

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

Leiame molaarse kontsentratsiooni

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

ja osmootse rõhu

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

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

L a h e n d u s

Arvutada krüoskoopia põhivõrrandist (III,8)

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

lahustunud aine näiline molekulmass 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 molekulmassiga $M = 163,4$ veendume, et antud juhul on tegemist assotsiatsiooniga. Assotsiatsiooniastme leiame seosest

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

millest

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

12. Lahus, mis sisaldab 12,8 g naftaleeni 100 g di-
etüüleeris, keeb 2,1° võrra kõrgemal temperatuuril kui
puhas eeter (eetri keemistemperatuur on 34,6°C). Määrata
eetri aurustumissoojus, oletades, et naftaleenil on eetris
lahustunult normaalne molekulmass.

L a h e n d u s

Avaldame aurustumissoojuse ebullioskoopia põhivõrran-
dist (III,9)

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

millest

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

$$= 6630 \text{ cal/mool} .$$

Ülesanded

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

Vastus: 4,1 atm.

30. Lahus sisaldab 0,171 g lahustunud ainet 20 cm³ la-
huses. Lahuse osmootne rõhk temperatuuril 20°C on 0,60
atm. Määrata aine molekulmass.

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 dissotsiatsiooniaste.

Vastus: 0,74

35. Milline on sahharoosi vesilahuse kontsentratsioon protsentides, kui ta külmumistäpp on -1°C?

Vastus: 15,5%.

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

Vastus: 126.

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

38. Lahus, mis sisaldab 0,502 g atsetooni 100 g jää-äädikhappe 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°C. Näidata, et äädikhape kuulub nõrkade hapete hulka.

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

41. 0,001 m ZnCl_2 lahus külmub temperatuuril -0,0055°C, 0,0819 m lahus aga temperatuuril -0,3854°C. Leida van't Hoffi koefitsiendi 1 väärtused.

Vastus: 2,96 ja 2,53.

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

Vastus: 0,86.

43. Lahus, mis sisaldab 0,3020 g difenüülamiini 30,14 grammis benseenis, keeb 80,255°C juures. Puhta benseeni keemistäpp võtta võrdseks 80,10°C-ga. Benseeni aurustumis-soojus keemistäpis on 94,9 cal/g. Leida difenüülamiini mo-

lekulmas3.

Vastus: 168,5.

44. Puhta süsinikdisulfiidi keemistemperatuur on $46,2^{\circ}\text{C}$. Lahus, mis sisaldab 0,217 g väävlit 19,18 g-s süsinikdisulfiidis, keeb $46,304^{\circ}\text{C}$ juures. Lahusti ebullioskopiiline konstant on 2,37. Mitu aatomit sisaldub süsinikdisulfiidis lahustunud väävlit 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 dissotsiatsiooniaste.

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 moolmurd lahuses 0,043.

Vastus: 753,6 torri.

5. JAOTUSSEADUS LAHJENDATUD LAHUSTES

Näited

13. Benseenkarboksüülhape jaotub benseeni ja vee vahel vastavalt tabelis toodud andmetele

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

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

L a h e n d u s

Kasutame jaotusseadust kujul

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

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

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

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

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

L a h e n d u s

Väljendame jaotusseaduse võrrandiga

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

millest

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

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

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

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

Ühekordsel ekstraheerimisel eraldati ainet

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

Kolmekordsel ekstraheerimisel eraldati

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

$$= 0,00090 \text{ mooli.}$$

Ülesanded

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 süsinikdisulfiidi vahel on 0,0017. Kuidas väheneb joodi kontsentratsioon 0,1%-lises vesilahuses, kui 1 dm³ seda lahust loksutada a) üks kord 50 cm³ CS₂-ga, b) järjest 5 korda iga kord 10 cm³ CS₂-ga.

Vastus: vesilahuse kontsentratsioon

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

51. Äädikhappe 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 veekihi. Arvutada graafiliselt K ja n.

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

52. Temperatuuril 25°C joodi vesilahus kontsentratsiooniga $0,0516 \text{ g/l}$ on tasakaalus joodilahusega CCl_4 -s, mille kontsentratsioon on $4,412 \text{ g/l}$. Joodi lahustuvus vees 25°C juures on $0,34 \text{ g/l}$. Arvutada joodi lahustuvus CCl_4 -s.

Vastus: $29,06 \text{ g/l}$.

6. FUGATIIVSUS /9/

Näited

15. Arvutada NH_3 fugatiivsus temperatuuril 200°C ja rõhul 100 atm . On antud NH_3 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 $V_{\text{NH}_3} = 310,9 \text{ cm}^3$.

L a h e n d u s

1. Arvutame 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

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

millest

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

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

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

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

Sellest

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

16. Fugatiivsuste abil leida ΔG 1 mooli NH_3 isotermaalisel paisumisel rõhult 400 atm rõhuni 100 atm temperatuuril 200°C . Fugatiivsused nimetatud rõhkudel on vastavalt 187 ja 82,2. Millise tulemuse saaksime siis, kui oleksime, et NH_3 käitub nendes tingimustes ideaalse gaasina?

L a h e n d u s

Kasutame termodünaamikas tuletatud avaldist

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

Ideaalse gaasi paisumist kirjeldav võrrand

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

annab antud juhul ebaõige tulemuse -1305 cal/mool .

Ülesanded

53. Hapniku moolruumala temperatuuril 0°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 kokkusurumistegur

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

Vastus: 176 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 eteeni fugatiivsus temperatuuril 0°C ja rõhul $40,6$ atm. Määramisel kasutada $\alpha\text{-}\pi$ 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. N_2O moolruumala on $1,857$ dm³ rõhul $10,31$ atm ja temperatuuril -15°C . Arvutada fugatiivsuskoefitsient parameetri α kaudu, mida lugeda rõhust sõltumatuks.

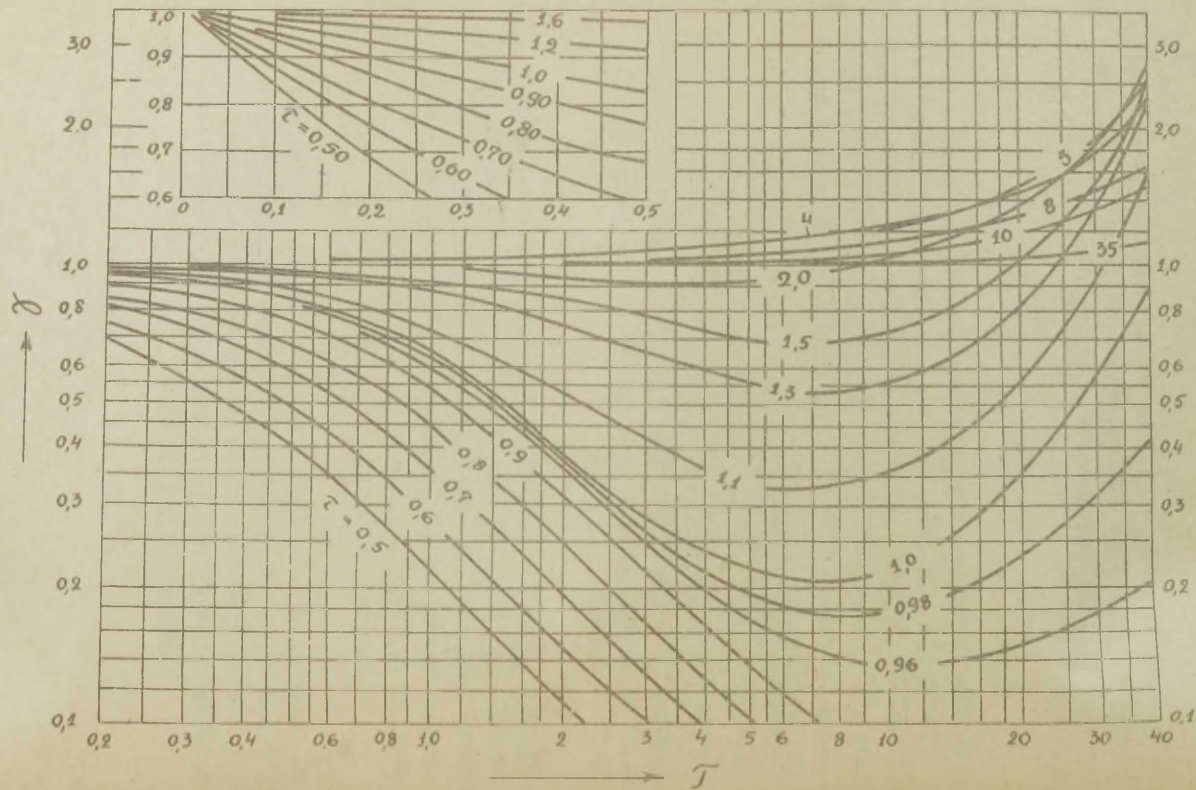
Vastus: $0,908$.

59. N_2O fugatiivsuskoefitsient on 0°C juures rõhul 3 atm $0,985$ ja rõhul 60 atm $0,696$. Arvutada 1 mooli N_2O pöörduva isotermilise kokkusurumise vabaenergia muutus ΔG rõhult 3 atm rõhuni 60 atm a) ideaalse gaasi olekuvõrrandi ja b) fugatiivsuskoefitsientide abil.

Vastus: 1628 cal, 1440 cal.

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

Vastus: $566,2$ cal.



7. REAALSED LAHUSED. AKTIIVSUS

Näited

17. Temperatuuril 35°C on atsetooni ja triklorometaani aururõhud vastavalt 344,5 ja 213,1 torri. Komponentide partsiaalarõhud lahuse kohal, mis sisaldab 36 moolprotsenti CHCl_3 , on vastavalt 200,8 ja 72,3 torri. Leida lahuse komponentide aktiivsused ja aktiivsuskoeffitsiendid.

L a h e n d u s

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

Atsetooni korral

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

ja triklorometaani korral

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

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

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

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

18. Määrata temperatuuril 0°C ja rõhul 5 atm vees lahustunud CO_2 aktiivsus lahuses. Henry koeffitsiendi väärtus 0,076 on määratud katsetes lahjendatud lahustega.

L a h e n d u s

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

$$a_2 = \frac{m_2^*}{p_2^*} p_2 .$$

Asendame arvulised väärtused

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

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

L a h e n d u s

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

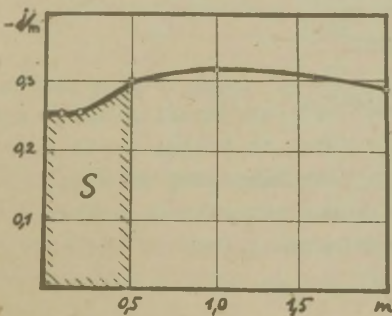
$$\log \frac{a_2}{m} = \frac{0,015}{2,3} + \frac{0,01315}{2,3} = 0,0122 ,$$

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
S	0,0025	0,0050	0,01315	0,0289	0,0599
	1,005	1,010	1,028	1,062	1,126



Joon. 3.

20. Broomi jaotumise uurimisel tetraklorometaanis 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 ($\leq 0,015$) aktiivsust võib asendada kontsentratsiooniga tetraklorometaanis.

L a h e n d u s

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

$$a_{2,\text{H}_2\text{O}} = 0,0107.$$

Ülesanded

61. 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.

62. Arvutada broomi aktiivsuskoeffitsient tetraklorometaani lahuses, mille kohal on broomi partsiaalrõhk 10,27 torri. Lahuse koostis moolprotsentides on 2,5% Br_2 ja 97,5% CCl_4 . Puhta broomi aururõhk antud temperatuuril on 213 torri. Broomi standardolekuks on võetud vedel Br_2 .

Vastus: 1,93.

63. 1,046 g kaadmiumi lahustamisel 25,23 g elavhõbedas saadakse amalgaam, mille aururõhk moodustab 92% puhta elavhõbeda aururõhust antud temperatuuril. Leida moolmurrule vastav aktiivsuskoeffitsient elavhõbedal amalgaamis.

Vastus: 0,989.

64. Temperatuuril 20°C on etanooli ja vee aururõhud puhaste ainete ja lahuste kohal antud tabelis (torrides).

C_2H_5OH kaaluprotsent	$p_{C_2H_5OH}$	p_{H_2O}
0	0	17,5
40,0	20,7	14,7
100	43,6	0

Arvutada komponentide aktiivsused ja aktiivsuskoeffitsiendid antud lahuses.

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

65. 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.

66. 0,0043 m sahharoosi vesilahus külmub temperatuuril -0,008°C. Arvutada ligikaudsete avaldiste alusel lahusti ja lahustunud aine aktiivsused selles lahuses.

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

67. 0,1 m KCl vesilahuse korral on $\Delta T_k = 0,345^\circ\text{C}$. Arvutada vee aktiivsus selles lahuses.

Vastus: $a_1 = 0,9966$.

68. HgCl_2 jaotumise uurimisel benseeni 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 benseenilahus jääb ideaalseks kuni kontsentratsioonini 0,03.

Vastus: 0,2499.

IV peatük

KEEMILISTE REAKTSIOONIDE TERMODÜNAAMIKA

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

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

ja

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

kusjuures

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

Kui gaaside moolruumala muutust võib väljendada ideaalse gaasi olekuvõrrandist, siis

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

Reaktsiooni soojusefekti temperatuurist sõltuvuse määrab moolsoojuste muutus reaktsioonis vastavalt Kirchhoffi võrrandile

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

millest

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

ΔC leidmisel tuleb arvestada stöhhiomeetrilisi koefitsientide ja üldiselt ka moolsoojuste muutumist temperatuuriga.

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

Reaktsiooni korral



tasakaalukonstant avaldub

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

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

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

kus K_τ 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

$$K_a = K_N K_\tau = K_C K_\tau V^{\Delta n}. \quad (IV,9)$$

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

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

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

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

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

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

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

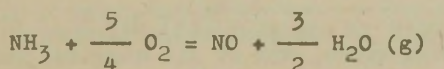
Kui vaatlusalune reaktsioon kulgeb ühega võrdsetel reageerivate ainete aktiivsustel (s.t. tegemist on reaktsiooniga standardolekus), siis $\Delta G = \Delta G^{\circ}$ ja võrrandist (IV,11)

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

1. REAKTSIOONIDE SOOJUSEFEKTID. HESSI SEADUS

Näited

1. Arvutada NH_3 oksüdeerimisreaktsiooni



soojusefekt, kui on teada järgmised soojusefektid:*

NH ₃ tekkesoojus	Q ₁ = - 11040
H ₂ O (v) tekkesoojus	Q ₂ = - 68320
NO tekkesoojus	Q ₃ = + 21600
ja vee aurustumissoojus	Q ₄ = + 10520 .

L a h e n d u s

NH₃ oksüdatsiooni võib mõttes ette kujutada järgmise astmelise protsessina: esmalt NH₃ laguneb lämmastikuks ja vesinikuks, seejärel N₂ oksüdeerub NO-ks ja H₂ veeks, mis hiljem aurustub. Hessi seaduse järgi on uuritava reaktsiooni soojusefekt võrdne

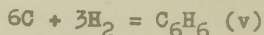
$$Q = - Q_1 + Q_3 + \frac{3}{2} Q_2 + \frac{3}{2} Q_4 =$$

$$= -54060 \text{ cal.}$$

2. Benseeni standardne põlemissoojus püsival rõhul on $\Delta H_1' = -782400$. CO₂ ja vedela H₂O tekkesoojused ΔH on vastavalt -94030 ja -68370. Leida benseeni standardsed tekkesoojused ΔH_1 ja ΔU_1 .

L a h e n d u s

Benseeni tekkereaktsiooni



soojusefekti arvutame põlemissoojusest

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

$$\Delta H_1 = 6 \Delta H_c' + 3 \Delta H_{H_2}' - \Delta H_1' = 6 \Delta H_{CO_2}' + 3 \Delta H_{H_2O}' - \Delta H_1' = 13110.$$

Tekkesoojus püsival ruumalal leitakse võrrandist (IV,3)

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

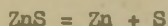
Ülesanded

1. Leida eteeni hüdreerimise reaktsiooni soojusefekt temperatuuril 400°C.

Eteeni ja etaani tekkesoojused sellel temperatuuril on vastavalt 11766 ja -21419.

Vastus: -33185.

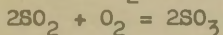
2. Leida $ZnSO_4$ tekkesoojus, kui on teada järgmiste reaktsioonide soojusefektid:



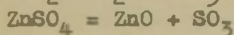
$$Q_1 = 44000$$



$$Q_2 = -221880$$



$$Q_3 = -46880$$



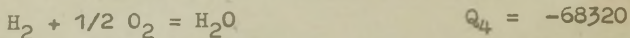
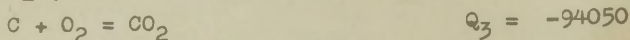
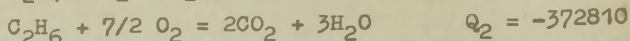
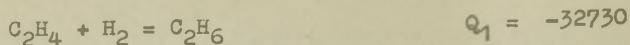
$$Q_4 = 55100$$

Vastus: -233480.

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

Vastus: -310730.

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



Vastus: 12480; -337220.

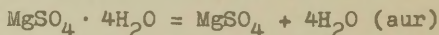
5. Leida metaani tekkesoojus ta põlemissoojuse väärtuse -212797 ja ülesande nr. 4 andmete põhjal.

6. Kui palju soojust eraldub 100 g CaC_2 reageerimisel veega? CaC_2 , H_2O , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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. *soojusefek?*

Vastus: 4831 kcal.

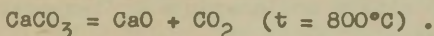
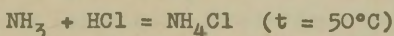
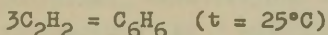
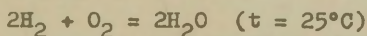
11. Standardtingimustes kulgeval reaktsioonil $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ moodustub 10 dm³ CO. Arvutada neeldunud soojushulk (vt. ülesande nr. 10 andmeid).

Vastus: 8440 cal.

12. Süsiniku mittetäieliku põlemise soojusefekt temperatuuril 25°C on $\Delta U = -26103$. Arvutada CO moodustumise soojusefekt ΔH sellel temperatuuril.

Vastus: -26394.

13. Määrata Q_p ja Q_v erinevus järgmiste reaktsioonide korral:



2. REAKTSIOONI SOOJUSEFETTI TEMPERatuurIST SÖLTUVUS

Mäited 3. Triklorometaani aurustumissoojus temperatuuril 0°C on 67,0 cal/g ja temperatuuril 60°C 61,2 cal/g. Vedela CHCl_3 erisoojus selles temperatuuride vahemikus on keskmiselt $c_v = 0,233$ cal/g·deg. Leida aurude keskmine erisoojus.

L a h e n d u s

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

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

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

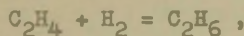
$$(C_p)_{\text{H}_2} = 6,78 + 3,87 \cdot 10^{-4}T$$

$$(C_p)_{\text{O}_2\text{H}_4} = 1,34 + 3,25 \cdot 10^{-2}T$$

$$(C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2,24 + 3,39 \cdot 10^{-2}T$$

L a h e n d u s

Leiame soojusmahtuvuse muutuse reaktsioonis



$$\Delta C_p = (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_6} - (C_p)_{\text{H}_2} - (C_p)_{\text{C}_2\text{H}_4} = -5,88 + 1,0 \cdot 10^{-3} T.$$

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

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

Ülesanded

14. Leida vee aurustumissoojus 120°C juures. Vee aurustumissoojus temperatuuril 100°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 $1000^\circ K$.

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

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

$$C_{CO_2} = 6,25 + 2,09 \cdot 10^{-3} T - 0,45 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{H_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} T.$$

Vastus: -10435.

16. Reaktsiooni $CaO + CO_2 = CaCO_3$ soojusefekti sõltuvus temperatuurist väljendub võrrandiga:

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

$$C_{CaO} = 11,57 + 1,08 \cdot 10^{-3} T - 1,56 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$C_{CO_2} = 10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} T - 2,04 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Leida $CaCO_3$ soojusmahutavuse temperatuurist sõltuvuse võrrand.

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

17. Reaktsiooni $4HCl + O_2 \longrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$ (aur) soojusefekt temperatuuril $25^\circ C$ on -27344. Veeauru tekkesoojus

nendes tingimustes on 57798 cal/mool. Leida HCl tekkesoojus 150°C juures, kui H₂, Cl₂ 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°C ja 1 atm juures on $Q_p = -1408,04$ kJ/mool ja etanooli aurustumissoojus 908,22 J/g. On antud ainete soojusmahutuvused: C₂H₅OH (vedel) - 26,64; O₂ - 7,02; CO₂ - 8,87 cal/mool·deg.

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

19. Leida reaktsiooni $CO + Cl_2 = COCl_2$ soojusefekt ΔU temperatuuril 600°K. Süsinikmonooksiidi ja fosgeeni standardsed tekkesoojused on vastavalt -26416 ja -53500. Moolsoojused C_p on antud võrranditega:

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

$$C_{Cl_2} = 8,82 + 6 \cdot 10^{-5} T - 6,8 \cdot 10^4 T^{-2}$$

$$C_{COCl_2} = 13,61 + 3,46 \cdot 10^{-3} T - 1,91 \cdot 10^5 T^{-2}$$

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

20. Leida reaktsiooni $CH_4 = C + 2H_2$ soojusefekti temperatuurist sõltuvuse avaldis ja arvutada ΔH_{1000} . Antud on metaani standardne tekkesoojus $\Delta H_{298} = -17890$ ja moolsoojuste C_p avaldised:

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

$$C_{H_2} = 6,62 + 8,1 \cdot 10^{-4} T$$

$$C_{CH_4} = 5,34 + 1,15 \cdot 10^{-2} T .$$

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

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

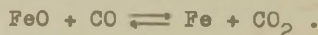
21. Määrata $\Delta H = f(T)$ vesiniku põlemisreaktsiooni jaoks vedela H_2O moodustumisega. Veeauru tekkesoojus standardtingimustes on -57801 ja kondensatsioonisoojus on -10571 . Andmed moolsoojuste kohta võtta tabelist.

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

3. KEEMILINE TASAKAAL

Näited

5. Määrata segu tasakaaluline koostis reaktsioonil



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

L a h e n d u s

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

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

Olgu reaktsiooniks ära kasutatud x % CO, siis tasakaalu-olekus:

CO hulk $100 - x$

CO₂ hulk x

ja

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

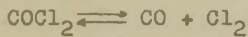
Siit

$$x = 7\% .$$

6. Määrata COCl₂ 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.

L a h e n d u s

Dissotsiatsioonireaktsioonis



muutub gaasi moolide arv: esialgu on $\frac{2,5}{99} = 0,0253$ mooli COCl₂, 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:

$$\begin{aligned}
 [\text{COCl}_2] &= \frac{0,0253}{V} (1 - \alpha); \quad [\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = \\
 &= \frac{0,0253}{V} \alpha; \\
 K_c &= \frac{0,0253}{V} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,0253}{1,7} \frac{0,22^2}{0,78} = 9 \cdot 10^{-4}
 \end{aligned}$$

Kasutades üleminekuvalemit, leiame otsitava tasakaalukonstandi väärtuse

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

$$K_p = 0,0495.$$

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

L a h e n d u s

K_p leidmisel lähtume seosest

$$K_f = K_p K_\gamma,$$

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:

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

$$\text{H}_2 : \gamma = \frac{573}{35 + 8} = 14,25 ; \quad \bar{M} = \frac{300}{12,8 + 8} = 14,1 ;$$

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

Kasutades universealses fugeerivuskoefitsientide 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:

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

Seega

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

Ülesanded

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 $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ tasakaalukonstant K_p on temperatuuril $1000^\circ K$ ja rõhul 1 atm võrdne 1,86. Määrata tasakaalukontsentratsioonid.

Vastus: 72,16 ja 27,84.

24. Reaktsiooninõus segati temperatuuril $360^\circ C$ 2,94 mooli H_2 ja 8,10 mooli J_2 . 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 $2400^\circ C$. Arvutada NO saagis, kui lähteaineks on õhk.

Vastus: 2,3%.

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

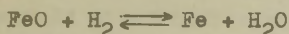
Vastus: $[CO_2] : [H_2] : [CO] : [H_2O] = 24:24:16:36$.

28. Temperatuuril $550^\circ C$ ja rõhul 1 atm moodustub 1 moolist CO ja 1 moolist Cl_2 tasakaalu saabumisel 0,2 mooli $COCl_2$. Määrata fosgeeni moodustumise reaktsiooni tasakaalukonstant.

liskonstandid K_p ja K_c .

Vastus: 0,5625; 38.

29. 1010°K juures on veeaurude dissotsiatsioonikonstant $K_p = 7,621 \cdot 10^{-21}$ atm. Leida reaktsiooni



tasakaalukonstant.

Vastus: 0,5735.

30. CO ja veeauru reageerimisel moodustuvad H_2 ja CO_2 . Leida vesiniku suhteline hulk, mis tekib tasakaalu saabumisel temperatuuril 1000°K, kui reageerivad võrdsed ruumalad CO ja H_2O . On antud vesiniku ja CO põlemisreaktsioonide tasakaalukonstantide logaritmid samal temperatuuril:

$$\log K_{\text{H}_2} = -20,113 \quad \text{ja} \quad \log K_{\text{CO}} = -20,40.$$

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 $K_p = 1,37 \cdot 10^{-3}$.

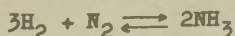
Vastus: 17,5%.

32°. Määrata joodi termilise dissotsiatsiooni konstant K_p temperatuuril 1000°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
c_{RT} (atm)	0,0736	0,3695	0,6128	0,7706

Vastus: $K_p = 0,167$ atm.

33°. Arvutada ammoniaagi sünteesireaktsiooni



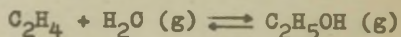
tasakaalukonstant K_p rõhul 300 atm ja temperatuuril 450°C. Tasakaalukonstant samal temperatuuril ja rõhul 1 atm on võrdne $6,49 \cdot 10^{-3}$. Fugatiivsuskoeffitsientide määramiseks vajalikud taandatud parameetrid leida käsiraamatutest saadud kriitiliste parameetrite väärtustest.

Vastus: 0,75.

4. REAKTSIOONI TASAKAALUKONSTANT ERINEVADEL TEMPERAATUURIDEL

Näited

8. Reaktsiooni



entalpia ja vaba energia muutused standardtingimustes on vastavalt -11000 ja -2030 cal/mool. Määrata selle reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtused temperatuuridel 298°K ja 600°K.

L a h e n d u s

Tasakaalukonstandi standardsel temperatuuril leiame avaldisest (IV,12).

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

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

$$K_1 = 30.$$

Suuruse K_{600} leidmiseks kasutame reaktsiooni isohoori

võrrandit, millest $\Delta H = \text{const}$ korral

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

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

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

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 partsiaalarõhk MgCO_3 kohal saab võrdseks 1 atm.

L a h e n d u s

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

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

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

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

millest pärast integreerimist ja koondamist saame log K avaldise

$$\begin{aligned} \log K = & 1,062 \log T - 1,083 \cdot 10^{-3} T - \\ & - 6156 T^{-1} + 7,002 \cdot 10^3 T^{-2} + 6,817. \end{aligned}$$

Ülesanded

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 energia 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

$$0,5 \log K = 0,544 - 4725,5 T^{-1} .$$

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

Vastus: 43190 cal.

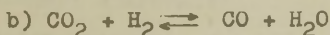
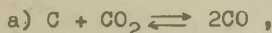
39. Reaktsiooni $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ tasakaalukonstanti väljendab võrrand

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

Määrata reaktsiooni soojusefekt temperatuuril 1000°K.

Vastus: 44684 cal.

40*. On antud reaktsioonide



tasakaalukonstantide võrrandid

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

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

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 ja 7,58 moolprotsenti.

5. TASAKAALUKONSTANT JA REAKTSIOONI VABA ENERGIA

Näited

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

L a h e n d u s

Leiame dissotsiatsioonireaktsiooni tasakaalukonstandi

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

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

Järgnevalt avaldame K_p dissotsiatsioonilaste α kaudu. Selleks leiame partsiaalrõhud

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

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} p, \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} p$$

ja koostame neist K_p avaldise

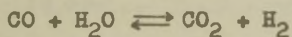
$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_4}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{p \alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}$$

Kuna $K_p \ll 1$, siis $\alpha \ll 1$. Selle tõttu võime kasutada lihtsustatud avaldist

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

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

11. Temperatuuril 1000°K on reaktsiooni



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

L a h e n d u s

Reaktsiooni isoterml võrrandist

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

kus K' on mittetasakaalulistest kontsentratsioonidest koostatud avaldis. Antud juhul

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

Arvutame

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

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

12. Arvutada benseeniaurude moodustumise vaba energia elementidest temperatuuril 1000°K. Arvutamiseks vajalikud andmed võtta termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabelitest.

L a l e n d u s

Reaktsiooni vaba energia leiame võrrandist

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

Standardväärtuste tabelitest leiame arvutamiseks vajalikud lähteandmed

$$\Delta H^0 = 19778; \quad \Delta S^0 = -45,51 \quad \text{ja}$$

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

Määrame reaktsiooni soojusefekti

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

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

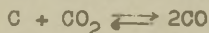
$$\Delta S_{1000} = -57,97 \text{ cal/mool} \cdot \text{deg}.$$

Järelikult

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

Ülesanded

41. Leida reaktsiooni



tasakaalukonstant temperatuuridel 800°K

ja 1200°K. CO tekkereaktsiooni vaba energia väärtused on nendel temperatuuridel vastavalt -43677 ja -52153, CO₂ tekkereaktsiooni ΔG väärtused vastavalt -94539 ja -94661 cal/mool.

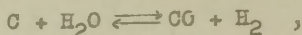
$$\text{Vastus: } 1,1 \cdot 10^{-2}; \quad 57,5.$$

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

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

$$\text{Vastus: } 10^7.$$

43. Määrata ΔG_{1800}° reaktsiooni korral



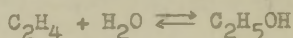
kui on antud

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

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

Vastus: +29858 .

44*. Arvutada gaasireaktsiooni

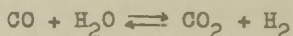


tasakaalukonstant temperatuuril 400°K , kasutades termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabeleid.

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 $\log K_p = -3,2$.

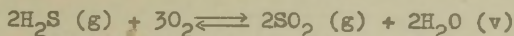
46*. Termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabelites toodud andmete alusel leida ΔG° temperatuurist sõltuvuse võrrand reaktsiooni korral



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

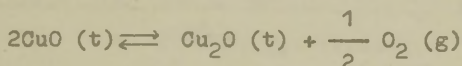
Vastus: 1100°K .

47. Reaktsiooni



korral on antud termodünaamilised suurused $\Delta H^\circ_{298} = -1130,5 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ_{298} = -388,3 \text{ J/deg}$ ja $\Delta C_p = 74,0 \text{ J/deg}$. Avaldada ΔH° , ΔU° , ΔG° ja ΔS° temperatuuriolenevused.

48. Arvutada reaktsiooni



tasakaalukonstant K_p temperatuuril 1000°K ja hinnata temperatuuri, mille juures hapniku partsiaalrõhk CuO ja Cu_2O tasakaalu korral on 10^{-6} atm . Lähteandmed on antud tabelis.

	$\frac{G^\circ_{1000} - H^\circ_{298}}{1000}$ (cal/deg · mool)	H°_{298} (kcal/mool)
O_2	-52,78	0
Cu_2O	-31,48	-40,4
CuO	-16,09	-37,6

Vastus: $K_p = 1 \cdot 10^{-2}$, 882°K .

49. Arvutada gaasilise HCl tekkereaktsiooni tasakaalukonstant temperatuuril 25°C teades, et taandatud termodünaamilise potentsiaali $\mathcal{F} = \frac{1}{T} (G^\circ - H^\circ_0)$ ja standardse en-

talpia absoluutsel nulltemperatuuril H_0^0 väärtused on:

	$-\overline{\mathcal{F}}_{298}$ (cal/deg.mool)	H_0^0 (kcal/mool)
H_2	24,44	0
Cl_2	45,95	0
HCl	37,73	-21,84

Vastus: $1,3 \cdot 10^{33}$.

50. Leida eteeni dehüdrogeenimisreaktsiooni tasakaalu-
konstant K_p temperatuuril $1000^\circ K$, kasutades tabeliandmeid.

	$-\overline{\mathcal{F}}_{1000^\circ}$ (cal/deg.mool)	H_0^0 (kcal/mool)
H_2	32,74	0
C_2H_4	57,29	14,52
C_2H_2	52,01	54,73

Tasakaalukonstandi kaudu leida H_2 partsiaalrõhk tasa-
kaalusegus üldrõhul 10 atm.

Vastus: $K_p = 0,002; 0,139$ atm.

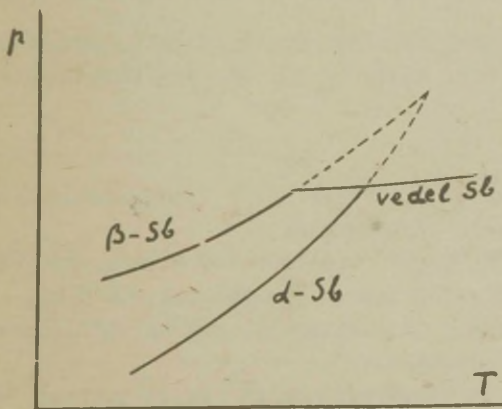
V p e a t ü k k

FAASIDE TASAKAALU DIAGRAMMID

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

Ülesanded

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 järk-järgult 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 jää kristallid, 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 külmu temperatuurini -5°C ,

4) milline on NH_4Cl lahustuvus vees $+5^\circ\text{C}$ juures (lahustuvus väljendada molaalsustes),

5) kui palju eutektilist segu saadakse 500 g 5%-lisest NH_4Cl -lahusest?

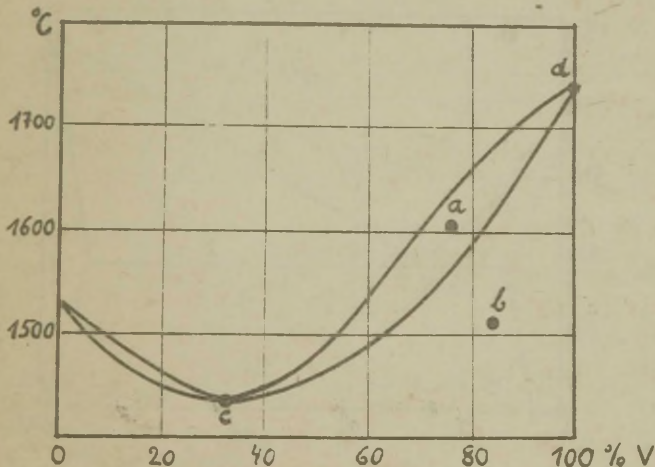
5. Joonisel 5 on toodud süsteemi Fe - V sulamisdiagramm. Diagrammi põhjal vastata järgmistele küsimustele:

1) milline on süsteemi vabadusastmete arv punktides a, b, c ja d,

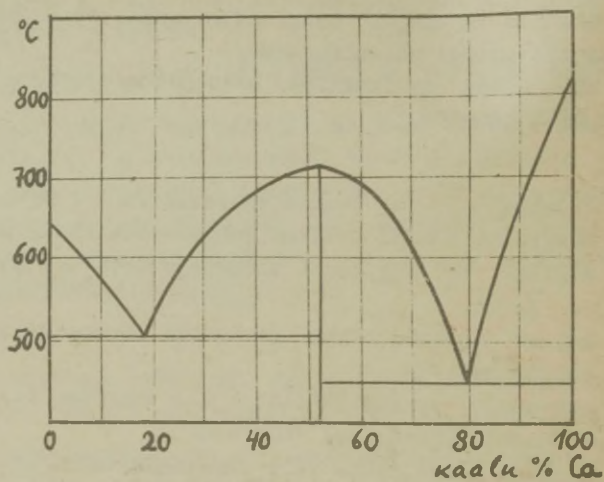
2) kuidas muutub tahke ja vedela lahuse koostis 60% sulami tahkumisel,

3) kui palju vanaadiumi läheb üle tahkesse faasi 1 kg 75%-lise sulami jahutamisel 1600°C -ni,

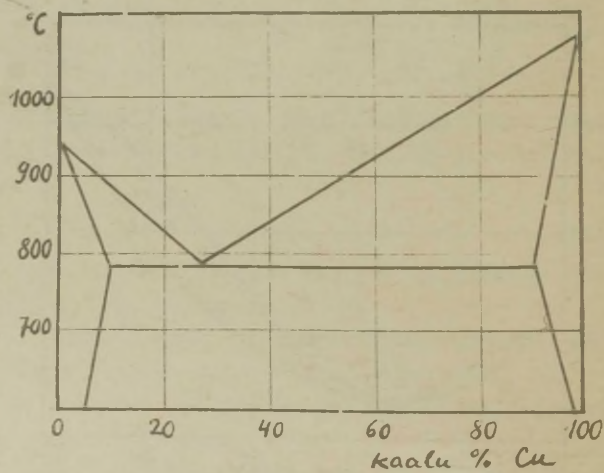
4) millise hulga rauda võib sisaldada vedel lahus temperatuuril 1500°C ?



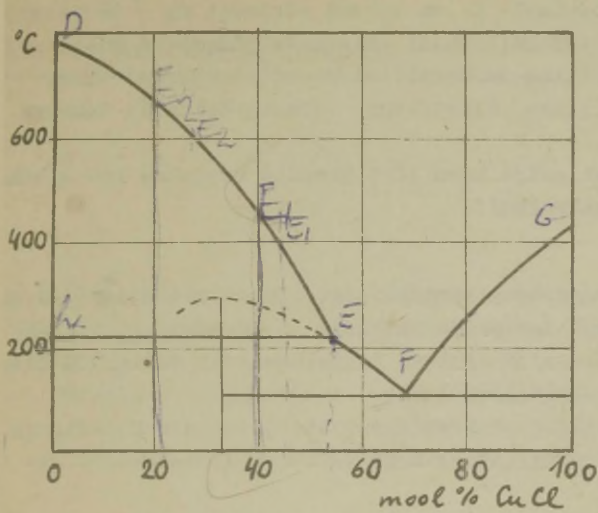
Joon. 5.



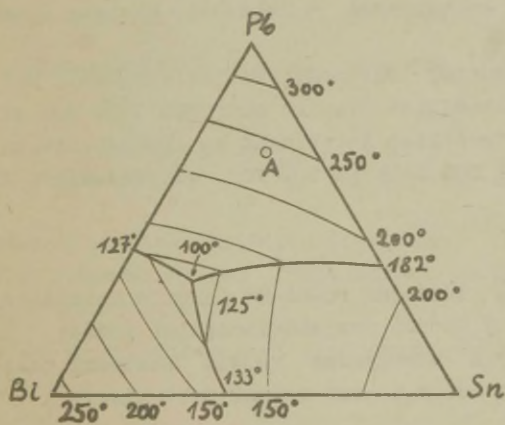
Joon. 6.



Joon. 7.



Joon. 8.



Joon. 9.

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?

8. Joonisel 8 on esitatud süsteemi KCl-CuCl olekudiagramm. 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 peatükk

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

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

mille integreerimisel saame avaldise kiiruse konstandi jaoks

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

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 püsival ruumalal 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

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

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

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

E tähistab ülaltoodud võrrandites reaktsiooni aktiveerimisenergiat.

Arrheniuse võrrand leidis põhjenduse aktiivsete põrgete teoorias. Aktiivsete põrgete arvestamine näitab, et bimolekulaarse gaasreaktsiooni kiirusekonstant peaks avalduma kujul

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

mis leidis katselise kinnituse nn. normaalsete reaktsioonide korral.

Parema teoreetilise lähenduse annab kaasaegne aktiivse vahekompleksi teooria, millest

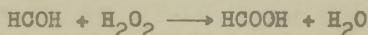
$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} K^* = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right), \text{(VI,17)}$$

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

1. REAKTSIOONI KIIRUS JA KIIRUSEKONSTANT

Näited

1. Reaktsioon



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.

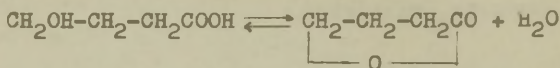
L a h e n d u s

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

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

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 kiirusekoefitsiendid ja tasakaalukonstant.

L a h e n d u s

Arvutame tasakaalukonstandi

$$\frac{1}{K} = \frac{a - x_\infty}{x_\infty} = \frac{18,23 - 13,28}{13,28} = 0,373 .$$

Kasutades võrrandit (VI,8) leiame 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

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

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

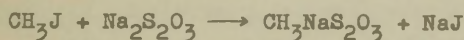
Ülesanded

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 $Na_2S_2O_3$ kontsentratsiooni muutumise järgi, mis määrati reaktsiooni-keskkonnast 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 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



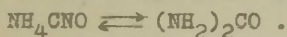
kineetika uurimisel määrati Cl_2 kontsentratsioonid erinevatel ajamomentidel

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 Cl_2 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 hulga x (%)

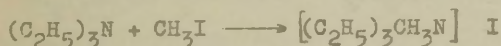
t (min.)	0	19	38	60	∞
x	2,0	6,9	10,4	13,5	21,2

Vastus: $k = 0,0033$; $k' = 0,012$.

9. Temperatuuril 60°C laguneb aine 10 minuti jooksul 75,2% ulatuses. Arvutada esimest järku reaktsiooni kiirusekonstant.

Vastus: $k = 0,140$.

10. Reaktsiooni



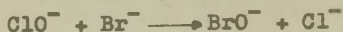
kineetikat uuriti nitrobenseeni keskkonnas. Aja t jooksul reageerinud trietüülamiini hulgad on näidatud tabelis.

t, s	1200	1800	2400	3600
x, mooli/l	0,00876	0,01066	0,01208	0,01392

Lähteainete algkontsentratsioonid olid 0,0198 mooli/l. Tõestada, et reaktsioon on teist järku ja arvutada kiirusekonstant.

Vastus: $k = 0,0329$.

11. Reaktsiooni



kineetika uurimiseks määrati reaktsiooni algusest aja t möödumisel võetud proovides BrO^- kontsentratsioon c . Andmed on toodud tabelis.

t , min.	0	3,65	7,65	15,05	26,00
$c \cdot 10^3$, mooli/l	0	0,560	0,953	1,420	1,800

Reaktsiooni alguses ($t = 0$) olid NaClO ja KBr kontsentratsioonid reaktsiooninõus vastavalt 0,00323 ja 0,00251 M. Määrata reaktsiooni järk ja arvutada kiirusekonstant.

Vastus: teine järk, $k = 23,62$.

12. Reaktsiooni



kineetika uurimisel saadi järgmises kiirusekonstandi k sõltuvus lahuse ioontugevusest I :

I	2,34	5,61	8,10	11,22	16,90
$(5 + \log k)$	1,7640	1,7130	1,6800	1,6467	1,5990

Arvutada reaktsiooni kiirusekonstant nulliga võrdsel ioontugevusel.

Vastus: $k_0 = 7,21 \cdot 10^{-4}$.

2. REAKTSIOONI JÄRGU MÄÄRAMINE

Näited

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 kulub proovi tiitrimiseks vastavalt 22,8; 13,8 ja 8,25 cm^3 $KMnO_4$ -lahust. Määrata reaktsiooni järk.

L a h e n d u s

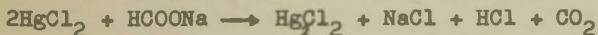
Arvutame kiirusekonstandi võrrandist (VI,2):

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

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

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

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.

L a h e n d u s

1. Määrame järgu HgCl_2 suhtes

$$n_1 = \frac{\log v_1 - \log v'_1}{\log c_1 - \log c'_1} = \frac{\log \frac{0,0355}{3} - \log \frac{0,0177}{3}}{\log 0,1034 - \log 0,503}$$

millest

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

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

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

Seega on antud juhul tegemist teist järku reaktsiooniga.

Ülesanded

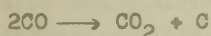
13. Metüülatsetaadi seebistamisel leelisega täheldati järgmist NaOH kontsentratsiooni vähenemist lahuses

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.

14. 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.

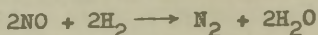
15. Broomi reageerimisel etüülalkoholiga saadi järgmised andmed broomi kontsentratsiooni muutumise kohta:

t (min.)	0	4
c_1	0,00814	0,00610
c_2	0,00424	0,00314

Määrata reaktsiooni järk broomi suhtes.

Vastus: esimene järk.

16. Reaktsiooni



kineetika uurimisel leiti, et ekvivalentsetes hulkades võetud NO ja H₂ segu rõhk väheneb 2 korda a) 102 sekundi jooksul, kui algrõhk on 340,5 torri ja b) 140 sekundi jooksul, kui algrõhk on 258 torri. Määrata reaktsiooni järk.

Vastus: teine järk.

17. Reaktsioon kulgeb ekvivalentsete hulka 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

Näited

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

L a h e n d u s

Arrheniuse võrrandist (VI,15)

$$E = 2,3 R \log \frac{k_2}{k_1} \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} .$$

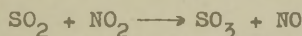
Asendades

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

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

Seega keskmiselt on aktiveerimisenergia 25500 cal/mool.

6. Määrata aktiivsete põrgete teooriast reaktsiooni



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

L a h e n d u s

Kiirusekonstandi arvutame aktiivsete põrgete teooria võrrandist (VI,16). Viies viimasesse sisse arvilised 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

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

millest

$$\log k = \log(2,7 \cdot 10^{10}) + 0,5 \log \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} +$$

$$+ 0,5 \log T - \frac{E}{2,3 RT} = 10 + \log 2,7 + 0,5 \log \frac{41 + 64}{41 \cdot 64} +$$

$$+ 0,5 \log 481,4 - \frac{26500}{4,575 \cdot 481,4}$$

$$\log k = 0,98$$

$$\text{ja } k = 9,5 .$$

Ülesanded

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

Vastus: 20 korda.

19. Leida aktiveerimisenergia, kui reaktsiooni kiirus kahekordistub temperatuurintervallis 22° - 32°C.

Vastus: 12400 cal/mool.

20. 0,01 M etüülatsetaadi lahuse seebistamisel 0,002 M NaOH lahusega temperatuuril 20°C reageerisid ained 10% ulatuses 23 minuti jooksul. Kuidas muutub see aeg

a) reageerivate ainete algkontsentratsioonide 10-kordsel vähendamisel,

b) temperatuuri tõstmisel 15° võrra (reaktsiooni temperatuurikoefitsient on võrdne kahega)?

Vastus: 230 min., 8,1 min.

21. 10°C juures kulub 50% lahuses oleva etüülatsetaadi seebistamiseks leeliselega 16,8 min. Kui palju aega kulub 50% estri seebistamiseks samades kontsentratsiooni tingimustes 25°C juures? Reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsient on 2.

Vastus: 5,6 min.

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

t $^{\circ}\text{C}$	20	40	60
k $\cdot 10^3$	9,6	18,16	39,96

Vastus: 6100 cal/mool .

23. Tabelis on toodud N_2O_5 lagunemisreaktsiooni kiirusekonstandi sõltuvus temperatuurist

t $^{\circ}\text{C}$	0	25	35
k (s^{-1})	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
t $^{\circ}\text{C}$	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.

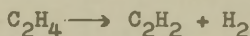
24. Eksperimentaalselt määrati metaani ja veeauru reageerimise kiirusekonstant erinevatel temperatuuridel.

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.

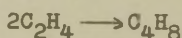
25. Reaktsioonid



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

26°. Määrata aktiivsete põrgete teooriast reaktsiooni $2\text{HJ} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$ kiirusekonstant temperatuuril 600°C. Aktiveerimisenergia on 44000 cal/mool ja $d_{\text{HJ}} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ cm.

27°. Arvutada eteeni dimerisatsioonireaktsiooni



kiirusekonstant temperatuuril 400°C, kui buteeni korral

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

Vastus: $7 \cdot 10^{-3}$ tundi⁻¹.

28°. Reaktsiooni $2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ kiirusekonstant on temperatuuridel 1525°K ja 1620°K võrdne 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 $\Delta C_p^* = 1$,
 $\Delta H_{2500}^0 = -43327$ 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 ionide omavahelise toime praktiline puudumine võimaldavad nõrkade elektrolüütide lahjendatud lahuste elektrijuhtivusest otseselt leida dissotsiatsiooniastme ja dissotsiatsiooni-konstandi:

$$\Lambda = \alpha (\Lambda_+ + \Lambda_-) = \alpha \Lambda_0 \quad (\text{VII,1})$$

ja

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (\text{VII,2})$$

Arvestades täielikku dissotsiatsiooni ja intensiivset ionidevahelist vastastikust toimet, võib oletada tugevate elektrolüütide isegi väga lahjade lahuste omaduste märgatavat kõrvalekaldumist ideaalsetest. See asjaolu teeb hädavajalikuks aktiivsuste kasutamise tugevate elektrolüütide termodünaamiliste omaduste uurimisel ja muudab põhimõtteliselt ka kineetiliste omaduste (ioonide liikumise, elektrijuhtivuse jt.) käsitlust.

Võrrandi (VII,1) asemel kirjutame tugevate elektrolüütide korral

$$\Lambda = f_e (\Lambda_0^+ + \Lambda_0^-) = f_e \Lambda_0, \quad (\text{VII,3})$$

kus elektrijuhtivuse koefitsient f_e arvestab ionide liikuvuste muutumist üleminekul lõpmatult lahjenduselt antud kontsentratsioonile.

Divalentjuhtivuse kontsentratsioonist sõltuvust väljendab tugevate elektrolüütide korral Kohlrauschi empiiriline avaldis

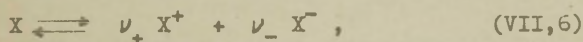
$$\kappa = \kappa_0 - a \sqrt{c}, \quad (\text{VII},4)$$

millele vastava teoreetiliselt põhjendatud võrrandi andis Onsager kujul

$$\kappa = \kappa_0 - (A + B \kappa_0) \sqrt{c}, \quad (\text{VII},5)$$

kus A ja B on elektrolüüdi valentsitüübist, lahusti omadustest ja katsetemperatuurist sõltuvad koefitsiendid.

Tugevate elektrolüütide omadused sõltuvad eeskätt elektrolüüdi keskmisest aktiivsusest a_{\pm} , mille seos üsikutte ionide aktiivsustega selgub alljärgnevatest võrranditest. Elektrolüüt dissotsieerub



millele vastavalt aktiivsus

$$a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (\text{VII},7)$$

ja aktiivsuskoeffitsient

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \quad (\text{VII},8)$$

ning nende omavaheline seos

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}. \quad (\text{VII},9)$$

Elektrolüüdi valentsitüübiga (1,1)

$$a_+ = \nu_+ m \quad \text{ja} \quad a_- = \nu_- m. \quad (\text{VII},10)$$

Lahuse väga tugeval lahjendamisel $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ja

$$a_{\pm} = a_+ = a_- = m. \quad (\text{VII},11)$$

Üldiselt määrab antud iooni aktiivsuskoeffitsiendi kõikide lahuse ionide üldkontsentratsioon ja valents. Lahjendatud lahuste korral kasutatakse laialdaselt nn. ioontugevuse reeglit, mille järgi on antud elektrolüüdi või iooniliigi aktiivsuskoeffitsient ligikaudu ühesugune kõikides ühesuguse ioontugevusega lahustes. Seega

$$\gamma_{\pm} = f(I), \quad (\text{VII},12)$$

kus ioontugevus defineeritakse avaldisega

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2. \quad (\text{VII},13)$$

Ioontugevuse reegli järgi avaldavad aktiivsuskoeffitsiendile mõju nii antud elektrolüüdi kui ka kõikide teiste lahuses olevate elektrolüütide ionide kontsentratsioonid, kuid kindla valentsitüübi korral ei ole tähtis elektrolüütide iseloom lahuses. Sellest lähtudes on ülesannete lahendamisel kasutusel tabelid, mis võimaldavad ligikaudselt leida ionide aktiivsuskoeffitsiente erinevate ioontugevuse väärtuste korral. Ioontugevuse reegel on õige ainult lahjade lahuste korral ($m < 0,01 - 0,03$ või väiksema täpsusega $m < 0,1 - 0,2$ korral).

Tugevate elektrolüütide teooria võimaldab leida aktiivsuskoeffitsientide üldised arvutusvalemid. Nendest koi-

ge lihtsamad on Debye-Hückeli võrrandid

$$-\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{I} \quad (\text{VII,14})$$

ja

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \quad (\text{VII,15})$$

milles a on ioonide keskmine efektiivne diameeter (tavalistel ioonidel $a = 2 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$ cm). A ja B on lahustist ja temperatuurist sõltuvad koefitsiendid (vesilahuste korral $A = 0,5085$ 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

$$K = K_c \cdot \gamma_{\pm}^{\nu}, \quad (\text{VII,17})$$

kus K_c on klassikaline kontsentratsioonide kaudu avaldatud "dissotsiatsioonikonstant".

Massitoime seaduse rakendamine ioonide tasakaalule lahuses ja lahusega kontaktis olevas raskesti lahustuvas soolas annab soola lahustuvuskorrutise avaldise

$$K_1 = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}, \quad (\text{VII,18})$$

millest teisendamisel saadakse

$$K_1 = K_1' \cdot \gamma_{\pm}^{\nu} \quad (\text{VII}, 19)$$

kus K_1' on klassikaline lahustuvuskorrutis.

1. ELEKTROLÜÜTIDE ELEKTRIJUHTIVUS

Näited 1. BaC_2O_4 küllastatud vesilahuse erijuhtivus ja lahustiks võetud vee erijuhtivus on temperatuuril $16,3^\circ\text{C}$ 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.

L a h e n d u s

Küllastatud lahuse kontsentratsiooni g-ekvivalentides liitri kohta leiame võrrandist

$$\begin{aligned} n &= \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda} = \frac{6,77 \cdot 10^{-5} - 1,20 \cdot 10^{-6}}{109,0} \cdot 1000 = \\ &= 6,10 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Järelikult lahuse molaarne kontsentratsioon

$$c = \frac{1}{2} n = 3,05 \cdot 10^{-4}$$

Arvutame lahustuvuskorrutise

$$K_1 = [\text{Ba}^{++}] [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = c^2 = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

2. Veēs lahustudes hüdrolüüsub etüülamiin, moodustades etüülammooniumhüdroksiidi ($C_2H_5NH_3OH$). Temperatuuril $25^\circ C$ on lahuse ekvivalentjuhtivus $\kappa_0 = 232,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2$. Erijuh-tivus lahjendusel $\varphi = 16 \text{ l}$ on $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Määra-ta dissotsiatsioonilaste, OH^- -ioonide kontsentratsioon ja dissotsiatsioonikonstant.

L a h e n d u s

Leiame ekvivalentjuhtivuse

$$\kappa = 1000 \alpha \varphi = 1000 \cdot 1,312 \cdot 10^{-3} \cdot 16 = 21$$

ja selle kaudu dissotsiatsioonilaste

$$\alpha = \frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{21}{232,6} = 0,0902 .$$

Dissotsiatsioonilaste kaudu saab arvutada ionide kontsentratsiooni

$$[OH^-] = \alpha c = 0,0902 \frac{1}{16} = 0,00564 \text{ N}$$

ja dissotsiatsioonikonstanti

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\varphi} = \frac{0,0902^2}{(1 - 0,0902) 16} = 5,58 \cdot 10^{-4} .$$

3. KBr-lahuse ekvivalentjuhtivuse väärtused erinevatel kontsentratsioonidel on antud tabelis:

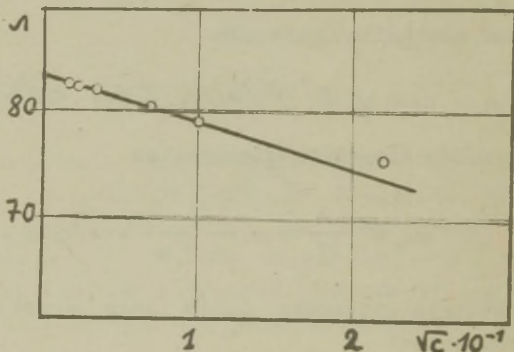
c	0,00025	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05
κ	82,57	82,26	81,87	80,20	79,06	75,25

Määrata elektrolüüdi κ_0 väärtus. Selgitada, kuivõrd kirjeldab Kohlrauschi võrrand mõõtmistulemusi.

L a h e n d u s

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

$$\lambda = \lambda_0 - \Delta \sqrt{c},$$

$$82,57 = \lambda_0 - \Delta (2,5 \cdot 10^{-4})^{1/2},$$

$$82,26 = \lambda_0 - \Delta (5 \cdot 10^{-4})^{1/2}.$$

Lahendades võrrandsüsteemi, saame võrrandi konstantide väärtused

$$\Delta = 47,33 \quad \text{ja} \quad \lambda_0 = 83,32.$$

Ülesanded

1. Elektrijuhtivuse mõõtmise nõus on kaks paralleelset elektroodi pindaladega $1,25 \text{ cm}^2$ ja omavahelise kaugusega $10,5 \text{ cm}$. Kui elektroodidele rakendada pinge $0,5 \text{ V}$, siis läbib elektrolüütilahusega täidetud anumast vool $0,25 \text{ mA}$. Arvutada elektroodide konstant ja elektrolüüdi erijuhtivus.

Vastus: $8,4$; $0,0042$.

2. Arvutada $0,01 \text{ N KCl}$ -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: 1760Ω .

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: $9,45 \text{ S}\cdot\text{cm}^2$.

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 kõikidel juhtudel võetud 1000Ω . Leida KNO_3 -lahuse ekvivalentjuhtivus lõpmatu lahjendusel, kui elektrijuhtivuse mõõtmise elektroodide konstant oli $0,0362$.

Vastus: 127 .

5. Elektri juhtivuse mõõtmise nõu takistus 0,01 N KCl-lahusega täidetult on 2573 Ω . Samal nõul täidetult 0,2 N CH_3COOH -lahusega on takistus 5085 Ω . 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: 218.

8. Puhta vee elektri juhtivus temperatuuril 10°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 vee ionkorruptise väärtus selles temperatuuride vahemikus, kui H^+ ja OH^- liikuvused 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 takitus on 67953 Ω 25°C juures. Lahustina kasutatud puhta vee korral on sama nõu takistus 212180 Ω . Võttes elektrootse konstandi võrdseks 0,1802-ga, arvutada AgCl lahustuvus 25°C juures.

$$\text{Vastus: } c = 1,3 \cdot 10^{-5}.$$

11. Ba⁺⁺ liikuvus lõpmatul lahjendusel on 55 S.cm². Kui pika tee läbib nimetatud ioon 1 t jooksul elektrivälja tugevusel 12 V/cm ja temperatuuril 18°C?

$$\text{Vastus: } 2,05 \text{ cm.}$$

12. NaCl-lahuse erijuhtivuse väärtused 18°C juures on toodud tabelis. Määrata Kohlrauschi võrrandi konstandid.

c	0,0005	0,0010	0,0020	0,0050
α	$5,36 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$5,19 \cdot 10^{-4}$

$$\text{Vastus: } \Lambda = 108,5 - 58,22 \sqrt{c}.$$

13. Arvutada BaCl₂ ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel Kohlrauschi võrrandi abil, kui kontsentratsioonidel 0,0005 ja 0,001 on ekvivalentjuhtivused vastavalt 135,96 ja 134,34. Võrrelda eksperimentaalse suurusega $\Lambda_0 = 140$.

$$\text{Vastus: } 140,4.$$

2. IOONIDE ÜLEKANDEARVUD

Näited 4. Lahus sisaldab 14,055 g AgNO_3 1000 g vees. Lahuse elektrolüüsil hõbe-elektroodidega eraldus katoodil 0,102 g hõbedat. Anoodvedeliku analüüs näitas, et ta sisaldas 0,4109 g Ag 40 g vee kohta. Arvutada Ag^+ ja NO_3^- ülekandearvud.

L a h e n d u s

Enne elektrolüüsi oli anoolüüdis

$$\frac{14,055 \cdot 40 \cdot 107,9}{1000 \cdot 169,9} = 0,3571 \text{ g Ag .}$$

Pärast elektrolüüsi oli anoolüüdis 0,4109 g Ag, seejuures lahustus anoodselt 0,102 g Ag.

Nendest andmetest koostame avaldise Ag kontsentratsiooni muutuse arvutamiseks anoodiruumis elektrivoolu läbijuhtimisel

$$c_a = 0,3571 + 0,1020 - 0,4109 = 0,0482 .$$

Ülekandearvu definitsioonist

$$t_+ = \frac{\Delta c_a}{\Delta c_a + \Delta c_k} = \frac{0,0482}{0,1020} = 0,473$$

ja

$$t_- = 1 - t_+ = 0,527 .$$

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

$$t_+ = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = \frac{129,5 - 65,5}{129,5} = 0,494 .$$

Ülesanded

14. Katse algul sisaldas 1 g anoolüüti 0,001788 g AgNO_3 , pärast katset oli analüüsiks võetud 20,09 g anoolüüdis 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 juhiti 20 minuti jooksul läbi voolu 2 A. Katiooni ülekandearv on 0,489. Arvutada kontsentratsiooni vähenemised lahustumatutel elektroodidel.

Vastus: $c_a = 0,0122$.

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 0,01N lahuses on vastavalt 0,603, 0,504 ja 0,605. Arvutada 0,01 N KBr-lahuse ioonide 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 S · cm² ja aniooni ülekandearv NH_4Cl -lahuses 0,506. OH^- ioonide liikuvus on 174 S · cm².

Vastus: 238 S · cm².

19. AgNO_3 ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel on 133,3 S · cm² ja katioonide ülekandearv on 0,464. Arvutada ioonide 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 S · cm² ning anioonide ülekandearvud nendes elektrolüütides vastavalt 0,50 ja 0,40. Leida CCl_3COOK ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel.

Vastus: 103,2.

3. ELEKTROLÜÜTIDE AKTIIVSUSED

Mäited

6. On antud järgmiste elektrolüütide aktiivsuskoeffitsientid: 0,01 m KCl - 0,902; 0,01 m KNO_3 - 0,899; 0,0033 m PbCl_2 - 0,770. Arvutada γ_{\pm} 0,0033 m $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lahuse korral.

L a h e n d u s

Ioontugevuse valemi järgi tehtud arvutus näitab, et kõik vaatluse all olevad lahused on ühesuguse ioontugevusega $I = 0,01$. Seega võime rakendada 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

$$\gamma_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}^3 = \gamma_{\text{Pb}^{++}} \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 = \gamma_{\text{PbCl}_2}^3 \cdot \gamma_{\text{KNO}_3}^4 \cdot \gamma_{\text{KCl}}^{-4}$$

ja

$$\gamma_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,77 \cdot 0,899^{4/3} \cdot 0,902^{-4/3} = 0,768$$

7. Debye-Hückeli võrrandi (VII,15) alusel arvutada aktiivsuskoeffitsient 0,01 m ZnSO_4 -lahuses temperatuuril 25°C.

L a h e n d u s

Leiame ioontugevuse $I = 0,04$.

Võtame $a = 3,5 \cdot 10^{-8}$ ja tabelitest leiame $A = 0,5085$
ja $B = 0,3281 \cdot 10^5$.

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

$$\gamma_{\pm} = 0,44 .$$

Ülesanded

21. Arvutada ioontugevus 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 ak-

tiivsus 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

Näited 8. $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ 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 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -lahuses.

L a h e n d u s

Ba^{++} ja JO_3^- aktiivsuskoeffitsiendid leiame tabelist lk. 263. Soola küllastatud lahuses on ioontugevus

$$I = \frac{1}{2} (1 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 2 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2) = 0,0024$$

Interpoleerimisel saame

$$\gamma_{\text{Ba}^{++}} = 0,80 \quad \text{ja} \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,95.$$

Järelikult lahustuvuskorrutis on võrdne

$$K_1 = a_{\text{Ba}^{++}} \cdot a_{\text{JO}_3^-}^2 = 0,8 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \cdot 16^2 \cdot 0,95^2 \cdot 10^{-8} = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

Edasi jälgime lahustuvuse muutumist elektrolüütide lisamisel, arvestades, et K_1 säilitab seejuures püsiva väärtuse.

1. 0,1 m KNO_3 -lahuses määrab ioontugevuse praktiliselt ainult KNO_3

$$I = 0,1$$

ja tabelist

$$\gamma_{\text{Ba}^{++}} = 0,33; \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,78.$$

Leiame lahustuvuse

$$K_1 = \gamma_{\text{Ba}^{++}} \gamma_{\text{JO}_3^-}^2 [\text{Ba}^{++}] [\text{JO}_3^-]^2 ,$$

$$1 = [\text{Ba}^{++}] = \left(\frac{K_1}{4 \gamma_{\text{Ba}^{++}} \gamma_{\text{JO}_3^-}^2} \right)^{1/3} ,$$

sest antud juhul on

$$[\text{JO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{++}] ,$$

$$1 = \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 0,78^2 \cdot 0,33} \right)^{1/3} = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

2. Leiame 0,03 m $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -lahuse ioontugevuse ja aktiivsuskoeffitsiendid.

$$I = 0,09 ,$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{++}} = 0,35 \quad \text{ja} \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,785 .$$

Lahustuvuse määrame seosest

$$K_1 = \gamma_{\text{Ba}^{++}} \gamma_{\text{JO}_3^-}^2 (1_1 + 0,03) 4l_1^2 ,$$

$$1_1^3 + 0,03 l_1^2 = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 0,35 \cdot 0,785^2} = 1,73 \cdot 10^{-9}$$

millest proovimise teel saame

$$1_1 = 2,3 \cdot 10^{-4} .$$

Ülesanded 31. BaCrO_4 lahustuvuskorrutis on $2,3 \cdot 10^{-10}$. Arvutada soola lahustuvus.
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 $1,56 \cdot 10^{-10}$.

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?

Vastus: 1,6 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*. TlJO_3 lahustuvus l erineva KCl kontsentratsiooniga c lahustes on antud tabelis

c	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$5,42 \cdot 10^{-2}$
l	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$

Arvutada lahuste keskmised aktiivsuskoeffitsiendid.

37°. 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 koefitsient 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. ELEKTROLÜÜTIDE DISSOTSIATSIOONIKONSTANDID

Näited

9. NH_4OH dissotsiatsioonikonstant temperatuuril 25°C on $1,79 \cdot 10^{-5}$ ja vee ionkorrutis 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 .

L a h e n d u s

1. NH_4OH kuulub küllalt nõrkade elektrolüütide hulka, seepärast

$$a_{\text{OH}^-} = (K_{\text{NH}_4\text{OH}} c)^{1/2} = (1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2})^{1/2} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion/l.}$$

Vesinikioonide aktiivsuse avaldame vee ionkorrutisest

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_v}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-4}},$$

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

$$a_{\text{H}^+} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{2,3 \cdot 10^{-6}} = 5,5 \cdot 10^{-9}$$

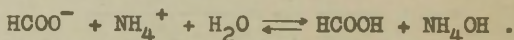
ja

$$\text{pH} = -\log 5,5 \cdot 10^{-9} = 8,26.$$

10. Määrata sipelghappe dissotsiatsioonikonstant, kui on teada, et 0,1 m HCOONH_4 -lahuse $\text{pH} = 6,45$ ($t = 25^\circ\text{C}$).

L a h e n d u s

Vesilahuses amooniumformiaat hüdrolüüsib



Hüdrolüüsi konstant

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{HCOO}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_h} \frac{[\text{OH}^-]}{K_a} = \frac{K_v}{K_h K_a}$$

$$\text{ehk} \quad K_{\text{hüdr.}} = \frac{[\text{HCOOH}]^2}{[\text{HCOO}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_h^2}$$

Ühendades saadud avaldised, saame

$$K_h = \frac{K_a}{K_v} [\text{H}^+]^2$$

$$\log K_h = \log \frac{K_a}{K_v} - 2 \text{ pH} = \log \frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{1,27 \cdot 10^{-14}} - 2 \cdot 6,45 = -3,75$$

Järelikult

$$K_h = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Ülesanded

38. 0,1 N piimhappelahuse pH = 2,42. Arvutada happe dissotsiatsioonikonstant.

Vastus: $1,4 \cdot 10^{-4}$.

39. Määrata NH_4OH -lahuse pH, kui lahuse kontsentratsioon on 0,1 N ja dissotsiatsioonikonstant on $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Vastus: 11,0.

40. Maomahla pH = 1,33. Väljendada happe kontsentratsioon normaalsustes.

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 disotsiatsioonikonstant ja pH. NH_4OH ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel on $271 \text{ S} \cdot \text{cm}^2$.

Vastus: $1,9 \cdot 10^{-5}$; 10,65.

42. Arvutada 10^{-1} , 10^{-2} ja 10^{-5} N CH_3COOH -lahuse pH ja disotsiatsioonilaste. Äädikhappe disotsiatsioonikonstant on $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Vastus: 0,013; 0,042; 0,71.

43. Mitu korda muutub HCN disotsiatsioonilaste, kui lahust lahjendada veega 100 korda?

Vastus: 10 korda.

44. OH^- -ioonide kontsentratsioon on 0,05 m CH_3COOH -lahuses temperatuuril 25°C võrdne $1,28 \cdot 10^{-11}$. Arvutada happe disotsiatsioonikonstant.

Vastus: $1,95 \cdot 10^{-5}$.

45. Äädikhappe ja monoklooräädikhappe disotsiatsioonikonstandid 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. Hinnata 0,05 m H_2SO_4 -lahuse pH, arvestades, et $K_1 = 10^3$ ja $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

49. Arvutada järgmiste HJ lahuste pH väärtused:

a) $5 \cdot 10^{-4}$ N; b) $5 \cdot 10^{-8}$ N. Temperatuur 25°C.

Vastus: 3,3; 6,89.

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 dissotsiatsiooni-konstant.

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 dissotsiatsiooni-konstandid 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 dissotsiatsiooni-konstant on $1 \cdot 10^{-9}$ ja veeioonkorrutis 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, hüdrolüüsiaste 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.

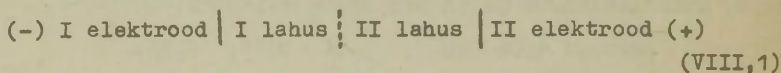
63. K-fenolaadi hüdrolüüsiaste on 0,1 N lahuses võrdne 0,03. Arvutada happe dissotsiatsioonikonstant.

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.

Galvaanieleменти võib esitada üldisel kujul skeemiga:



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 galvaanieleendis muundub keemilise reaktsiooni vaba energia täielikult elektrienergiaks, seega

$$\Delta G = - nFE , \quad \text{kui } p, T = \text{const} \quad (\text{VIII,3})$$

$$\Delta F = - nFE , \quad \text{kui } v, T = \text{const} . \quad (\text{VIII,4})$$

Kasutades termodünaamika võrrandeid saab avaldada keemilise reaktsiooni põhilised termodünaamilised iseloomustajad emj. väärtuse kaudu

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} , \quad (\text{VIII,5})$$

$$\Delta H = -nFE + nFT \frac{dE}{dT} . \quad (\text{VIII,6})$$

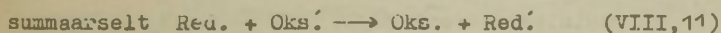
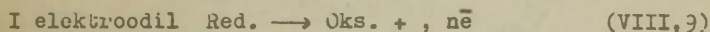
Kui väljendada keemilise reaktsiooni ΔG või ΔF reaktsiooni isotermi võrrandist (IV,11), siis saadakse emj. avaldis

$$E = \frac{RT}{nF} (\ln K - \ln K') \quad (\text{VIII},7)$$

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) tulevame emj. avaldise

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}} \cdot a_{\text{Red.}'}}{a_{\text{Red.}} \cdot a_{\text{Oks.}'}} \quad (\text{VIII},12)$$

Võrrand (VIII,12) võimaldab arvutada keemilise elemendi E väärtust reaktsioonile iseloomulikust suurusest E^0 ja reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsustest. Kui mõned reaktsioonist osavõtvatest ainetest moodustavad eraldi puhta faasi, siis nende aktiivsused võrduvad ühega.

Vastavalt (VIII,2) võime emj. võrrandi lahutada kaheks elektroodipotentsiaali avaldiseks

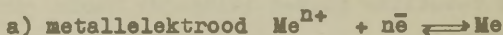
$$\varphi_1 = \varphi_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}}}{a_{\text{Red.}}},$$

(VIII,13)

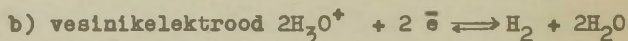
$$\varphi_2 = \varphi_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}'}}{a_{\text{Red.}'}}$$

mille järgi toimubki konkreetsete elektrodide tasakaalu-
potentsiaali avaldiste koostamine. Esitame alljärgnevalt
mõned olulisemad võrrandid.

1. Katiooni suhtes pöörduvad elektrodid



$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (\text{VIII},14)$$

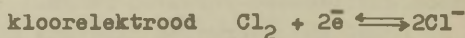


$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (\text{VIII},15)$$



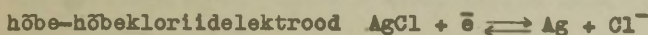
$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}}. \quad (\text{VIII},16)$$

2. Aniooni suhtes pöörduvad elektrodid,



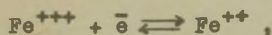
$$\varphi_{\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (\text{VIII}, 17)$$

3. Aniooni ja katiooni suhtes pöörduvad elektroodid,



$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}} &= \varphi_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}} + \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \\ &\quad - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{VIII}, 18) \end{aligned}$$

4. Tavaline redokselektrood



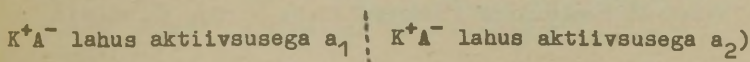
$$\varphi_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = \varphi_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} \quad (\text{VIII}, 19)$$

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



ja

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{t_1}{t_2} \quad (\text{VIII}, 21)$$

(piirpinna tüüp

 $K_1^+A^-$ lahuse aktiivsusega a_1 ja $K_2^+A^-$ lahuse aktiivsusega a_2).

Paljud suure praktilise tähtsusega elektrolüüsiprotsessid on oma iseloomult mittepöörduvad ja seetõttu ei kulge nad tasakaalipotentsiaalil ülese 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

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_d}{i} \right) \quad (\text{VIII}, 22)$$

milles piiriline difusioonivool avaldub

$$i_d = nFD \frac{c}{\delta} \quad (\text{VIII}, 23)$$

Võrrandi (VIII,23) kasutamist i_d arvutamiseks reskendab 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

$$\delta = 1,61 D^{1/2} \nu^{-1/2} \omega^{-1/2} \quad (\text{VIII}, 24)$$

Polarograafilise meetodi aluseks on elavhõbe-tilk-elektroodi kontsentratsioonipolarisatsiooni võrrandid

$$\varphi = \varphi_p + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d}{I} - 1 \right) , \quad (\text{VIII}, 25)$$

milles

$$\bar{I}_d = 0,627 nFc D^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \omega^{\frac{1}{2}} C_0^{\frac{1}{2}} . \quad (\text{VIII}, 26)$$

Ülepinge suuruse määrab kõrgeimatel voolutihedustel Tafeli võrrand

$$\eta = a + b \log i . \quad (\text{VIII}, 27)$$

Madalate voolutiheduste piirkonnas ($\eta < 25$ mV) kehtib lineaarne 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)

$$U_1 = E_{1,2} + \eta_1 + \eta_2 + iR_{1,2} . \quad (\text{VIII}, 29)$$

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.

Analcoogiliselt saab avaldada vajaliku elektrodreaktsiooni ilmse kulgemise algusele vastava potentsiaali tasakaalupotentsiaali ja ülepinge kaudu

$$\varphi_1 = \varphi_t + \eta \quad (\text{VIII}, 30)$$

Elektrolüüsiprotsessi lõpptulemuse - elektrodil eraldunud aine hulga - arvutame Faraday seaduste põhjal võrrandi abil

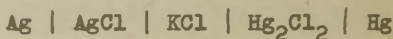
$$q = \frac{E \cdot Q_e}{F} . \quad (\text{VIII}, 31)$$

Kui elektroodil kulgeb elektrolüüsiitingimustes veel kõrvalreaktsioone, siis on antud protsessi saagis voolu järgi väiksem kui 100%.

1. GALVAANIELEMENDI TERMODÜNAAMIKA

Näited

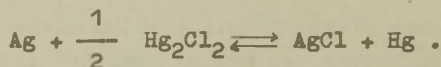
1. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud ja selle temperatuurikoefitsient 25°C juures. Elemendis kulgeva reaktsiooni soojusefekt on $\Delta H^0 = 1900$ ja entroopia kasv on $\Delta S^0 = 8,40$.

L a h e n d u s

Elemendis kulgeva reaktsiooni summaarse võrrandi võime kirjutada järgmiselt



Reaktsiooni vaba energia on

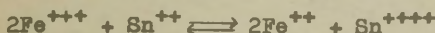
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 1900 - 298 \cdot 8,4 = -600 .$$

Kasutades galvaanielemendi termodünaamika võrrandeid (VIII,3), (VIII,5) leiame

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} = \frac{600 \cdot 4,184}{1 \cdot 96500} = 0,026 \text{ V} ,$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF} = \frac{8,40 \cdot 4,184}{1 \cdot 96500} = 3,64 \cdot 10^{-4} \text{ V/deg.}$$

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 $0,633\text{V}$.

L a h e n d u s

Rakendame emj. avaldist (VIII,8)

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K ,$$

millest

$$\log K = E^0 : 2,3 \frac{RT}{nF} = 0,633 : \frac{0,059}{2} = 21,4 ,$$

$$K = 2,5 \cdot 10^{21} .$$

Seega vaadeldava reaktsiooni tasakaal on praktiliselt täielikult nihutatud paremale.

Ülesanded

1. Katseliselt leiti Danielli elemendi jaoks temperatuuril 15°C $E = 1,09337 \text{ V}$ ja $dE/dT = -0,000429 \text{ V/deg}$.

Määrata reaktsiooni entalpia muutus ja elektriline töö.

Vastus: -55145 ; 50435 cal .

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.

$$\text{Vastus: } 1,6 \cdot 10^{13} .$$

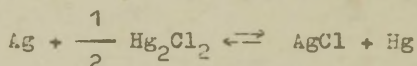
3. Arvutada reaktsiooni



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 ΔG^0 , ΔS^0 ja ΔH^0 .

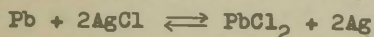
$$\text{Vastus: } -1049; 15,68; 3622 .$$

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

$$E = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 3,45 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2$$

Vastus: -10136 .

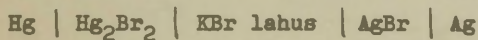
6. Reaktsiooni



soojusefekt on 25170 cal/mool. Selle reaktsiooni alusel töötava elemendi elektromotoorne jõud on 0,4900V 25°C juures. Määrata elemendi elektromotoorne jõud 20°C juures.

Vastus: 0,4909 V.

7. Tabelis toodud andmetest leida elemendi



standardne emj. temperatuuril 25°C.

	ΔH°	S°
Hg ₂ Br ₂	-49420	50,9
AgBr	-23780	15,4
Hg	0	18,5
Ag	0	10,2

Vastus: 0,063 V.

8. Arvutada ΔG , ΔH ja ΔS väärtused 20°C juures Westoni normaalelemendis kulgeva reaktsiooni jaoks, kui elemendi emj. väljendab võrrand

$$E = 1,0183 - 0,0000406 (t - 20)$$

$$\text{Vastus: } -46968; -47300; -1,84.$$

9. Vesinik-hapnikelemendi emj. temperatuuril 25°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°C , kui Ag_2O tekkesoojus ΔH on 64000.

$$\text{Vastus: } 4600.$$

2. ELEKTROMOTOORSED JÕUD JA ELEKTROODIPOTENTIAALID

Näited

3. Arvutada Danielli elemendi emj. standardpotentsiaalide väärtustest, kui

$$a_{\text{Zn}^{++}} = a_{\text{Cu}^{++}}. \text{ Kas on mõeldav voolu}$$

suuna muutmine elemendis Cu^{++} ja Zn^{++} kontsentratsioonide muutmise teel?

L a h e n d u s

Kui

$$a_{\text{Zn}^{++}} = a_{\text{Cu}^{++}},$$

siis

$$E = E^0 = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0.$$

Asendades tabelist leitud φ° väärtused, saame

$$E = 0,377 - (-0,763) = 1,100 \text{ V.}$$

Voolu suuna muutmiseks elemendis peab olema täidetud tingimus:

$$\varphi_{\text{Cu}} < \varphi_{\text{Zn}}$$

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

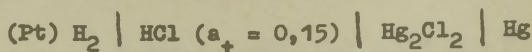
$$\frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}} > 10^{38} .$$

Seega ei ole praktiliselt võimalik kontsentratsioonide muutmise saavutada voolu suuna muutumist elemendis.

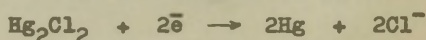
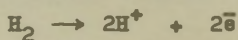
4. Arvutada vesinikelektroodi potentsiaal HCl-lahuses, mille aktiivsus on 0,15, samas lahuses oleva kalomelelektroodi suhtes temperatuuril 25°C.

L a h e n d u s

Kirjutame välja elemendi skeemi



ja elektroodidel kulgevate reaktsioonide võrrandid



Väljendame elektroodipotentsiaali

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad \text{sest } \varphi_{\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ ja antud juhul}$$

$$p_{\text{H}_2} = 1,$$

$$\varphi_{\text{k}} = \varphi_{\text{k}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad \text{sest}$$

$$a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1.$$

Edasi avaldame emj.

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{k}}^{\circ} - \varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{k}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+} = \\ &= \varphi_{\text{k}}^{\circ} - 2 \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} \end{aligned}$$

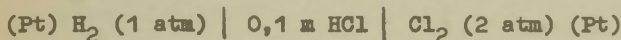
Tabelist leiame $\varphi_{\text{k}}^{\circ} = 0,2681$,

järelikult

$$E = 0,2681 - 2 \cdot 0,059 \log 0,15 = 0,3653 \text{ V.}$$

Seega vesinikelektroodi potentsiaal on 0,3653 V kalomelektroodi suhtes.

5. Arvutame gaaselemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C.

L a h e n d u s

Emj. avaldame elektrodpotentsiaalide vahest:

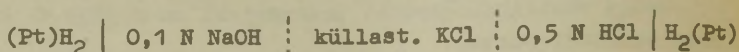
$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \left(\ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{Cl}_2} \right) - \varphi_{\text{H}_2}^{\circ} - \\ &- \frac{RT}{F} \left(\ln a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{H}_2} \right) = \\ &= \varphi_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \varphi_{\text{H}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) + \frac{RT}{2F} \ln (p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}). \end{aligned}$$

Tabelitest leiame $\varphi_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1,358 \text{ V}$, $\varphi_{\text{H}_2}^{\circ} = 0$,

$\gamma_{\pm} = 0,796$. Arvestades, et $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2$, kirjutame emj. avaldise ümber ja arvutame

$$\begin{aligned} E &= 1,358 - 2 \cdot 0,059 \log(0,1 \cdot 0,796) + \frac{0,059}{2} \log 2 = \\ &= 1,496 \text{ V}. \end{aligned}$$

6. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C, kui H₂ on atmosfäärirõhul.

L a h e n d u s

Kasutame tavalist kontsentratsioonielemendi emj. avaldist

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} ,$$

millest

$$E = 0,059 \log \frac{(a_{\text{H}^+})_2}{(a_{\text{H}^+})_1} = 0,059 \log \frac{(a_{\text{H}^+})_2 \cdot (a_{\text{OH}^-})_1}{K_v}$$

Tabelist leiame aktiivsuskoeffitsiendid

$$\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} = 0,758$$

$$\gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\pm} = 0,80$$

Pärast asendamist saame

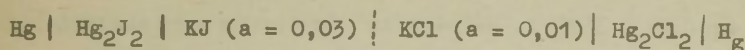
$$E = 0,059 \log \frac{0,5 \cdot 0,758 \cdot 0,1 \cdot 0,80}{1,27} \cdot 10^{14} ,$$

millest

$$E = 0,730 \text{ V} .$$

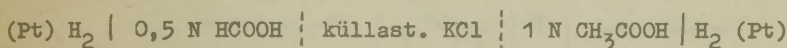
Ülesanded

10. Arvutada elemendi elektromotoorne jõud 25°C juures.



Vastus: 0,338 .

11. Määrata elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C. Äädikhappe 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.

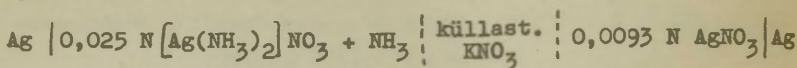
13. Määrata elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C.

Vastus: 0,590 .

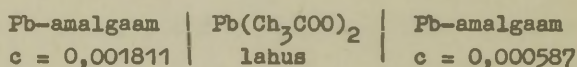
14. Elemendi



emj. on 0,3879 V. Määrata Ag^+ aktiivsus ammoniaagilahuses.

$$\text{Vastus: } 1,65 \cdot 10^{-9}$$

15. Arvutada amalgaamelemendi



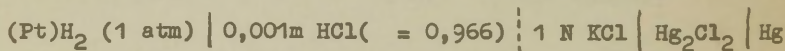
elektromotoorne jõud.

$$\text{Vastus: } 0,0142 .$$

16. Milline on 25°C juures vesinik-gaaselemendi elektromotoorne jõud, kui rõhud elektroodi ruumides on vastavalt 0,1 ja 1 atm?

$$\text{Vastus: } 0,0296 .$$

17. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C .

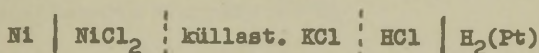
$$\text{Vastus: } 0,4583 .$$

18. Määrata 0,1 m AgNO_3 -lahuses oleva hõbeelektroodi potentsiaal 25°C juures. Lahuse keskmine aktiivsuskoeffitsient on 0,72.

$$\text{Vastus: } 0,731 .$$

19. Leida Ag/AgCl-elektroodi potentsiaal 0,1 m HCl-lahuses, mille keskmine aktiivsuskoeffitsient on 0,796.

20. Elemendi



elektromotoorne jõud on 0,309 V. Arvutada Ni⁺⁺ aktiivsus, kui H⁺ aktiivsus HCl-s on võrdne 1.

Vastus: 0,01.

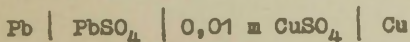
21. Arvutada Pb-elektroodi normaalpotentsiaal, kui on antud Pb-elektroodi potentsiaal 0,01 m Pb(NO₃)₂-lahuses, mille väärtus normaalse kalomelelektroodi suhtes on 0,469V (t = 25°C).

Vastus: 0,403 V (kalomelelektr. suhtes).

22. Süsteemi Fe⁺⁺⁺ - Fe⁺⁺ redokspotentsiaal on 0,1 N HCl-lahuses ning kahe- ja kolmevalentse raua ioonide kontsentratsioonide suhte korral 10⁶ võrdne 0,387 V. Arvutada standardne redokspotentsiaal, kui FeCl₂ ja FeCl₃ keskmised aktiivsuskoeffitsiendid lahuses on vastavalt 0,33 ja 0,08.

Vastus: 0,771 V.

23. Elemendi



elektromotoorne jõud on temperatuuril 25°C võrdne 0,5594 V. Arvutada CuSO₂ keskmine aktiivsuskoeffitsient.

Vastus: 0,31 .

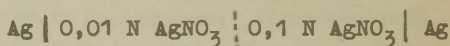
24*. Koostada $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ -elektroodi potentsiaali võrrand vesilahuses.

$$\text{Vastus: } \varphi = \varphi_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} .$$

3. KONTSENTRATSIOONIELEMENDID. DIFUSIOONIPOTENTSAAL

Näited

7. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C , arvestades difusioonipotentsiaali. $0,1\text{N}$ ja $0,01 \text{ N AgNO}_3$ -lahuse keskmised aktiivsuskoeffitsiendid on vastavalt $0,783$ ja $0,892$. Katiooni ülekandearv nendes lahustes on $0,54$.

L a h e n d u s

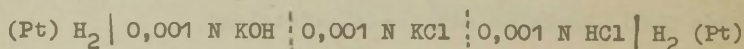
Arvutamisel kasutame võrrandit

$$E = 2t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} ,$$

millest

$$E = 2 \cdot 0,46 \cdot 0,059 \log \frac{0,1 \cdot 0,783}{0,01 \cdot 0,892} = 0,051 \text{ V.}$$

8. Arvutame elemendi



emj., arvestades difusioonipotentsiaale. Lahuste keskmised

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 $18^\circ C$.

L a h e n d u s

Elemendi emj. suurusesse läheb antud juhul sisse kaks difusioonipotentsiaali, mis oma märgilt on vastupidised kontsentratsioonilelemendi emj.-ga. Seega

$$E = E_{\text{konts.}} - \varphi'_d - \varphi''_d .$$

Difusioonipotentsiaalid arvutame võrrandist (VIII,21), milles elektrolüütidele ühiste ionide 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

$$\lambda'_+ = \lambda''_+ \quad \text{siis}$$

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda''_+ + \lambda''_-}{\lambda'_+ + \lambda'_-}$$

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

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_v}{a_{\text{OH}^-}}, \quad \text{kus } K_v = 1,2 \cdot 10^{-14}, \quad \text{saame}$$

$$E = 0,058 \log \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{1,2 \cdot 10^{-14}} - 0,058 \log \frac{64,9 + 174}{64,9 + 65,5} -$$

$$- 0,058 \log \frac{315 + 65,5}{64,9 + 65,5} = 0,417 \text{ V.}$$

Ülesanded

25. Arvutada emj. kontsentratsioonilemendil, mille moodustavad ühesugused vesinikelektroodid 0,0814 n ja 0,00924 n 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 järgmiste piirpindade korral

- a) HCl (0,1 N) || HCl (0,01 N)
 b) KCl (0,1 N) || KCl (0,01 N)

kui K^+ ja H^+ ülekandearvud nendes lahustes on vastavalt 0,4898 ja 0,8314 ($t = 25^\circ\text{C}$) ja

- c) KCl (0,001 N) || KOH (0,001 N),

kui K^+ , Cl^- ja OH^- liikuvused on vastavalt 64,9; 65,5 ja

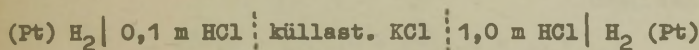
174 S · cm² .

Vastus: a) 0,0367; b) 0,001; c) 0,0153 V .

27. 0,1 N ja 0,001 N AgNO₃-lahuse ekvivalentjuhtivused temperatuuril 25°C on vastavalt 109,1 ja 130,47, Ag⁺ aktiivsuskoefitsiendid nendes lahustes aga 0,78 ja 0,96. Arvutada hõbeelektroodidega kontsentratsioonielemendi emj. elektrijuhtivuste ja aktiivsuste abil, kui difusioonipotentiaal on kõrvaldatud.

Vastus: 0,1136; 0,1126.

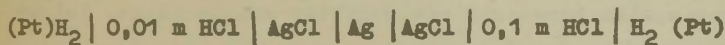
28. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C. 0,1 m ja 1 m HCl-lahuse ekvivalentjuhtivused on vastavalt 389,8 ja 332,8 S · cm². Võrrelda tulemust täpse elektromotoorse jõu väärtusega, mis on leitud aktiivsuste abil.

Vastus: 0,055 V.

29. Arvutada elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C. Aktiivsuskoefitsiendid leida tabelist. Määrata elemendi poolused.

Vastus: 0,1115.

4. POTENTSIOMEETRILISTE MÕÖTMISTE RAKENDUSI

Näited

9. Lahuses, mille pH on tarvis määrata, oli kinhüdroonelektroodi potentsiaal 0,1 N kalomelelektroodi suhtes 0,3394 V. Võrdluselektroodi potentsiaal katsetemperatuuril (25°C) oli 0,3335 V. Arvutada pH.

L a h e n d u s

Kuna ülesande tingimustes ei ole näidatud, kas kinhüdroodelektrood 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

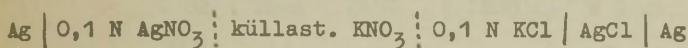
$$\varphi_{kh}^* = 0,3335 - 0,3394 = -0,006;$$

$$-0,006 = 0,699 - 0,059 \text{ pH} ,$$

$$\text{pH} = 12,0$$

Tuleb eelistada esimest lahendit, sest $\text{pH} = 12,0$ on väljaspool kinhüdroonelektroodi kasutamise piirkonda.

10. Arvutada AgCl lahustuvus ja lahustuvuskorrutis temperatuuril 25°C , kui elemendi



elektromotoorne jõud on 450 V .

L a h e n d u s

AgCl lahustuvuse leidmiseks $0,1 \text{ N KCl}$ -lahuses avaldame hõbekontsentratsioonieleменти emj.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} .$$

$0,1 \text{ N AgNO}_3$ -lahuses

$$a_2 = m_2 \cdot \gamma_2 = 0,1 \cdot 0,78 = 0,078 ,$$

seega

$$0,450 = 0,059 \log \frac{0,078}{a_1} ,$$

millest $a_1 = 1,83 \cdot 10^{-9}$.

Teades Ag^+ aktiivsust, saame arvutada lahustuvuskorrutise

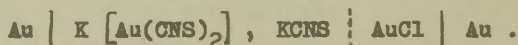
$$K_1 = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,89 \cdot 10^{-9} \cdot 0,078 = 1,43 \cdot 10^{-10} .$$

11. Arvutada potentsiomeetristest andmetest kompleksiooni $[\text{Au}(\text{CNS})_2]^-$ ebastabiilsuse konstant. On antud standardpotentsiaalid

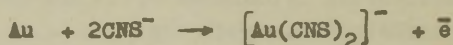
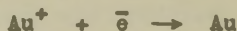
$$\varphi^{\circ}_{\text{Au}^+, \text{Au}} = 1,70 \text{ V}; \quad \varphi^{\circ}_{\text{Au}, [\text{Au}(\text{CNS})_2]^-} = 0,69 \text{ V}.$$

L a h e n d u s

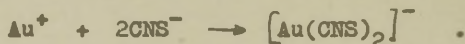
Koostame galvaanielemendi järgmise skeemi järgi



Elemendi elektroodidel kulgevad reaktsioonid



ning elemendis summaarne protsess



Viimasest võrrandist selgub, et elemendis kulgeva reaktsiooni tasakaalukonstant on arvuliselt võrdne kompleksühendi ebastabiilsuse konstandi K_m pöördväärtusega.

Võrrandist (VIII,8)

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K,$$

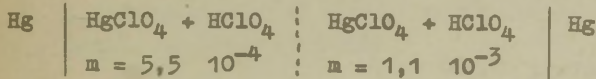
millest

$$\log K_m = -\log K = -\frac{E^{\circ}}{2,3 \frac{RT}{nF}} = -\frac{1,70 - 0,69}{0,059} = -17,12$$

ja

$$K_m = 7,6 \cdot 10^{-18}.$$

12. Määrata formaalselt ühevalentseks peetava Hg-iooni tegelik laeng elemendi



elektromotoorse jõu väärtusest 8,9 mV ($t = 25^\circ\text{C}$).

L a h e n d u s

Kontsentratsioonieleменти emj. võrrandis

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

asendame Hg-ioonide aktiivsused kontsentratsioonidega

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-4}}$$

millest

$$n = \frac{59,16}{8,9} \cdot \log 2 = 2.$$

Seega on tegelikiooni laeng 2, millest tuleneb kirjutusviis Hg_2^{++} .

Ülesanded

30. Kinhüdronoelektroodi potentsiaal tundmatu pH-ga lahuses on võrdne 0,251 V-ga küllastatud kalomelektroodi suhtes ($t = 18^\circ\text{C}$). Arvutada pH.

Vastus: 3,6.

31. Kinhüdroonelektroodidest koosneva kontsentratsioonilemendi emj. temperatuuril 18°C on $0,310\text{ V}$. Leida ühe elektrolüüdi pH, kui teiseks elektrolüüdiks on võetud $0,01\text{ m HCl}$.

Vastus: $7,42$.

32. Vesinikelektroodi potentsiaal küllastatud kalomel-elektroodi suhtes temperatuuril 18°C on $0,548\text{ V}$. Arvutada lahuse pH.

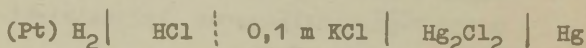
Vastus: $5,23$.

33. Ühele liitrile $0,22\text{ N CH}_3\text{COOH}$ -lahusele lisati $x\text{ ml } 0,50\text{ N NaOH}$ -lahust. Saadud lahusesse viidi vesinikelektrood ja määrati viimasest ning küllastatud kalomel-elektroodist koostatud elemendi emj. kompensatsioonimeetodil. Elemendi emj. väärtusele vastas kompensatsioonipunkt $36,4\text{ cm}$ kaugusel silla otsast. Westoni normaalelement ($E = 1,0183\text{ V}$) kompenseerus liugkontakti asendis $63,6$. Leida x , kui katsetemperatuur oli 18°C .

Vastus: 400 .

34. Määrata kinhüdroonelektroodi ja vesinikelektroodi potentsiaalide erinevus temperatuuril 25°C lahuses, mille $\text{pH} = 2,2$.

35. Elemendi

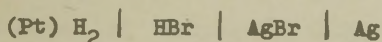


elektromotoorne jõud on $0,50\text{ V}$ temperatuuril 25°C . Määrata

a_{H^+} ja pH HCl-lahuses.

Vastus: pH = 2,78.

36. Arvutada 0,1 m ja 0,01 m HBr-lahuse aktiivsuskoeffitsiendid. On antud elemendi

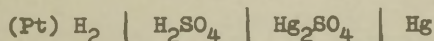


elektromotoorse jõu väärtused temperatuuril 25°C erinevate HBr-lahuse kontsentratsioonide korral

$m \cdot 10^3$	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

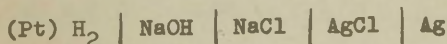


elektromotoorse jõu väärtusest.

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.

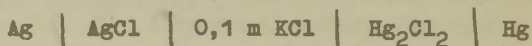
39. Elemendi



elektromotoorne jõud NaCl ja NaOH ühesuguse (küllalt mada-
la) molaalse kontsentratsiooni juures on püsiva väärtusega
1,0508 V ($t = 25^\circ\text{C}$). Arvutada nendest andmetest veeioon-
korrutis.

$$\text{Vastus: } 0,95 \cdot 10^{-14}$$

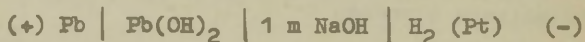
40. Määrata AgCl lahustuvus ja lahustuvuskorrutis
0,1 m KCl lahuses. On antud elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 25°C $E = 0,0455 \text{ V}$.

$$\text{Vastus: } 2,2 \cdot 10^{-9}; \quad 1,7 \cdot 10^{-10}$$

41. Arvutada $\text{Pb}(\text{OH})_2$ lahustuvuskorrutis temperatuuril
 25°C , kui on teada, et elemendi



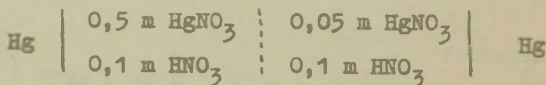
elektromotoorne jõud sellel temperatuuril on 0,404.

$$\text{Vastus: } 1,12 \cdot 10^{-15}.$$

42. Kasutades standardpotentsiaalide tabelit, arvutada
 PbSO_4 lahustuvuskorrutis.

$$\text{Vastus: } 1,74 \cdot 10^{-8}.$$

43. Elemendi



elektromotoorne jõud temperatuuril 17°C on $0,029\text{ V}$. Arvutada Hg-iooni valents.

Vastus: 2.

5. ELEKTROLÜÜS JA POLARISATSIOON

Näited 13. Raudplaadile pindalaga 1000 cm^2 sadestati elektrolüütiliselt tsingikiht. Arvutada kihi paksus, kui elektrolüüs kestis 25 min . ja voolutihedus oli $2,5\text{ A/dm}^2$.

L a h e n d u s

Faraday seadusest leiame sadenenud Zn hulga

$$q = \frac{E \cdot Q_e}{F} = \frac{65,38}{2} \cdot \frac{25 \cdot 60 \cdot 2,5 \cdot 10}{96500} = 12,7\text{ g}$$

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

$$h = \frac{1,776}{1000} = 1,766 \cdot 10^{-3}\text{ cm}.$$

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?

L a h e n d u s

Vaskelektroodi potentsiaal 0,01 M CuSO₄-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 V. Sellest arvutame vesiniku eraldumise alguse potentsiaali

$$\varphi_3 = -\eta + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -0,23 + 0,059 \log 1 \cdot 0,13 =$$

$$= -0,23 - 0,053 = -0,283 \text{ V.}$$

15. Arvutada kontsentratsioonipolarisatsiooni muutus plaatinaelektroodil FeCl₃-lahuse kontsentratsiooni muutumisel 0,25 M - 0,0312 M. Elektroodi polariseeritakse katoodina voolutihedusel 0,5 mA/cm². Difusioonilise kihi paksus võtta võrdseks katseliselt leitud ligikaudse suurusega 0,05 cm.

L a h e n d u s

Arvutame piirilise difusioonivoolu väärtused võrrandist (VIII,23)

$$i_d = nFD \frac{c}{\delta} ,$$

milles difusioonikoefitsiendi väärtuse võtame võrdseks

$$D = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} .$$

Seega

$$i'_d = 1 \cdot 96500 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,025 \cdot 0,25 =$$

$$= 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$$

ja

$$i''_d = 0,025 \cdot 0,0312 = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2 .$$

Edasi leiame kontsentratsioonipolarisatsiooni suurused võrrandist (VIII,22)

$$\Delta\varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) = 58 \log \left(1 - \frac{0,5}{6,25} \right) = 2,3 \text{ mV},$$

$$\Delta\varphi_2 = 58 \log \left(1 - \frac{0,5}{0,78} \right) = 26 \text{ mV} .$$

16. Arvutada katoodina polariseeritud elavhõbe-elektroodi potentsiaal 1 N HCl-lahuses küllastatud KCl-lahusega kalomelelektroodi suhtes. Voolutihedus katoodil on 10^{-2} A/cm^2 . Tafeli võrrandi konstandid vesiniku eraldumise protsessi korral elavhõbedal on $a = 1,40$ ja $b = 0,12 \text{ V}$.

L a h e n d u s

Tafeli võrrandist leiame vesiniku ülepinge suuruse antud tingimustes

$$\eta = a + b \log i = 1,40 + 0,12 \log 10^{-2} = 1,16 \text{ V}.$$

Katoodi potentsiaal normaalvesinikelektroodi suhtes on

$$\begin{aligned}\varphi &= -\eta + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -1,16 + 0,059 \log 0,81 = \\ &= -1,16 - 0,059 \cdot 0,091 = -1,165 \text{ V}.\end{aligned}$$

Kui võrdluselektroodiks valida küllastatud kalomel-elektrood, mille potentsiaali võtame võrdseks 0,245 V, siis saame katoodi potentsiaali

$$\varphi' = -1,165 - 0,245 = -1,410 \text{ V}.$$

Ülesanded

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 vaskkulonomeetris 30,4 g metalli. Arvutada NaOH saagis voolu järgi.

Vastus: 62,8% .

47. Läbi nitrobenseenilahuse juhiti 26,5 ampertundi voolu, mille toimele eraldus katoosil 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 katooli ruumala oli 5 l, anodi 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 elektroodreaktsiooni 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 milliliit-

rites 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 plaatinale 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 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. Arvutada katoodina polariseeritud pliielektroodi potentsiaal 1 N H_2SO_4 -lahuses. Voolutihedus katoodil on 1 mA/cm^2 . Tafeli võrrandi konstandid vesiniku eraldumise protsessi korral pliiil on $a = 1,56$ ja $b = 0,12 \text{ V}$.

Vastus: $1,20 \text{ V}$.

63. Tabelis on toodud andmed vesiniku eraldumise ülepinge kohta nikkelelektroodil 1 N H_2SO_4 -lahuses. Määrata graafiliselt Tafeli võrrandi konstandid.

$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	1	2	5	10	20
$\eta \text{ (V)}$	0,308	0,340	0,385	0,417	0,452

Vastus: $a = 0,637$ ja $b = 0,11 \text{ V}$.

1. MITSELLI EHITUS. ELEKTROKINEETILISED NÄHTUSED.
KOAGULATSIOON

Iga kolloidlahus koosneb kahest osast: mitsellidest ja intermitsellaarsest vedelikust. Mitsell koosneb aga tuumast ja seda ümbritsevast elektrilisest kaksikkihist. Elektriline kaksikkiht omakorda jaguneb adsorbseks ja difuusseks kihiks. Adsorbse kihi sisemise poole moodustavad potentsiaali määravad ioonid, välise poole ja difuusse kihi aga vastasioonid.

Rakendades välist elektrivälja hakkavad osakesed (tuum koos adsorbse kihiga) liikuma ühe elektroodi suunas (elektroforees). Samal ajal difuusse kihi ioonid, haarates kaasa osa intermitsellaarset vedelikku, liiguvad teise elektroodi suunas (elektro-osmoos). Teiselt poolt pannes tahke faasi ja vedeliku teineteise suhtes liikuma mehhaanilise mõju toimetel, saame potentsiaali gradiendi liikumise suunas (voolamise või sedimentatsiooni potentsiaal). Sellise liikumise kiirust või potentsiaali gradienti määrab elektrokineetiline (ζ) potentsiaal.

ζ -potentsiaali suurust (V) võime arvutada elektroforeesil osakese liikumise kiiruse, elektro-osmoosil ülekantud vedeliku hulga ja voolamise potentsiaali järgi.

$$\zeta = 1,2 \cdot 10^3 \frac{\pi \cdot \eta \cdot l_t}{t \cdot \gamma \cdot \epsilon} \quad (\text{IX}, 1)$$

$$\zeta = 3,6 \cdot 10^5 \frac{\pi \cdot \eta \cdot V \cdot z e}{j \cdot t \cdot \epsilon} \quad (\text{IX}, 2)$$

$$\zeta = 2,7 \cdot 10^5 \frac{\pi \cdot \eta \cdot \chi \cdot E}{\varepsilon \cdot \rho} \quad (\text{IX}, 3)$$

kus η, χ, ε on vedeliku viskoossus (puasides), erijuhtivus ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ja dielektriline konstant,

l_t - osakese edasinihkumine (cm) aja t (sek) jooksul,

χ - potentsiaali gradient, mis on leitav seosest

$$\chi = \frac{U}{300 \cdot l}$$

kusjuures U rakendatud pinge (V) ja l elektroodide vaheline kaugus (cm),

v - ülekantud vedeliku hulk (ml),

I - voolutugevus (A),

p - rõhk (torrides),

E - voolamise potentsiaal (V).

SI süsteemis ζ potentsiaali (V) võime leida seosest

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{\chi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (\text{IX}, 4)$$

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \chi \cdot v}{j \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (\text{IX}, 5)$$

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \chi \cdot E}{p \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (\text{IX}, 6)$$

kus u - osakese liikumiskiirus m/s,

η - viskoossus ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$),

χ - potentsiaali gradient ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$),

ε - erijuhtivus ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$),

v - ruumalaline kiirus ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),

p - rõhk ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$),

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$.

Elektrolüütide toimel toimub kolloidlahustes koagulatsioon. Koagulatsiooni kutsub esile ioon, mille läengu märk

on vastupidine osakese laengu märgile ning selle koaguleeriv toime on seda suurem, mida suurem koaguleeriva iooni valents (Schultze-Hardy reegel). Vähimat elektrolüüdi kontsentratsiooni (millimoolides ühe liitri kolloidlahuse kohta), mis kutsub esile nähtava koagulatsiooni, nimetatakse koagulatsiooniläveks ning see on arvutatav seosest

$$L = \frac{v_e \cdot M \cdot 1000}{v_s + v_e}, \quad (\text{IX},7)$$

kus v_e - elektrolüüdi lahuse ruumala (ml)

M - lahuse molaarsus,

v_s - kolloidlahuse ruumala (ml).

Osakeste arvu muutust ajas kiirel koagulatsioonil saame arvutada Smoluhovski võrrandist

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right), \quad (\text{IX},8)$$

kus n_0 - osakeste üldine arv sooli ruumala ühikus enne koagulatsiooni,

n - osakeste arv sooli ruumala ühikus ajamomendil t ,

$$K = \frac{4RT}{3 \eta N_A} \quad \text{koagulatsioonikiiruse konstant.}$$

Kui eksperimentaalsetest andmetest määratud koagulatsiooni kiiruse konstant ei ühti arvutatud väärtusega, siis on tegemist aeglase koagulatsiooniga. Smoluhovski tõi ka mõiste "koagulatsiooni poolestusaeg" Θ (aeg, mille vältel osakeste arv väheneb kaks korda).

$$\Theta = \frac{1}{Kn_0}. \quad (\text{IX},9)$$

Seda arvestades saame võrrandist (IX,8)

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\theta}}, \quad \theta = \frac{t}{\frac{n_0}{n} - 1}. \quad (\text{IX},10)$$

Kui θ pole püsiv suurus erinevatel ajamomentidel, siis tähendab, et kulgeb aeglane koagulatsioon.

Näited

1. AgCl sooli valmistamisel segati
12 ml 0,02 N KCl-lahust ja 100 ml
0,005 N AgNO₃-lahust. Kirjutada mitselli valem.

L a h e n d u s

Leiame aine hulga mg-ekvivalentides:

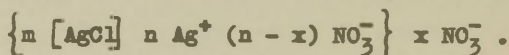
12 ml 0,02 N KCl-lahuses sisaldub

$$12 \cdot 0,02 = 0,24 \text{ mg-ekv. KCl.}$$

100 ml 0,005 N AgNO₃-lahuses sisaldub

$$100 \cdot 0,005 = 0,5 \text{ mg-ekv. AgNO}_3.$$

Lahuses on ülekaalus Ag⁺-ioonid (potentsiaali määravad ioonid) ning mitselli valem on seega järgmine:



2. 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.

L a h e n d u s

1. Arvutame potentsiaali gradiendi

$$\chi = \frac{U}{300 \cdot 1} = \frac{150}{300 \cdot 30} = \frac{1}{60}$$

2. Arvutame ζ -potentsiaali

$$\zeta = 1,2 \cdot 10^3 \frac{\pi \eta l t}{t \chi \varepsilon} = \frac{1,2 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 60 \cdot 2,4}{20 \cdot 60 \cdot 81} = 0,056 \text{ V.}$$

3. Kvartsmembraani ζ -potentsiaal on 44 mV. Arvutada 20 minuti jooksul läbi membraani voolanud vedeliku hulk, kui voolutugevus on 0,8 A ja vedeliku erijuhtivus $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Keskkonna viskoossus ja dielektriline konstant on samad, mis näites 2.

L a h e n d u s

Läbi membraani voolanud vedeliku hulga leiame seosest (IX,2).

$$v = \frac{\zeta \cdot I \cdot t \cdot \varepsilon}{3,6 \cdot 10^5 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \chi} = \frac{0,044 \cdot 0,8 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 81}{3,6 \cdot 10^5 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}} = 202 \text{ ml.}$$

4. Millise rõhuga tuleb suruda KCl-lahust läbi keraamilise membraani, et voolamise potentsiaal oleks $4 \cdot 10^{-3} \text{ V}$? ζ -potentsiaal keraamilisel membraanil on $3 \cdot 10^{-3} \text{ V}$, kesk-

konna erijuhtivus $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, dielektriline konstant 81, elektriline konstant $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ja keskkonna viskoossus $10^{-3} \text{ N} \cdot \text{sek} \cdot \text{m}^{-2}$.

L a h e n d u s

Seosest (IX,6) saame

$$P = \frac{\eta \cdot \alpha \cdot E}{\zeta \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} = \frac{10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 2,42 \cdot 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}.$$

5. Kolme kolbi oli valatud igasse 20 ml $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli. Koagulatsioonile esilekutsumiseks oli vajalik lisada esimesse 2,1 ml 1,0 M KCl-lahust, teise 12,5 ml 0,01 M Na_2SO_4 -lahust ja kolmandasse 7,4 ml 0,001 M Na_3PO_4 -lahust. Arvutada koagulatsiooniläved ja määrata osakeste laengu märk.

L a h e n d u s

Arvutame koagulatsiooniläved, lähtudes seosest (IX,7)

$$L_{\text{KCl}} = \frac{2,1 \cdot 1,0 \cdot 1000}{20 + 2,1} = 95 \text{ mmool} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$L_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{12,5 \cdot 0,01 \cdot 1000}{20 + 12,5} = 3,85 \text{ mmool} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$L_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{7,5 \cdot 0,001 \cdot 1000}{20 + 7,5} = 0,27 \text{ mmool} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Kuna aniooni laengu tõustes koagulatsiooniläved vähenevad, järeldub Schultze-Hardy reeglist, et osakesed on laetud positiivselt.

6. Mitu korda väheneb osakeste arv ZnO aerosoolis 5 sek., 60 sek. jooksul pärast koagulatsiooni algust, kui katse algul oli 1 m^3 õhus $20 \cdot 10^{15}$ osakest? Smoluhovski võrrandi konstant on $3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

L a h e n d u s

Osakeste arvu mingil ajamomendil saame arvutada seosest (IX,8).

$$n' = \frac{n_0}{1 + Kn_0 t} = \frac{20 \cdot 10^{15}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \cdot 20 \cdot 10^{15} \cdot 5} =$$

$$= 6,45 \cdot 10^{14}$$

$$n'' = \frac{20 \cdot 10^{15}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \cdot 20 \cdot 10^{15} \cdot 60} = 5,54 \cdot 10^{13} .$$

Seega 5 sek. pärast vähenes osakeste arv 31 ja 60 sek. pärast 361 korda.

Ülesanded

1. Kui suur ruumala $0,005 \text{ N AgNO}_3$ lahust võib lisada $25 \text{ ml } 0,016 \text{ N KI}$ -lahusele, et tekiks veel negatiivselt laetud osakestega AgI sool? Kirjutada mitselli valem.

Vastus: $< 80 \text{ ml}$.

2. $20 \text{ ml } 0,01 \text{ N KBr}$ -lahusele lisati $32 \text{ ml } 0,004 \text{ N AgNO}_3$ -lahust. Kirjutada mitselli valem. Millise elektroodi suunas liiguvad osakesed elektrofooresil?

3. 10 ml 0,002 N AgNO_3 -lahusele lisati 1 ml 0,01 N KI-lahust ja 4 ml 0,004 N KCl-lahust. Millise elektroodi suunas liiguvad osakesed elektroforeesil?

4. Kirjutada mitselli valem kulla hüdrosoolis, kui stabiliseerivaks elektrolüüdiks on KAuO_2 . Milline elektrolüütidest NaCl, Na_2SO_4 , BaCl_2 , MgSO_4 , K_2HPO_4 , FeCl_3 omab vähima koagulatsiooniläve?

5. $\text{Al}(\text{OH})_3$ sool valmistati AlCl_3 hüdrolüüsil. Kirjutada mitselli valem.

6. Leida kolloidosakese laeng ja põhjendada järeldust, kui sooli koaguleerimisel erinevate elektrolüütidega saadi järgmised koagulatsiooniläved:

$$L_{\text{KCl}} = 60 \text{ mg-ekv. l}^{-1}, \quad L_{\text{MgSO}_4} = 0,9 \text{ mg-ekv. l}^{-1},$$

$$L_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} = 57 \text{ mg-ekv. l}^{-1}, \quad L_{\text{AlCl}_3} = 0,09 \text{ mg-ekv. l}^{-1}.$$

7. Milline kogus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -lahust, kontsentratsiooniga 0,01 kmooli m^{-3} , on tarvis 10^{-3} m^3 As_2S_3 sooli koaguleerimiseks, kui koagulatsioonilävi $L = 96 \cdot 10^{-6}$ kmooli m^{-3} .

$$\text{Vastus: } 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.$$

8. Koaguleerimiseks oli 10 ml $\text{Fe}(\text{OH})_3$ soolile tarvis lisada 0,95 ml 1,0 M KCl-lahust või 4,7 ml 0,015 M Na_2SO_4 -lahust või 1,9 ml 0,002 M Na_2HPO_4 -lahust. Arvutada koagulatsiooniläved ja nende põhjal määrata kolloidosakese

laengu märk.

$$\text{Vastus: } L_{\text{KCl}} = 86,8 \text{ mmool} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$L_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 4,8 \text{ mmool} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$L_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0,3 \text{ mmool} \cdot \text{l}^{-1} .$$

9. Kulla sooli koagulatsioonil NaCl-lahuse toimel saadi järgmised andmed.

Koagulatsiooni kestus sek.	0	60	120	420	900
Üldine osakeste arv 1 m^3 lahuses $n \cdot 10^{-14}$	5,22	4,35	3,63	2,31	1,48

Keskonna viskoossus $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$, temperatuur 293°K , Arvutada koagulatsioonikiiruse konstandi keskmine väärtus ning võrrelda suurusega

$$K = \frac{4RT}{3 \eta N_A} .$$

$$\text{Vastus: } K_{\text{eks.}} = 6,44 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1},$$

$$K_{\text{teor.}} = 5,35 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} .$$

10. Arvutada koagulatsioonikiiruse konstant (keskmine väärtus), lähtudes järgmistest andmetest.

Koagulatsiooni kestus sek.	0	1	2	4	10
Üldine osakeste arv 1 m^3 lahuses $n \cdot 10^{-17}$	16,0	1,78	0,99	0,50	0,20

$$\text{Vastus: } K = 4,88 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ sek}^{-1}$$

11. Arvutada koagulatsiooni poolestusaeg järgmiste andmete põhjal.

Koagulatsiooni kestus sek.	0	100	196	255	335	520
Üldine osakeste arv 1 m^3 lahuses $n \cdot 10^{-14}$	5,00	3,90	3,18	2,92	2,52	2,00

$$\text{Vastus: } \theta = 350 \text{ sek.}$$

12. Mitu korda väheneb osakeste arv aerosoolis 1, 10, 100 sek. jooksul pärast koagulatsiooni algust, kui osakese raadius on $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$, kontsentratsioon $1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ja aine tihedus on $2,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Smoluhovski võrrandi konstant on $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^3 \text{ sek}^{-1}$.

$$\text{Vastus: } 5,1; 41,8 \text{ ja } 409 \text{ korda.}$$

13. Kontrollida Smoluhovski teooria kehtivust seleeni sooli koagulatsioonil KCl toimel, kasutades järgmisi andmeid.

Koagulatsiooniki- kestus sek.	0	0,7	4,3	19,0	43,0	73	167
Üldine osakeste arv 1 m^3 lahu- ses $n \cdot 10^{-14}$	29,7	20,9	19,1	14,4	10,7	7,7	6,5

Vastus: Ei kehti.

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 81 ja viskoossus 1 sentipuaas.

Vastus: 40,6 mV.

15. 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.

16. Arvutada kolloidosakeste liikumiskiirus, kui $\zeta = 0,058$ V, välise välja gradient $5 \cdot 10^{-2} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, keskkonna viskoossus $10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$, dielektriline konstant 81, dielektriline konstant $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$.

Vastus: $2,08 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

17. Arvutada As_2S_3 sooli osakeste ζ -potentsiaal, kui välise välja gradient $8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ning osakesed liiguvad

5 min. jooksul 7,18 mm. Keskkonna dielektriline konstant ja viskoossus on samad, mis ülesandes 14.

Vastus: 41,8 mV.

18. Vesiniku mullike 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.

19. Läbi keraamilise membraani voolas voolutugevuselt 0,7 A 15 min. jooksul 180 ml vedelikku, mille erijuhtivus on $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Arvutada ζ -potentsiaal, kui keskkonna dielektriline konstant ja viskoossus on samad, mis ülesandes 14.

Vastus: 16,8 mV.

20. Arvutada läbi poorse plaadi 1 tunni jooksul voolanud vedeliku hulk, kui ζ -potentsiaal on 50 mV, rakendatud voolutugevus 1,4 A ja vedeliku erijuhtivus $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Keskkonna viskoossus on $8 \cdot 10^{-2}$ puaasi ning dielektriline konstant 80.

Vastus: 1,59 l.

21. Arvutada ζ -potentsiaal piirpinnal kvarts - KCl vesilahus, kui elektro-osmoosi iseloomustavad järgmised andmed: voolutugevus $2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$, 11 sek. jooksul kandus üle $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ lahust, keskkonna erijuhtivus $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, viskoossus $1 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$, dielektriline konstant

81 ja elektriline konstant $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$.

Vastus: $3,93 \cdot 10^{-2} \text{ v}$.

22. Joonistada ζ -potentsiaali sõltuvus kvartsmembraani pooride diameetrist $\zeta = f(d)$, kasutades järgmisi elektro-osmoosil saadud eksperimentaalseid andmeid.

Poori diameeter $d \cdot 10^6 \text{ m}$	3,0	35,0	70,0	150,0
Ruumiline kiirus $v \cdot 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	0,12	0,24	0,34	0,37

Katse teostamisel oli voolutugevus $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ A}$, erijuhtivus $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, viskoossus, dielektriline konstant ja elektriline konstant samad, mis ülesandes 21.

23. Läbi kollooidiumkile suruti NaCl-vesilahust rõhuga $2 \cdot 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Arvutada voolamise potentsiaal, kui ζ -potentsiaal oli $5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$, lahuse erijuhtivus oli $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, viskoossus, dielektriline konstant ja elektriline konstant on samad kui ülesandes 21.

Vastus: $5,67 \cdot 10^{-3} \text{ V}$.

24. Arvutada ζ -potentsiaal piirpinnal membraan-etaanool, kui voolamise potentsiaal on $0,7 \text{ V}$, rakendatud rõhk $7,9 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, erijuhtivus $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, viskoossus $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$, dielektriline konstant ja elektriline konstant on samad, mis ülesandes 21.

Vastus: $1,58 \cdot 10^{-2} \text{ v}$.

25. Arvutada voolamise potentsiaal, kui KCl-lahuse elektro-osmoosil läbi polüstürool membraani on voolutugevusel $4 \cdot 10^{-4}$ A ruumalaline kiirus $0,8 \cdot 10^{-9}$ m³·s⁻¹, teiselt poolt vedeliku surumiseks läbi membraani on tarvis rakendada rõhku $2 \cdot 10^4$ N·m⁻².

Vastus: $4 \cdot 10^{-2}$ V.

26. Arvutada piirpinnal kvarts-NaCl-lahuse voolamise potentsiaali sõltuvus elektrolüüdi kontsentratsioonist.

NaCl kontsentratsioon kmool · m ⁻³	Destilleeritud vesi	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Keskkonna erijuh-tivus S · m ⁻¹	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$15,4 \cdot 10^{-3}$
ζ -potentsiaal mV	44,0	96,0	108,0	100,0

Keskkonna viskoossus $1 \cdot 10^{-3}$ N·s·m⁻² rõhk $50 \cdot 10^2$ N·m⁻¹
 ϵ ja ϵ_0 on samad kui ülesandes 21.

2. DISPERSSETE SÜSTEEMIDE OPTILISED OMADUSED. MOLEKULAARKINEETILISED NÄHTUSED

Valguse hajumist disperssetes süsteemides väljendab Rayleigh valem

$$I = 24 \pi^3 I_0 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{Nv^2}{\lambda^4} = K \frac{Nv^2}{\lambda^4}, \quad (\text{IX}, 11)$$

kus I_0 , I - pealelangeva ja hajutatud valguse intensiivsused,

n_0 , n - dispersioonikeskkonna ja dispersse faasi murdumisnäitajad,

N - hajutavate osakeste arv ruumalaühikus,

v - osakese ruumala,

λ - pealelangeva valguse lainepikkus.

Kuna osakeste kaaluline kontsentratsioon $c = N \cdot v$, siis teiste suuruste konstantsuse korral saame võrrandist (IX,11)

$$I = K' \cdot c \cdot v. \quad (\text{IX}, 12)$$

Mõõtes ühe lahuse poolt hajutatud valguse intensiivsust teise suhtes, saame:

$$\frac{I_x}{I_{st}} = \frac{h_{st}}{h_x} = \left(\frac{c_x}{c_{st}} \right) v = \text{const} =$$

$$= \left(\frac{r_x^3}{r_{st}^3} \right) c = \text{const} \quad (\text{IX}, 13)$$

Osakesi võime otseselt jälgida ultramikroskoobi abil. Loetledes osakeste arvu N mingis ruumalas v , saame, tehes eelduse osakese kuju kohta, välja arvutada osakese mõõtmeid kuubikujulise osakese korral,

$$l = \sqrt[3]{\frac{m \cdot v}{N \cdot d}}, \quad (\text{IX}, 14)$$

ja kerakujulise osakese korral

$$\zeta = \sqrt[3]{\frac{3m \cdot v}{4N \cdot d}} = 0,619 \sqrt[3]{\frac{m \cdot v}{N \cdot d}}, \quad (\text{IX}, 15)$$

kus l - kuubikujulise osakese serva pikkus,
 ζ - kerakujulise osakese raadius,
 m - dispersse faasi kaal ruumalas v ,
 d - dispersse faasi tihedus.

Disperssed süsteemid ei erine molekulaarkineetilistelt omadustel põhimõtteliselt tavalistest lahustest. Erinevus on ainult nähtuse intensiivsuses.

Osakeste Browni liikumist iseloomustab keskmine nihe

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta\zeta}}, \quad (\text{IX}, 16)$$

kus ζ - osakese raadius,
 t - kahe vaatlusmomendi vaheline aeg.

Difusiooni kiirust disperseeritud süsteemides saab leida Ficki võrrandist

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx}, \quad (\text{IX}, 17)$$

kus dm - aine hulk, mis aja dt jooksul
difundeerub läbi pinna S ,

$\frac{dc}{dx}$ - kontsentratsiooni gradient,

D - difusiooni koefitsient, kusjuures

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad . \quad (\text{IX}, 18)$$

Võrranditest (IX,16) ja (IX,18) saame

$$D = \frac{\Delta^2}{2t} \quad . \quad (\text{IX}, 19)$$

Osmootset rõhku Π disperseeritud süsteemides võime saavutada lähtudes vant' Hoffi võrrandist

$$\Pi = c RT = \frac{m}{M} RT = \frac{N}{N_A} RT \quad , \quad (\text{IX}, 20)$$

kus c - molaarne kontsentratsioon,

m - aine hulk 1 l lahuses,

N - osakeste arv 1 l lahuses.

Kahe süsteemi korral, mis sisaldavad sama hulga, kuid erineva osakese suurusega ainet, võime kerakujuliste osakeste korral, lähtudes seosest (IX, 20), kirjutada

$$\frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (\text{IX}, 21)$$

Osakestele disperssetes süsteemides mõjub peale difusioonijõu veel raskusjõud. Nende jõudude koosmõju tulemusena saabub süsteemis dünaamiline tasakaal, mis väljendub aine kontsentratsiooni vähenemises üleminekul alumistelt kihtidelt ülemistele. Osakeste jaotust sellises süsteemis väljendab Laplace võrrand

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = \frac{Mgh}{RT} . \quad (\text{IX},22)$$

Kolloidlahustes peame arvestama ka Archimedese seadust ning seosest (IX,22) saame:

$$2,3 \log \frac{n_0}{n_1} = \frac{N_A mg}{RT} \left(\frac{d - d_0}{d} \right) h . \quad (\text{IX},23)$$

Küllalt suurte osakeste korral on ülekaalus sedimentatsioon, mille kiirust võib arvutada järgmiselt:

$$v = \frac{2}{9} \frac{\tau^2 (d - d_0) g}{\eta} . \quad (\text{IX},24)$$

Näited

7. Hõbeda kolloidlahus, mis sisaldab 1 liiris 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 $10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

L a h e n d u s

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 $1 \cdot 10^{-3}$ g hõbedat, pärast 100-kordset lahjendamist sisaldub 1 liitris lahuses $1 \cdot 10^{-5}$ g hõbedat. Seega ruumalas v sisaldub

$$m_1 = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-10} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ g} .$$

3. Arvutame ühe osakese massi ja ruumala.

$$m_0 = 1 \cdot 10^{-15} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ g}$$

$$v_0 = \frac{m}{d} = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{10,5} = 9,524 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 .$$

4. Osakese raadiuse saame lähtudes kera ruumala valemist:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt[3]{\frac{3v_0}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 9,524 \cdot 10^{-18}}{4\pi}} = \\ &= 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ cm} . \end{aligned}$$

8. Kui suur on glütserosooli osakeste ($r = 100 \text{ nm}$) keskmine nihe 10 sekundi jooksul temperatuuril 67°C , kui glütseriini viskoossus sellel temperatuuril on 0,001 puuasi? Arvutada difusioonikoefitsient samal temperatuuril.

L a h e n d u s

1. Lähtudes seosest (IX,16) arvutame keskmise nihke:

$$\Delta = \sqrt{\frac{8,314 \cdot 10^7 \cdot 340 \cdot 10}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 3,142 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-5}}} =$$

$$= 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ cm} .$$

2. Arvutame seosest (IX,19) difusioonikoefitsiendi:

$$D = \frac{(2,23 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 10} = 2,49 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} .$$

9. Kulla hüdrosool koosneb osakestest, mille diameeter on 2 nm. Arvutada temperatuuril 27°C kõrgus, millel osakes-
te arv väheneb kaks korda, kui lahuse tihedus on 1,0 g cm⁻³
ja kulla tihedus 19,3 g cm⁻³.

L a h e n d u s

1. Arvutame osakese massi:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho = \frac{4}{3} \pi (1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 19,3 = 8,08 \cdot 10^{-20} \text{ g} .$$

2. Arvutame seosest (IX,23) lähtudes kõrguse:

$$h = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 300 \cdot 19,3 \cdot \log 2}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 8,08 \cdot 10^{-20} \cdot 981 \cdot (19,3 - 1)} = 383 \text{ cm} .$$

10. As_2S_3 hüdrosool sisaldab 7,2 g As_2S_3 liitris. Osakeste keskmine raadius on 10 nm. Arvutada osmootne rõhk 0°C juures, kui As_2S_3 tihedus on $2,8 \text{ g cm}^{-3}$. Arvutada koloidosakese mass (süsinikuühikutes). Milline oleks lahuse osmootne rõhk, kui As_2S_3 moodustaks tõelise lahuse?

L a h e n d u s

1. Arvutame ühe osakese massi:

$$m = v \cdot d = \frac{4}{3} \pi r^3 d = \frac{4}{3} \pi (1 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 2,8 =$$

$$= 1,173 \cdot 10^{-17} \text{ g} .$$

2. Arvutame osakeste arvu 1 liitris soolis:

$$N = \frac{7,2}{1,173 \cdot 10^{-17}} = 6,14 \cdot 10^{17} .$$

3. Arvutame osmootse rõhu seosest (IX,20):

$$\Pi_1 = \frac{6,14 \cdot 10^{17} \cdot 62,3 \cdot 273}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ torri}$$

$$R = 62,3 \text{ l} \cdot \text{torr} \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} .$$

4. Arvutame osmootse rõhu tõelises lahuses.

Tõelises lahuses on

$$N_2 = \frac{7,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{246} = 1,76 \cdot 10^{22} \text{ molekuli} .$$

Seega seosest (IX,21)

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{1,76 \cdot 10^{22}}{6,14 \cdot 10^{17}} = 2,87 \cdot 10^4$$

$$P_2 = 1,73 \cdot 10^{-2} \cdot 2,87 \cdot 10^4 = 497,2 \text{ torri.}$$

5. Arvutame osakese kaalu (sü):

$$M_0 = 246 \cdot 2,87 \cdot 10^4 = 7,06 \cdot 10^6 \text{ s ü.}$$

Ülesanded

27. Kulla hüdrosooli, mis sisaldab 50 mg Au liitris, lahjendati 1000 korda ning uuriti ultramikroskoobiga. Osakeste arv vaateväljas, mille pindala $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ ja sügavus $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, oli 65. Oletades, et osakesed on kerakujulised, arvutada keskmine raadius, kui kulla tihedus on $19,3 \text{ g cm}^{-3}$.

$$\text{Vastus: } 5,75 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

28. Lahus, mis sisaldas $1 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ milliliitris, lahjendati 1000 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 Fe_2O_3 tihedus on $5,2 \text{ g cm}^{-3}$.

$$\text{Vastus: } 9,16 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

29. As_2S_3 hüdrosooli, mis sisaldab 0,25 g As_2S_3 liitris, lahjendati 5000 korda. Ultramikroskoobi vaateväljas, mille pindala $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ ja sügavus $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$, oli keskmiselt 20 osakest. Oletades, et osakesed on kerakujulised, arvutada osakeste keskmine raadius, kui As_2S_3 tihedus on $2,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: $2,57 \cdot 10^{-6}$.

30. Ultramikroskoobi abil leiti väävli hüdrosoolis ruumala $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$ kohta 100 osakest. Sooli kontsentratsioon on $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Arvutada kerakujuliste väävli-osakeste keskmine raadius, kui väävli tihedus on $2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Vastus: $1,158 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

31. Punase valguse (spektraaljoon A) lainepikkus on $0,76 \mu\text{m}$, aga sinise valguse (spektraaljoon G) lainepikkus on $0,43 \mu\text{m}$. Kumma valguse korral on valguse hajumine dispersses süsteemis suurem ja mitu korda?

Vastus: 9,7 korda.

32. Mitu korda muutub hajunud valguse intensiivsus kolloidlahuses, kui valguse, mille lainepikkus on $680 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, asemel kasutada valgust lainepikkusega $530 \cdot 10^{-9} \text{ m}$?

Vastus: 2,7 korda.

33. Kahe mastiksi hüdrosooli nefelomeetrilisel võrdlemisel vastas osakestele, mille raadius on 100 nm, samba kõrgus 8,1 mm, uuritavale soolile vastas samba kõrgus 27mm.

Arvutada osakeste raadius uuritavas soolis.

Vastus: 66,7 nm .

34. Nefelomeetrilistel määramistel 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: $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

35. Nefelomeetrilistel mõõtmistel vastas osakestele, mille raadius oli $20 \mu\text{m}$, samba kõrgus 10,25 cm. Arvutada osakeste raadius teises sama kontsentratsiooniga lahuses, kui mõõtmistel saadi samba kõrguseks 8,62 cm.

Vastus: $21,5 \mu\text{m}$.

36. Mastiksi sooli nefelomeetrilisel uurimisel oli standardlahuse $\tau = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ korral samba kõrguseks $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, uuritavas lahuses saadi samba kõrguseks $19,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Arvutada raadius.

Vastus: $7,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$.

37. Kumb emulsioonidest, kas benseen vees või tetra-kloorisüsinik vees, hajutab rohkem valgust sama kontsentratsiooni ja osakese suuruse korral, kui

$$n_{\text{C}_6\text{H}_6}^{20} = 1,502; \quad n_{\text{CCl}_4}^{20} = 1,463; \quad n_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 1,333 .$$

Vastus: benseen vees.

38. Kas emulsioon bensiin vees või n-pentaan vees hajutab rohkem valgust, kui

$$n_{\text{bensiin}}^{20} = 1,38; \quad n_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^{20} = 1,36; \quad n_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 1,33;$$

Vastus: bensiin vees.

juhul kui osakeste suurus ja kontsentratsioon on samad?

39. 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.

$$\text{Vastus: } 9,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm; } 4,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

40. Arvutada kolloidosakese raadius, kui keskmine nihe 1 minuti jooksul on $10,65 \mu\text{m}$ ja keskkonna viskoossus temperatuuril 20°C on 0,0105 puuasi.

$$\text{Vastus: } 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

41. Osakeste, mille raadius on 27 nm, keskmine nihe oli $7 \mu\text{m}$. Kui suur on keskmine nihe samast ainest osakestel, mille raadius on 52 nm?

$$\text{Vastus: } 5,04 \mu\text{m.}$$

42. Osakeste keskmine nihe on õhus 8 korda, vesinikus 15 korda suurem kui vees. Arvutada õhu ja vesiniku viskoossus, kui vee viskoossus on 0,01 puuasi.

$$\text{Vastus: } 1,56 \cdot 10^{-4}; \quad 4,44 \cdot 10^{-5} \text{ puuasi.}$$

43. Arvutada NH_4Cl aerosoolis osakeste keskmine nihe 5 sek. jooksul, kui osakeste raadius on 10^{-6} m . Õhu viskoossus on $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$. Kuidas muutub nihe, kui osakeste

raadius on 10^{-7} m.

$$\text{Vastus: } 6,36 \cdot 10^{-7} \text{ m; } 2,08 \cdot 10^{-6} \text{ m.}$$

44. Millise kiirusega settivad udu tilgakesed, kui tilgakeste raadius on 10^{-5} m? Õhu viskoossus on $1,8 \cdot 10^{-5}$ N·s·m⁻², õhu tihedust võib mitte arvestada.

$$\text{Vastus: } 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ ms}^{-1} .$$

45. Arvutada NH₄Cl ($d = 1,45 \cdot 10^3$ kg m⁻³) aerosoolis osakeste settimise kiirus, kui osakeste raadius on $5 \cdot 10^{-7}$ m. Õhu viskoossus on sama kui ülesandes 44.

$$\text{Vastus: } 4,38 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} .$$

46. Arvutada savi osakeste efektiivne raadius, kui osakeste settimiskiirus on $0,01$ cm s⁻¹. Savi tihedus on $2,4$ g cm⁻³ ja suspensiooni viskoossus 1 sentipuaas.

$$\text{Vastus: } 5,73 \cdot 10^{-4} \text{ cm} .$$

47. Kuidas muutub kolloidosakeste difusiooni koefitsient disperseeriva aine lisamisel, kui raadius enne disperseerimise lisamist oli $15 \cdot 10^{-10}$ m, pärast aga $9,5 \cdot 10^{-10}$?

$$\text{Vastus: } 1,58 \text{ korda.}$$

48. As₂S₃ soolis ($\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ puaasi) on osakeste raadius 20 nm. Arvutada difusioonikoefitsient temperatuuril 15°C.

$$\text{Vastus: } 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} .$$

49. Osakestel, mille läbimõõt 30 nm, on keskmine nihe 7 sekundi jooksul $8,1 \mu\text{m}$, aga osakestel, mille läbimõõt on 111 nm, on keskmine nihe samas keskkonnas sama aja vältel $4,2 \mu\text{m}$. Mitu korda erinevad difusioonikoefitsiendid?

Vastus: 3,7 korda.

50. Osakeste arvu loendamisel seleeni hüdrosoolis temperatuuril 19°C kõrgustel, mille vahe on $100 \mu\text{m}$, saadi järgmised tulemused: alumisel 733, 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: $1,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

51. Elavhõbeda hüdrosoolis on osakeste keskmine läbimõõt $0,05 \mu\text{m}$. Millisel kõrgusel nõu põhjast väheneb sooli kontsentratsioon kolm korda, kui temperatuur on 17°C , elavhõbeda tihedus $13,56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ja sooli tihedus $1,06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: $5,49 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$.

52. Kasutades hüpsomeetrilist seadust, arvutada kõrgus, millel lämmastiku kontsentratsioon atmosfääris väheneb kaks korda.

Vastus: $5,73 \text{ km}$.

53. Õhk sisaldab ruumalaliselt 21% hapnikku. Arvutada hapniku partsiaalne rõhk 7 km kõrgusel temperatuuril -23°C .

Vastus: 14 torri.

54. Osakeste arvu loendamisel kulla hüdrosoolis, temperatuuril 20°C kõrgustel, mille vahe $80\ \mu\text{m}$, 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 $1,02\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

$$\text{Vastus: } 1,62 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}.$$

55. As_2S_3 sool sisaldab 8,4 g As_2S_3 liitris. Osakese 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 $2,8\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

$$\text{Vastus: } 3 \cdot 10^{18}; 8,42 \cdot 10^{-2}\ \text{torri}; 1,686 \cdot 10^6.$$

56. 0,5 liitris hüdrosoolis sisaldub 0,05 g Au. Temperatuuril 25°C on osmootne rõhk 10 mm H_2O sammast. Arvutada kolloidosakeses olevate Au aatomite arv.

$$\text{Vastus: } 13.$$

3. PINDNÄHTUSED JA ADSORPTSIOON

Dispergeeritud süsteeme iseloomustab suur faasidevaheline piirpind. Piirpinda iseloomustab eripind, s.o. pindala suhe ruumalasse.

$$S_0 = \frac{S}{V}. \quad (\text{IX}, 25)$$

Juhul kui on tegemist kerakujuliste osakestega, siis

$$S_0 = \frac{3}{\kappa} \quad (\text{IX}, 26)$$

ja kuubikujuliste osakeste korral aga

$$S_0 = \frac{6}{1} \quad (\text{IX}, 27)$$

Vabaenergia faasidevahelisel piirpinnal on määratud pindpinevuse (σ) ja pinna (S) suurusega

$$F = \sigma \cdot S \quad (\text{IX}, 28)$$

Pindpinevuse määramiseks kasutatakse kapillaarse tõusu, stalagmomeetrilist ja mullikeste suurima rõhu meetodit.

Kapillaarse tõusu meetodil

$$\sigma = \frac{h \kappa d g}{2} \quad (\text{IX}, 29)$$

kus h - kapillaarne tõus,

κ - kapillaari raadius,

d - vedeliku tihedus,

g - raskuskiirendus.

Stalagmomeetrilisel meetodil

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0 d_x}{n_x d_0} \quad (\text{IX}, 30)$$

kus n_0, n_x - standardvedeliku ja uuritava vedeliku tilkade arvud,

d_0, d_x - standardvedeliku ja uuritava vedeliku tihedused,

σ_0, σ_x - standardvedeliku ja uuritava vedeliku pindpinevused.

Mullikeste suurima rõhu meetodil

$$G_x = Ap_x, \quad (\text{IX},31)$$

kus $p_0 p_x$ - rõhk, mis on vajalik mullikese surumiseks läbi standard või uuritava vedeliku kihi;

$$A = \frac{G_0}{p_0}.$$

Pindpinevus sõltub suurel määral pindaktiivse aine kontsentratsioonist lahuses ning on arvatav Šiškovi võrrandist

$$G_0 - G = a \ln(1 + bc), \quad (\text{IX},32)$$

kus G_0, G - puhta lahusti ja lahuse pindpinevused;
 a, b - empiirilised konstandid, kusjuures a sõltub vähe aine iseloomust, b aga sõltub aine pindaktiivsusest;
 c - lahuse kontsentratsioon.

Adsorptsiooni suurust võib arvutada lähtudes kas Gibbsi, Langmuiri või Freundlichi empiirilisest võrrandist:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{dG}{dc} \quad (\text{IX},33)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1 + kc} \quad (\text{IX},34)$$

$$\mathcal{X} = a \cdot c^{\frac{1}{n}}, \quad \mathcal{X} = a \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad (\text{IX},35)$$

- Γ - adsorbeerunud aine hulk pinnaühiku kohta,
 Γ_{∞} - adsorptsiooni suurus pinna täielikul küllastamisel,
 χ - adsorbeerunud aine hulk adsorbendi massiühiku kohta,
 c - tasakaalu kontsentratsioon,
 p - tasakaaluline gaasi rõhk,
 k, a, n - konstandid.

Empiirilisi konstante Freundlichi võrrandis (IX,35) saab leida graafiliselt sõltuvusest $\log \chi = f(\log c)$.

Leides Langmuiri võrrandist (IX,34) graafiliselt sõltuvuse

$$\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{c}\right) \quad \text{kaudu } \Gamma_{\infty}$$

võime arvutada pinna, mille võtab enda alla üks molekul (s_0) ja adsorbeerunud molekuli ahela pikkuse (l_0):

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1,661}{\Gamma_{\infty}} \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^2\text{)} \quad \text{(IX,36)}$$

$$l_0 = \frac{\Gamma_{\infty} M}{d} \text{ (cm)}, \quad \text{(IX,37)}$$

- M - adsorbeerunud aine molekulmass,
 d - adsorbeerunud aine tihedus.

Adsorptsiooni soojuse arvutamisel võime lähtuda seosest

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad \text{(IX,38)}$$

millest pärast integreerimist ja teisendamist saame:

$$Q = \frac{4,57 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{IX}, 39)$$

Vahetusadsorptsiooni tahkel pinnal iseloomustab Nikol'ski võrrand:

$$\frac{x_1^{\frac{1}{z_1}}}{x_2^{\frac{1}{z_2}}} = K \frac{c_1^{\frac{1}{z_1}}}{c_2^{\frac{1}{z_2}}} \quad (\text{IX}, 40)$$

kus x_1, x_2 - ioonidel adsorbeerunud ionide hulgad,
 c_1, c_2 - ionide tasakaalu kontsentratsioonid lahuses,
 z_1, z_2 - ionide valentsid.

Näited

11. Hõbeda hüdrosoolis on osakesed kuubikujulised, serva pikkusega $0,04 \mu\text{m}$.

Kui palju osakesi saab $0,1 \text{ g}$ hõbedast ning kui suur on summaarne pindala, kui hõbeda tihedus on $10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

L a h e n d u s

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. Summaarne pindala

$$S = 1,488 \cdot 10^{14} \cdot 9,6 \cdot 10^{-11} = 1,428 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 .$$

12. Arvutada aniliini pindpinevus, kui õhu mullikese surumiseks läbi pindkihi oli vajalik rõhk $711,5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, puhta vee korral ($\sigma = 72,55 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) oli vajalik rõhk aga $1182 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

L a h e n d u s

Lähtudes seosest (IX,31), võime kirjutada:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0} = 72,55 \cdot 10^{-3} \frac{711,5}{1182} = 43,67 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} .$$

13. Arvutada propionhappe lahuse ($c = 0,8 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$) pindpinevus, kui Šiškovski võrrandi konstandid on $a = 14,0 \cdot 10^{-3}$ ja $b = 4,0$. Puhta vee pindpinevus $\sigma_0 = 72,55 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

L a h e n d u s

Lähtudes võrrandist (IX,32), võime kirjutada:

$$\bar{G} = 72,55 \cdot 10^{-3} - 2,3 \cdot 14,0 \cdot 10^{-3} \log (1 + 4,0 \cdot 0,8),$$

$$\bar{G} = 52,49 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} .$$

14. Arvutada temperatuuril 10°C adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk pelargoonhappe ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$) lahuses, mille kontsentratsioon on $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Antud temperatuuril on lahuse pindpinevus $57,0 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ja puhta vee pindpinevus $74,22 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

L a h e n d u s

Lähtudes võrrandist (IX,33), võime kirjutada:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\bar{G}_2 - \bar{G}_1}{c_2 - c_1} \right).$$

$$\Gamma = - \frac{\frac{0,05}{158}}{8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} \left(\frac{57,0 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{\frac{0,05}{158}} \right).$$

$$\Gamma = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2} .$$

15. Isoamüülalkoholi lahuses $\Gamma_{\infty} = 7 \cdot 10^{-10}$ mool \cdot cm⁻². Arvutada pindala, mille võtab enda alla üks molekul, ja lahustunud aine molekuli pikkus, kui isoamüülalkoholi tihedus on 0,812 g \cdot cm⁻³.

L a h e n d u s

1. Arvutame seosest (IX,36) ühe molekuli poolt hõivatud pinna:

$$s_0 = \frac{1}{7 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 2,373 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2.$$

2. Arvutame seosest (IX,37) molekuli ahela pikkuse:

$$l_0 = \frac{7 \cdot 10^{-10} \cdot 88,16}{0,812} = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ülesanded

57. Hõbeda hüdrosoolis on osakesed kuubikujulised, serva pikkusega 15 nm.

Arvutada eripind.

$$\text{Vastus: } 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}.$$

58. Väävli hüdrosoolis on osakeste läbimõõt 30 nm. Arvutada eripind.

$$\text{Vastus: } 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}.$$

59. Arvutada osakeste summaarne pindala, kui 1 g väävli peenendamisel saadi: 1) kuubikujulised osakesed, serva pikkusega 10^{-5} cm, 2) kerakujulised osakesed, läbimõõduga

$2 \cdot 10^{-6}$ cm. Väevli tihedus on $2,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: 1) 29 m^2 ; 2) 145 m^2 .

60. 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: $8,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$.

61. Hõbeda kolloidlahuses on osakesed kuubikujulised, serva pikkusega $4 \cdot 10^{-6}$ cm. Mitu kolloidosakest saab 0,1 g hõbedast ning kui suur on nende summaarne pindala, kui hõbeda tihedus on $10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: $1,49 \cdot 10^{14}$; $1,43 \text{ m}^2$.

62. Pindpinevuse määramisel stalagmomeetriga saadi vee korral 48 tilka ja heksaani korral 126 tilka. Arvutada heksaani pindpinevus, kui vee pindpinevus on $73,26 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ja heksaani tihedus $0,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Vastus: $18,42 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

63. Pindpinevuse määramisel stalagmomeetriga saadi järgmised tulemused:

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ kontsentratsioon $\text{mool} \cdot \text{l}^{-1}$	0	0,001	0,01	0,1	0,4
tilkade arv	85	91	110	124	135

Arvutada lahuste pindpinevused, kui vee pindpinevus on

sama kui ülesandes 62.

Vastus: 68,54; 56,7; 50,3; 46,2 erg cm^{-2} .

64. Pindpinevuse määramisel mullikeste suurima rõhu meetodil oli õhumullikese vedelikku surumiseks vajalik rõhk vee korral 45 mm H_2O ja etüülalkoholi korral 13,5 mm H_2O . Arvutada etüülalkoholi pindpinevus, kui vee pindpinevus on sama kui ülesandes 62.

Vastus: 21,78 erg $\cdot \text{cm}^{-2}$.

65. Pindpinevuse määramisel mullikeste suurima rõhu meetodil saadi järgmised tulemused:

CH_3COOH kontsentratsioon mool $\cdot \text{l}^{-1}$	0	0,01	0,1	0,5	1,0
rõhk (mm H_2O)	11,5	11,0	10,5	10,0	9,0

Arvutada lahuste pindpinevused, kui vee pindpinevus on sama kui ülesandes 62.

Vastus: 70,07; 66,9; 63,7; 57,3 erg $\cdot \text{cm}^{-2}$.

66. Arvutada elavhõbeda pindpinevus, kui kapillaaris raadiusega $6 \cdot 10^{-4}$ m sammast langes $1,2 \cdot 10^{-2}$ m võrra, võrreldes elavhõbeda nivooga anumast. Elavhõbeda tihedus on $13,6 \cdot 10^3$ kg m^{-3} .

Vastus: $4,8 \cdot 10^{-1}$ N $\cdot \text{m}^{-1}$.

67. Arvutada glütseriini pindpinevus, kui kapillaaris raadiusega $4 \cdot 10^{-4}$ m vedeliku sammas tõusis $2,68 \cdot 10^{-2}$ m. Glütseriini tihedus on $1,26 \cdot 10^3$ kg \cdot m $^{-3}$.

$$\text{Vastus: } 6,62 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} .$$

68. Mitu korda muutub vabaenergia piirpinnal veetilga-ke-õhk, kui tilga raadius suureneb $1 \cdot 10^{-6}$ m kuni $1,5 \cdot 10^{-4}$ m temperatuuril 288°K.

$$\text{Vastus: } 150 \text{ korda.}$$

69. Jämedispersse $\text{Al}(\text{OH})_3$ sooli peptiseerimisel vähe-nes osakese raadius $1 \cdot 10^{-4}$ cm kuni $1 \cdot 10^{-7}$ cm. Mitu korda muutub pinna vabaenergia.

$$\text{Vastus: } 1000 \text{ korda.}$$

70. Propanooli vesilahuses on Šiškovski võrrandi konstandid järgmised: $a = 14,4 \cdot 10^{-3}$; $b = 6,6$. Arvutada pindpinevus lahuses, mille kontsentratsioon on $1 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$, kui vee pindpinevus on $72,5 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

$$\text{Vastus: } 43,1 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} .$$

71. Palderjanhappe lahuse korral on Šiškovski võrrandi konstandid järgmised: $a = 14,7 \cdot 10^{-3}$; $b = 10,4$. Arvutada, millisel kontsentratsioonil on lahuse pindpinevus $52,1 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, kui vee pindpinevus samal temperatuuril on $75,5 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

$$\text{Vastus: } 0,37 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3} .$$

72. Arvutada temperatuuril 273°K propionhappe adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui lahuse kontsentratsioon on $0,5 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$ ning Šiškovski võrrandi konstandid $a = 12,5 \cdot 10^{-3}$ ja $b = 7,7$. Vee pindpinevus on sama kui ülesandes 71.

$$\text{Vastus: } 8,7 \cdot 10^{-9} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2}.$$

73. Arvutada temperatuuril 20°C fenooli adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui kontsentratsioonil $0,0156 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$ on lahuse pindpinevus $58,2 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ja kontsentratsioonil $0,0625 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$ on pindpinevus $43,3 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Vee pindpinevus samal temperatuuril on $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

$$\text{Vastus: } 5,97 \cdot 10^{-9} \text{ ja } 1,21 \cdot 10^{-8} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2}.$$

74. Arvutada 20%-lises väävelhappe lahuses temperatuuril 20°C adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui lahuse pindpinevus on $75,2 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ja vee pindpinevus $73,05 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. 20%-lise lahuse tihedus on 1,143.

$$\text{Vastus: } -8,88 \cdot 10^{-10} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2}.$$

75. Arvutada temperatuuril 273°K vöihappe adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk kontsentratsioonil $0,1 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$, kui pindpinevuse sõltuvus kontsentratsioonist on väljendatav seosega

$$\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5 c).$$

Vee pindpinevus on sama, kui ülesandes 71.

$$\text{Vastus: } 8,45 \cdot 10^{-9} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2}.$$

76. Arvutada, lähtudes Langmuiri võrrandist, adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui kontsentratsioon on $0,1 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$ ning võrrandi konstandid $\Gamma_{\infty} = 8,7 \cdot 10^{-9} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2}$ ja $b = 42$.

$$\text{Vastus: } 7,02 \cdot 10^{-9} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2} .$$

77. Kasutades Langmuiri võrrandit, arvutada temperatuuril 20°C orgaanilise happe adsorptsioon piirpinnal lahus-õhk, kui lahuse kontsentratsioon on $0,1 \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-3}$ ja Šiškovski võrrandi konstandid $a = 12,8 \cdot 10^{-3}$; $b = 7,2$.

$$\text{Vastus: } 2,17 \cdot 10^{-6} \text{ kmool} \cdot \text{m}^{-2} .$$

78. Ülesande 63 andmete alusel arvutada adsorptsiooni suuruse sõltuvus kontsentratsioonist $\Gamma = f(c)$ ja piiriline adsorptsiooni suurus, (Γ_{∞}) piirpinnal lahus-õhk.

79. Või-happe lahuste pindpinevuste määramisel saadi järgmised tulemused:

konsentratsioon mool l^{-1}	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
pindpinevus erg cm^2	70,5	65,3	61	57	55	42,1

Arvutada pindala, mille võtab enda alla üks molekul ja adsorptsioonikihi paksus.

$$\text{Vastus: } 8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2; \quad 1,84 \cdot 10^{-8} \text{ cm} .$$

80. Adsorptsioonikihi paksus on $7,08 \text{ \AA}$. Arvutada pinna suurus, mille võtab enda alla üks molekul, kui adsorptiivi molekulkaal on 74 ja tihedus $0,81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$\text{Vastus: } 2,14 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2.$$

81. Amüülalkoholi lahuses on piiriline adsorptsioon $\Gamma_{\infty} = 5,8 \cdot 10^{-10} \text{ mool} \cdot \text{cm}^{-2}$. Arvutada pindala, mille võtab enda alla üks molekul ja adsorptsioonikihi paksus, kui amüülalkoholi tihedus on $0,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$\text{Vastus: } 2,86 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2; 6,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

82. Äädikhappe adsorptsioonil puusöel saadi järgmised tulemused:

algkontsentratsioon mool $\cdot \text{l}^{-1}$	0,588	0,963	1,400	2,599	4,535
tasakaalukontsentratsioon mool $\cdot \text{l}^{-1}$	0,086	0,141	0,200	0,359	0,595

Määrata graafiliselt Freundlichi võrrandi konstandid.

83. Propionhappe adsorptsioonil puusöel saadi järgmised tulemused:

algkontsentratsioon mool $\cdot \text{l}^{-1}$	0,030	0,120	0,46	0,66
tasakaalukontsentratsioon mool $\cdot \text{l}^{-1}$	0,004	0,061	0,37	0,54

Määrata graafiliselt Freundlichi võrrandi konstandid.

84. Joonistada adsorptsiooni isotherm süsinikdioksiidi adsorptsioonil puusöel rõhkude vahemikus $2 \cdot 10^2 - 30 \cdot 10^2$ N · m⁻², kui Freundlichi võrrandi konstandid on $a = 1,6 \cdot 10^{-3}$; $n = 2,1$

85. 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 adsorptsioonisoosus.

Vastus: 2500 cal.

86. 1 g söel temperatuuril 30°C ja rõhul 600 torri adsorbeerub 40 ml süsihappegaasi arvutatuna normaalingimustele. Sama kogus gaasi 0°C juures adsorbeerub rõhul 173 torri. Arvutada adsorptsioonisoosus.

Vastus: 6800 cal.

87. Lämmastikoksiidi adsorptsioonil baariumfluoriidil saadi järgmised andmed:

-40°C		0°C	
p (torrides)	(cm ³)	p (torrides)	(cm ³)
26,6	3,17	83,9	2,40
35,9	3,70	131,0	3,01
50,6	4,40	182,0	3,73
64,5	5,09	234,0	4,24
94,9	6,14	331,0	5,30
120,0	6,70	405,0	5,86
142,0	7,35	444,0	6,16

Arvutada adsorptsioonisoojus.

Vastus: 5300 cal.

88. 1 g aktiivsütt omab pinna 1000 m². Milline ruumala ammoniaaki (normaaltingimustel) võib adsorbeeruda pinna täielikul küllastumisel, kui üks NH₃ molekul täidab pinna 2 Å².

Vastus: 1,86 l.

89. 1 g aktiivsütt adsorbeerib 448 ml fosgeeni (normaaltingimustel). Arvutada pindala, mille võtab enda alla fosgeeni molekul, kui 1 g sütt omab pinna 1000 m².

Vastus: 8,3 Å².

90. Arvutada 1 g söe pind, kui sellel adsorbeerub 336 ml gaasi (normaaltingimustel), mille molekuli ristlõike pindala on 5,0 Å².

Vastus: 451,5 m².

91. Vee pinnale viidi oleihinna lahust benseenis, mis sisaldas 0,0061 mg oleihinna (C₁₇H₃₃COOH). Pärast benseeni aurustumist moodustus monomolekulaarne kiht, mille pindala oli 361 cm². Arvutada molekuli ristlõike pindala.

Vastus: 2,78 · 10⁻¹⁵ cm².

92. 1 ml steariinhappe lahuse kontsentratsiooniga 21,3 mg · l⁻¹ kandmisega vee pinnale moodustus kile suurusega 100 cm². Arvutada molekuli ristlõike pindala.

Vastus: 2,22 · 10⁻¹⁵ cm².

93. Leida Nikolski võrrandi konstantioonvahetusprotsessis, kus Ca^{2+} ioon ioniidis vahetub Na^+ iooniga soolahusest.

Ioonide kontsentratsioonid lahuses $c \cdot 10^3$, $\text{kmool} \cdot \text{m}^{-3}$		Adsorbeerunud ioonide hulk $X \cdot 10^5$, $\text{kmool} \cdot \text{kg}^{-1}$	
Na^+	Ca^{2+}	Na^+	Ca^{2+}
3,26	37,84	0,28	39,72
6,60	36,72	0,60	39,56
13,80	34,63	1,20	39,40
21,25	31,87	1,89	38,93
38,41	26,16	3,18	38,69
65,19	17,10	7,62	37,40

94. Leida Nikolski võrrandi konstantioonvahetusprotsessis, kus Mg^{2+} ioon ioniidis vahetub Na^+ iooniga soolahusest.

Ioonide kontsentratsioonid lahuses $c \cdot 10^3$, $\text{kmool} \cdot \text{m}^{-3}$		Adsorbeerunud ioonide hulk $X \cdot 10^5$, $\text{kmool} \cdot \text{kg}^{-1}$	
Na^+	Mg^{2+}	Na^+	Mg^{2+}
13,82	41,92	1,16	32,84
21,25	38,30	1,89	29,32
38,19	31,90	3,62	27,20
65,0	21,14	8,01	26,13
79,25	14,73	11,66	25,40

95. Leida Nikolski võrrandi konstant loonvahetusprotsessis, kus Mg^{2+} loon ioonidid vahetub Ca^{2+} looniga soolalahusest.

Ioonide kontsentratsioon lahuses $c \cdot 10^3$, $kmool \cdot m^{-3}$		Adsorbeerunud ioonide hulk $X \cdot 10^5$, $kmool \cdot kg^{-1}$	
Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
2,41	4,75	8,12	42,88
2,25	5,00	7,70	43,50
2,00	5,10	6,90	44,10
1,84	5,50	6,10	44,90
1,53	5,87	4,54	46,46
1,37	5,99	4,12	46,88

4. KOLLOIDLAHUSTE VISKOOSUS. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE MOLEKULMASSI MÄÄRAMINE

Vedeliku laminaarset voolamist kapillaaris iseloomustab Poiseuille võrrand:

$$v = \frac{\pi \cdot \tau^4 \cdot p \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad , \quad (IX,40)$$

kus v - kapillaarist välja voolanud vedeliku ruumala,

η - vedeliku viskoosus,

p - vedelikule avaldatud rõhk,

t - läbivoolamise aeg,

r - kapillaari raadius,

l - kapillaari pikkus.

Mõõtmistel kapillaarviskosimeetriga, on v, r, l konstantsed, seega

$$\eta = kpt . \quad (\text{IX},41)$$

Mõõtes ühe vedeliku viskoossust teise suhtes ja arvestades, et vedeliku voolamisel enda raskuse toimel on rõhk võrdeline tihedusega, saame seosest (IX,41) lähtudes lihtsalt arvutada teise vedeliku viskoossuse.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} . \quad (\text{IX},42)$$

Viskosimeetrilistel määramistel lahustes kasutatakse sageli veel suhtelist (η_s) eriviskoossust (η_e).

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_0} . \quad (\text{IX},43)$$

$$\eta_e = \eta_s - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 , \quad (\text{IX},44)$$

kus η_0 - lahusti viskoossus,
 η - lahuse viskoossus.

Kolloidlahustes seob viskoossust kontsentratsiooniga Einsteini võrrand

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi) , \quad (\text{IX},45)$$

kus φ - disperse faasi ruumalaline osa, s.o. tema ruumala milliliitrites ühes milliliitris lahuses,

α - koefitsient, mis sõltub osakese kujust (kerakuju-
listel $\alpha = 2,5$).

Kmü molekulmassi määramiseks võib kasutada osmomeetri-
list, viskosimeetrilist, sedimentatsioonilist, optilist jt.
meetodeid.

Osmomeetrilisel meetodil lähtutakse van't Hoffi vale-
mist (vt. III ptk.), kusjuures tuleb arvestada paranduslii-
get b , mis on tingitud suurte molekulide painduvusest,
asümmeetriast, ja suurte molekulide vastastikust mõju la-
husti molekulidega.

$$\bar{\pi} = \frac{cRT}{M} + bc^2 ; \quad \frac{\bar{\pi}}{c} = \frac{RT}{M} + bc , \quad (\text{IX},46)$$

Kuna osmomeetrid annavad sammaste kõrguste vahe Δh ,
siis tuleb see suurus ümber arvutada rõhu ühikutes (arves-
tades, et veesammas kõrgusega 1 m avaldab rõhku $9,806 \cdot 10^3$
 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) ning sõltuvusest $\frac{\bar{\pi}}{c} = f(c)$ võime graafiliselt
leida molekulkaalu.

Viskosimeetrilistel määramistel lähtutakse Staudingeri
võrrandist

$$\eta_e = KMc . \quad (\text{IX},47)$$

See võrrand kehtib ainult maksimaalselt väljavenitatud
ahelate korral.

Paindunud ahelate korral

$$[\eta] = KM^a , \quad (\text{IX},48)$$

kusjuures iseloomulik viskoossus $[\eta]$ leitakse graafiliselt
seosest

$$\frac{\eta_e}{c} = f(c) .$$

Sedimentatsioonilisel meetodil kesktõukejõuväljas võime molekulmassi määrata seosest

$$s = KM^b, \quad (\text{IX}, 49)$$

kus s - sedimentatsioonikonstant,
 K, b - empiirilised konstandid.

Kuna s sageli sõltub kontsentratsioonist, siis molekulmassi arvutamiseks vajalik suurus s_0 leitakse sõltuvusest

$$\frac{1}{s} = f(c) \text{ kui algordinaat.}$$

Optilistest meetoditest on kasutatavam meetod, mis põhineb polümeeri lahuse hägususe mõõtmisel. Lähtudes Debye võrrandist ja arvestades parandusliiget b (analoogiliselt van't Hoffi võrrandile), saame:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + bc, \quad (\text{IX}, 50)$$

kus τ - lahuse hägusus
 c - lahuse kontsentratsioon
 H, b - konstandid

Sõltuvuse $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$ algordinaadist saame määrata M .

Polüelektrolüütideks nimetatakse kmü, mis sisaldavad laenguid kandvaid grupe. Sellisteks ühenditeks on ka valgud. Valgu molekulid sisaldavad vastupidiste omadustega rühmi ($-\text{NH}_2$ ja $-\text{COOH}$), mistõttu nad võivad dissotsieeruda kui happed või kui alused. Sellest tingituna võib valguosaake (molekul) olla laetud nii positiivselt kui negatiivselt. Osakese laeng sõltub pH-st ning lahuse pH väärtust, mille juures osake on isoelektrilises olekus, nimetatakse iso-

elektriliseks täpiks. Sellega võrreldes on happelisemates lahustes osake positiivse, aluselisesemates lahustes negatiivse laenguga.

Näited

16. 2%-lise valgulahuse ($d = 1,1$ g · cm⁻³) väljavoolu aeg viskosimeetrist temperatuuril 20°C on 2,5 korda suurem kui veel samal temperatuuril. Arvutada suhteline, eri- ja taandatud viskoossus, kui $\eta_{H_2O} = 0,0102$ puuasi.

L a h e n d u s

Lähtudes seostest (IX,42), (IX,43) ja (IX,44) saame

$$\eta = \eta_{H_2O} \frac{t d}{t_{H_2O} d_{H_2O}} = 0,0102 \cdot 2,5 \cdot 1,1 = 0,0281$$

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{0,0281}{0,0102} = 2,755$$

$$\eta_e = \eta_s - 1 = 1,755$$

$$\eta_p = \frac{\eta_e}{c} = \frac{1,755}{2} = 0,8775 .$$

17. 0,1%-lisel polüstüroolilahusel benseenis on suhteline viskoossus 2,25. Arvutada polüstürooli molekulmass, kui Staudingeri võrrandi konstant on $1,25 \cdot 10^{-4}$.

L a h e n d u s

Lähtudes seosest (IX,47) võime kirjutada:

$$M = \frac{\eta_e}{K c} = \frac{2,25 - 1}{1,25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 10^5$$

18. Želatiin on lahustatud puhverlahuses, mille vesinikioonide kontsentratsioon on $0,000251 \text{ g-iooni} \cdot \text{l}^{-1}$. Millise laenguga on želatiini osake, kui tema isoelektriline täpp on 4,7?

L a h e n d u s

Leiame puhverlahuse pH.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,000251 = 3,6.$$

Seega valgu osake asetseb happelisemas lahuses, võrreldes isoelektrilise täpiga, ning on laetud positiivselt.

Ülesanded

96. 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 viskoossus, kui vee viskoossus on 0,0102 puuasi.

$$\text{Vastus: } \eta = 0,0297 \text{ puuasi.}$$

97. 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 viskoossus 1,4 sentipuuasi. Vee viskoossus on sama, mis ülesandes 96.

$$\text{Vastus: } 9,2 \text{ min.}$$

98. 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.

99. Arvutada kapillaarist, mille pikkus on $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, raadius $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, väljavoolava vedeliku kiirus, kui rõhk on 980 Nm^{-2} ja viskoossus $2 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{sek} \cdot \text{m}^{-2}$.

Vastus: $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{sek}^{-1}$.

100. Milline on glütseriini viskoossus, kui rõhul 200 Nm^{-2} kapillaarist pikkusega $6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ja raadiusega 10^{-3} m , voolab vedelik välja kiirusega $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{sek}^{-1}$.

Vastus: $0,935 \text{ N} \cdot \text{sek} \cdot \text{m}^{-2}$.

101. Kindel ruumala kolloidlahust voolab viskosimeetrist välja 25,5 sek. jooksul. Sama ruumala vett voolab välja 20,4 sek jooksul. Arvutada dispersse faasi ruumalaline osa, kui osakesed on kerakujulised.

Vastus: 0,1.

102. 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.

Vastus: anoodi suunas.

103. Hemoglobiin, mille isoelektriline täpp on 6,8, viidi puhverlahusesse, mis on valmistatud 25 ml 0,05 N NH_4OH ja 75 ml 0,12 N NH_4Cl -lahusest. Millise laenguga on

osakesed lahuses?

Vastus: negatiivsed.

104. Arvutada polüstürooli molekulmass toluoolis, kasutades järgnevaid osmomeetrilise mõõtmise andmeid ($t^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$).

Lahuse kontsentratsioon c ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	2,91	4,96	7,82	9,69	12,0
Sammaste kõrguste vahe Δh (cm)	0,95	1,67	2,78	3,51	4,50

105. Arvutada polüvinüülkloriidi molekulmass tsükloheksaanis, kasutades järgnevaid osmomeetrilise mõõtmise andmeid ($t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$).

Lahuse kontsentratsioon c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	4,0	6,0	10,0	14,0	18,0
Sammaste kõrguste vahe $\Delta h \cdot 10^2$ (m)	0,71	1,1	1,97	2,98	4,04

106. Arvutada polüstürooli molekulmass toluoolis, kasutades järgnevaid andmeid, kui $H = 1,17 \cdot 10^{-13}$.

Lahuse kontsentratsioon c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,11	1,45	1,88	2,43	2,87
Hägusus $\tau \cdot 10^8$ (m^{-1})	3,68	4,47	5,55	6,50	7,13

107. Arvutada polüvinüülkloriidi molekulmass tsükloheksaanis kasutades järgnevaid andmeid, kui $H = 6 \cdot 10^{-13}$.

Lahuse kontsentratsioon c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,69	2,12	2,66	3,26	3,75
Hägusus $\zeta \cdot 10^8$ (m^{-1})	8,54	10,25	12,67	14,80	16,75

108. Arvutada polüstürooli molekulmass, kui tema 0,1% lise lahuse suhteline viskoossus on 1,52 ja konstant Staudingeri võrrandis on $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Vastus: 40000.

109. Polümeeri lahused benseenis andsid mõõtmistel kapillaarviskosimeetriga temperatuuril 25°C järgmised tulemused.

Lahuse kontsentratsioon g/100 ml	0,1	0,2	0,3	0,5
Väljavoolu aeg	3.29,6	4.39,4	5.30,0	6.20,1

Arvutada polümeeri molekulmass, kui puhta benseeni väljavoolu aeg on 3.02,3 ja $K = 1,06 \cdot 10^{-4}$ ning $a = 0,74$.

Vastus: 200000.

110. Määrata polüvinüülatsetaadi molekulmass (keskmine) viskosimeetriliste mõõtmiste alusel kolmes lahustis (I-kloroform, II-benseen, III-atsetoon).

Lahuse kontsentratsioon kg · m ⁻³	Lahuse taandatud viskoossus		
	I	II	III
1,0	0,385	0,242	0,222
3,0	0,465	0,285	0,260
5,0	0,530	0,310	0,295
7,0	0,615	0,355	0,330

$$K_I = 6,5 \cdot 10^{-5} \quad a_I = 0,71 \quad K_{II} = 5,7 \cdot 10^{-5} \quad a_{II} = 0,70$$

$$K_{III} = 5,5 \cdot 10^{-5} \quad a_{III} = 0,70.$$

111. Arvutada polümeeri molekulmass metanoolis, kui ultratsentrifuugi kasutamisel sedimentatsiooni konstant piirilisel lahjendamisel oli 1,95 ja $K = 1,86 \cdot 10^{-2}$
 $b = 0,47$.

112. Arvutada polükapronamiidi molekulmass m-kresoolis järgmiste andmete alusel:

lahuse kontsentratsioon kg · m ⁻³	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
sedimentatsiooni konstant	0,670	0,556	0,476	0,446	0,409	0,333

$$K = 8,7 \cdot 10^{-3}$$

$$b = 0,45$$

KIRJANDUS

I. ÕRIKUD JA KÄSIRAAMATUD

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.Глестон, Введение в электрохимию, Изд. И.Л., 1951.
4. Ф.Даниэльс, Р.Альберти, Физическая химия, Высшая школа, 1967.
5. А.А.Луховицкий, Л.А.Шварцман, Физическая химия, Металлургиздат, 1962.
6. М.Х.Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
7. В.И.Касаточкин и А.Г.Пасынский, Физическая и коллоидная химия, Медгиз, 1960.
8. В.А.Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1955.
9. В.А.Кириллин, А.Е.Шейншлин, 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. K.Haldma jt., Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum, ER Kirjastus, 1962.
16. V.Past, Füüsikalise keemia alused, I, TRÜ rotaprint, 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.Гуггенгейм и Дж.Пру, Физико-химические расчеты, Изд. И.Л., 1958.
21. М.Х.Карапетьянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, 1953.
22. Е.В.Киселева и др., Сборник примеров и задач по физической химии, Госхимиздат, 1960.
23. Л.Лабовиц, Дж.Аренс, Задачи по физической химии с решениями, Изд. "Мир", 1972.
24. Д.М.Лаптев, Задачи и упражнения по термодинамике растворов, Metallurgia, 1965.
25. И.А.Маколкин и Б.А.Шмелев, Сборник примеров и задач по физической и коллоидной химии, Росвузиздат, 1963.
26. С.Плетенев и С.Скляренко, Сборник примеров и задач по физической химии, ОНТИ, 1936.
27. К.С.Пономарева, Сборник задач по физической химии, Metallurgizdat, 1959.
28. А.Г.Стромберг и др. Сборник примеров и задач по электрохимии, Изд. Томского ун-та, 1962.
29. К.-Н.Näser, Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, Leipzig, 1963.

TABELID

FÜSIKALISKEEMILISTE SUURUSTE TÄHISTUSED
JA MÕÕTÜHIKUD

Kasutatud tähistus	Suuruse nimetus	Tavaline mõõtühik
a	aktiivsus	
c	erisoojus	cal·g ⁻¹ ·deg ⁻¹
c	(molaarne) kontsentratsioon	mool·l ⁻¹
C	moolsoojus (molaarne soojusmahtuvus)	cal·mool ⁻¹ ·deg ⁻¹
d	tihedus	g·cm ⁻³
D	difusioonikoefitsient	cm ² ·s ⁻¹
e	elementaarlaeng	
\bar{e}	elektroni tähis	
exp	eksponentsiaalfunktsioon	
E	energia, aktiveerimisenergia	cal·mool ⁻¹
E	galvaanielemendi elektromotoorne jõud	V
E	keemiline ekvivalent	
f	fugatiivsus	atm
F	Helmholtzi vaba energia	

ΔF	protsessi vaba energia = pöörduva protsessi töö ($v, T = \text{const}$)	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
F	Faraday konstant	$\text{C} \cdot \text{g-ekv}^{-1}$
G	Gibbsi vaba energia	
ΔG	protsessi vaba energia	$\text{cal} \cdot \text{mool}^{-1}$
G	pindaktiivsus	
h	kõrgus	
h	Plancki konstant	
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	$\Delta \cdot \text{cm}^{-2}$
i_d	piirilise difusioonivool	
i	molekuli võnkliikumise vabadusastmete arv	
I	voolutugevus	A
I	ioontugevus	
k	reaktsiooni kiiruse konstant	
k	Henry koefitsient	
k_B	Boltzmanni konstant	
K	reaktsiooni tasakaalu- konstant	

K_p K_c	partsiaalarõhkude, kontsentratsioonide kaudu väljendatud reaktsiooni tasakaalukonstant	
K	dissotsiatsioonikonstant	
K	jaotuskonstant	
K_m	kompleksühendi ebastabiilsuse konstant	
K_k K_e	krüoskoopiline ja ebullioskoopiline konstant	
K_l	lahustuvuskorrutis	
K_v	veeioonkorrutis	$K_v = 1,01 \cdot 10^{-14}$ (25°C)
K_f	aktiivsus- (fugatiivsus-) koefitsientide avaldis	
l	lahustuvus	mool·l ⁻¹
m	lahustunud aine molaalsus, molaalne kontsentratsioon	
m	mass	g
M	molekulmass	
M	molaarsus	
n	normaalne kontsentratsioon	
n	moolide arv	
Δn	gaaside moolide arvu muutus reaktsioonis	
n	reaktsiooni elementaaraktist osavõtivate elektronide arv	
n	molekuli pöördliikumise vabadusastmete arv	

n	reaktsiooni järk	
N	molekulide arv	
N	normaalsus	
N_1	moolmurd	
N_A	Avogadro arv	
p	rõhk	atm
p_i	partsiaalarõhk	atm
pH	$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$	
Q, q	soojushulk, soojusefekt	cal
Q_e	elektrihulk	kul
R	oomiline takistus	
R	universaalne gaasikonstant	
s	pindala	cm^2
S	entroopia	$\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1}$
t	aeg	s
t	temperatuur	$^{\circ}\text{C}$
t.	ülekandearv	
t_p	poolestusaeg	
T	temperatuur = $t + 273,16^{\circ}$	$^{\circ}\text{K}$
ΔT_e	keemistemperatuuri tõus	
ΔT_k	külmumistemperatuuri langus	
u	kiirus, ionide liikumiskiirus	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

U	siseenergia	
ΔU	protsessi siseenergia = isokooriline soojusefekt (tekkesoojus)	cal·mool ⁻¹
U_1	elektrolüüdi lagunemis- pinge	V
v	reaktsiooni kiirus	mool·s ⁻¹
v	(eri)ruumala	cm ³ ·g ⁻¹
V	moolruumala	dm ³ ·mool ⁻¹
w	töö, paisumistöö	J·mool ⁻¹
α	dissotsiatsiooniaste, assotsiatsiooniaste	
β	Bunseni absorptsiooni- koefitsient	
β	hüdrolüüsi aste	
τ	aktiivsus- (fugatiivsus-) koefitsient	
Γ	pindliig	
δ	(difusioonilise) kihi paksus	
δ	reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsient	
ϵ	dielektriline konstant	
ξ	elektrokineetiline potentsiaal	V
η	viskoossus	
η	ülepinge	V
η	kasutegur	
α	erijuhtivus	S·cm ⁻¹

λ	aurustumissoojus	cal. mool ⁻¹
λ	lainepikkus	
λ	iooni liikuvus, ekvivalentjuhtivus	S. cm ²
ν	molekuli omavõnkesagedus	
ν	stõhhiomeetriline koefitsient	
ν	molekuli dissotsieerumi- sel tekkinud ionide arv	
\bar{p}	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_1	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.

TÄHTSAMAI D FÜSİKALISI KONSTANTE

Konstandi nimetus	Tähis	Väärtus SI süsteemis	Teisi väärtusi
Avogadro arv	N_A	$6,02 \cdot 10^{26} \text{ kmool}^{-1}$	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mool}^{-1}$
Universaalne gaasikonstant	R	$8,314 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mool}^{-1}$	$1,987 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mool}^{-1}$ $0,082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mool}^{-1}$
Boltzmanni konstant	k_B	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{deg}^{-1}$
Plancki konstant	h	$6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
Elektroni laeng	e	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$4,8 \cdot 10^{-10} \text{ alü}$
Faraday arv	F	$9,649 \cdot 10^7 \text{ C} \cdot \text{kg-ekv}^{-1}$	$96500 \text{ C} \cdot \text{g-ekv}^{-1}$
Ideaalse gaasi moolruumala normaaltingimustes	V_0	$22,41 \text{ m}^3 \cdot \text{kmool}^{-1}$	$22,41 \text{ dm}^3 \cdot \text{mool}^{-1}$
Normaalne õhurõhk	p_0	$101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$	1 atm

IOONIDE EKVIVALENTJUHTIVUSED VEES LÕPMATUL LAHJENDUSEL
(25°C) (S · cm² · g-ekv⁻¹)

Katioon	$\Lambda +$	Anioon	$\Lambda -$
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
Li ⁺	38,6	Cl ⁻	76,35
Na ⁺	50,10	Br ⁻	78,14
K ⁺	73,50	I ⁻	76,8
NH ₄ ⁺	73,5	NO ₃ ⁻	71,46
Ag ⁺	61,9	ClO ₄ ⁻	67,3
Ca ²⁺	59,50	CH ₃ COO ⁻	40,9
Mg ²⁺	53,0	HCOO ⁻	54,5
Ba ²⁺	63,6	SO ₄ ⁻⁻⁻	80,0
Zn ²⁺	52,8	CO ₃ ⁻⁻⁻	69,3

TUGEVATE ELEKTROLÜÜTIDE AKTIIVSUSKOEFIITSIENTE (25°C)

Elektrolüüt	Molaalne kontsentratsioon			
	0,001	0,01	0,1	1
HBr	0,966	0,906	0,796	0,809
H ₂ SO ₄	0,830	0,544	0,265	0,130
KOH	-	0,90	0,82	0,76
Ba(OH) ₂	-	0,712	0,443	-
NaCl	0,967	0,909	0,788	0,66
NaBr	0,968	0,914	0,808	0,686
NaNO ₃	0,967	0,906	0,77	0,55
NaC ₂ H ₃ O ₂	0,967	0,910	0,808	0,781
NaHCO ₃	0,967	0,909	0,762	0,656
Na ₂ SO ₄	0,887	0,714	0,45	0,20
KCl	0,967	0,905	0,773	0,606
KI	0,965	0,905	0,80	0,68
NH ₄ Cl	0,961	0,88	0,74	0,57
AgNO ₃	-	0,90	0,72	0,40
Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,69	0,37	0,11
ZnSO ₄	0,70	0,39	0,15	0,045
CuSO ₄	0,74	0,41	0,16	0,047
HCl	0,001	0,005	0,01	0,02
	0,966	0,929	0,905	0,876
HCl	0,05	0,1	0,2	0,5
	0,830	0,796	0,767	0,758
HCl	1,0	2,0	3,0	4,0
	0,809	1,01	1,32	1,76

IOONIDE AKTIIVSUSKOEFIITSIENDID JA LAHUSE IOONTUGEVUS

Ioontugevuse väärtus	Aktiivsuskoefitsientide 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

ELEKTROODIDE STANDARDPOTENTSIAALE VESILAHUSTES (25°C)

Elektroodireaktsioon	$\varphi^{\circ}(\text{V})$
$\text{Li}^{+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^{+} + \bar{e} \longrightarrow \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ca}$	- 2,87
$\text{Na}^{+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Na}$	- 2,713
$\text{Mg}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mg}$	- 2,36
$\text{Zn}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Fe}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Cd}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cd}$	- 0,402
$\text{Tl}^{+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Tl}$	- 0,335
$\text{Ni}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Sn}$	- 0,136
$\text{Pb}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$\text{H}^{+} + \bar{e} \longrightarrow 1/2\text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{Cu}^{+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	+ 0,52
$\text{Hg}_2^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg}$	+ 0,789
$\text{Ag}^{+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Hg}^{++} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg}$	+ 0,854
$\text{Au}^{+++} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Au}$	+ 1,498

$\text{Pb(OH)}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,578
$\text{PbSO}_4 + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{--}$	-0,356
$\text{AgI} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$1/2\text{Hg}_2\text{I}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + \text{I}^-$	-0,040
$\text{AgBr} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,098
$1/2\text{Hg}_2\text{Br}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + \text{Br}^-$	+0,140
$\text{AgCl} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+0,268
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{--}$	+0,615
$\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{OH}^-$	+0,401
$1/2\text{I}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{I}^-$	+0,536
$1/2\text{Br}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Br}^-$	+1,066
$1/2\text{Cl}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{Cl}^-$	+1,358
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771

S I S U K O R D

- I. GAASIDE SEADUSED JA OLEKUVÖRRANDID 3
 1. Ideaalsed gaasid 5
 2. Reaalsed gaasid 14
- II. TERMODÜNAAMIKA ALUSED 19
 1. Termodünaamika I seadus 21
 2. Töö, soojus ja energia ideaalse gaasi protsesside korral 24
 3. Ringprotsessid 27
 4. Entroopia 30
 5. Termodünaamilised potentsiaalid 36
 6. Clausiuse-Clapeyroni võrrand 40
- III. LAHUSED 46
 1. Mitmekomponendiliste süsteemide koostise ja omaduste väljendamine 50
 2. Ideaalsed lahused 54
 3. Lahjendatud lahused. Raoult'i ja Henry seadused 59
 4. Lahjendatud lahuste osmootne rõhk, külmumis- ja keemistemperatuur 61
 5. Jaotusseadus lahjendatud lahustes 67
 6. Fugatiivsus 70
 7. Reaalsed lahused. Aktiivsus 75
- IV. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE TERMODÜNAAMIKA 81
 1. Reaktsioonide soojusefektid. Hessi seadus 83
 2. Reaktsiooni soojusefekti temperatuurist sõltuvus 88
 3. Keemiline tasakaal 92
 4. Reaktsiooni tasakaalukonstant erinevatel temperatuuridel 98

5. Tasakaalukonstant ja reaktsiooni vaba energia 102
- V. FAASIDE TASAKAALU DIAGRAMMID 109
- VI. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE KINEETIKA 115
1. Reaktsiooni kiirus ja kiirusekonstant 119
 2. Reaktsiooni järgu määramine 125
 3. Reaktsiooni kiiruse temperatuurist sõltuvus. Aktiveerimisenergia 128
- VII. ELEKTROLÜÜDID 134
1. Elektrolüütide elektrijuhtivus 138
 2. Ioonide ülekandearvud 144
 3. Elektrolüütide aktiivsused 147
 4. Lahustuvuskorrutis 150
 5. Elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid 153
- VIII. ELEKTROKEEMILISED PROTSESSID 160
1. Galvaanielemendi termodünaamika 166
 2. Elektromotoorsed jõud ja elektroodipotentsiaalid 170
 3. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotentsiaal 178
 4. Potentsiomeetriliste mõõtmiste rakendusi 182
 5. Elektrolüüs ja polarisatsioon 189
- IX. KOLLOIDKEEMIA 197
1. Mitselli ehitus. Elektrokineetilised nähtused. Koagulatsioon 197
 2. Disperssete süsteemide optilised omadused. Molekulaarkineetilised nähtused 210
 3. Pindnähtused ja adsorptsioon 224
 4. Kolloidlahuste viskoossus. Kõrgmolekulaarsete ühendite molekulmassi määramine 241

Kirjandus 251

Tabelid 253

В. Паст, А. Кооретс
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ
На восточном языке
Третье, дополненное издание
Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Дамкооли, 18.
Vastutav toimetaja J. Raudsepp
Korrektor E. Puusepp

Paljundamisele antud 21.12.73. Kostaatoripaber 30x42.
1/4. Trükipoognaid 16,75. Tingtrükipoognaid 15,58.
Arvestuspoognaid 9,1. Trükiarv 500. MB 11176.
Tell. nr. 196.
TRÜ rotaprint, ENSV, Tartu, Pälsoni tn. 14.
Bind 32 kop.