



L.SCHMIDT

TERMOKEEMIA

TALLINN
1969

A-29909"

TALLINNA POLÜTEHNILINE INSTITUUT

Füüsikalise keemia kateeder

L. Schmidt

TERMOKEEMIA

Tallinn

1969

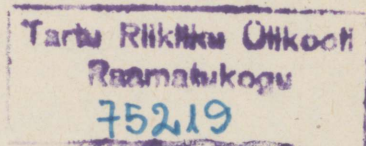
ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра физической химии

Л. Шмидт

ТЕРМОХИМИЯ

На эстонском языке

F₂



Vastutav toimetaja E. Talts

Trükkimisele antud 31.III 69. Paber 60x84/16
Trükipg.2,5. Tingpg.2,33. Tiraaž 600.MB-03730
TPI rotaprint,Tallinn,Pikk jalg 14. Tell.156

Hind 7 kop.

1. Keemiliste reaktsioonide energeetilised efektid

Keemiliste reaktsioonidega kaasneb tavaliselt energia eraldumine või neeldumine. Energia üleminekud võivad toimuda kas täieliku või osalise soojuse eraldumise või neeldumisenä. Näiteks kütuse põlemisel eraldub soojus, kaltsiumkarbonaadi lagunemisel kõrgel temperatuuril aga soojus neeldub. Energia üleminek võib toimuda ka elektrilise tööna. Näiteks galvaanielemendis või akumulaatoris toimuv keemiline reaktsioon võib anda väliskeskkonnale elektrilist tööd, kuna elektrolüüsil kasutab keemiline süsteem (näiteks naatriumkloriidi lahust) väliskeskkonnast saadud elektrienergiat keemiliseks reaktsiooniks (antud juhul naatriumkloriidi lagunemiseks). Mõnedel reaktsioonidel valgus eraldub, näiteks magneesiumi põlemisel (magneesiumsäritus), või neeldub, näiteks hõbebromiidi lagunemisel fotoprotsessis. Sageli võib keemiline reaktsioon anda mehaanilist tööd, näiteks lõhkeainete plahvatusel või üldse gaaside tekkimisel ja paisumisel. Keemilise süsteemi kokkusurumisel annab väliskeskkond tööd süsteemile. Paljudel reaktsioonidel võib energia ülemineku üheaegselt mitmel eri kujul. Erinevates tingimustes võivad antud reaktsioonil olla erisugused energeetilised efektid. Vajaduse korral kõrvutada kvantitatiivselt erinevaid energeetilisi efekte arvutatakse nad ühe teatud energialiigi ühiku abil, mis on termodünaamika esimese seaduse põhjal kõikide energialiikide ekvivalentsuse tõttu alati võimalik.

2. Reaktsiooni soojusefekt (reaktsioonisoojus), reaktsioonientalpia ja reaktsioonienergia

Iga keemilise reaktsiooniga kaasneb reaktsioonist osavõtivate ainete siseenergia ja entalpia muutus. Seejuures võib soojus eralduda või neelduda (eksotermiline ja endotermiline reaktsioon). Eksotermilise reaktsiooni tulemusel tekivad reaktsiooniproduktid, mis sisaldavad vähem energiat või entalpiat kui lähteained. Endotermilisel reaktsioonil aga sisaldavad lähteained reaktsiooniproduktidest vähem energiat või entalpiat.

Reaktsiooni soojusefektiks nimetatakse soojushulka, mis eraldub või neeldub konstantsel temperatuuril antud reaktsioonivõrrandile vastavate lähteainete hulkade täielikul ära kasutamisel, kui reaktsioon kulgeb kas konstantsel ruumalal või konstantsel rõhul.

Nagu teada, on konstantsel ruumalal $Q_v = (\Delta U)_v$. Seoses sellega tähistatakse konstantsel ruumalal mõõdetud soojusefekti lihtsustatult ΔU -ga ja nimetatakse sageli reaktsioonienergiaks. Konstantsel rõhul on $Q_p = (\Delta H)_p$. Konstantsel rõhul mõõdetud soojusefekti tähistatakse lihtsustatult ΔH -ga ja nimetatakse reaktsioonientalpiaks. ΔU ja ΔH väljendatakse tavaliselt kas kalorites (või kilokalorites) või džaulides (või kilodžaulides). Üks kilokalor (kcal) on ekvivalentne 4,1840 kilodžauliga (kJ).

Endotermilisi soojusefekte, mis ilmnevad soojuse neeldumisega kulgevatel reaktsioonidel, loetakse positiivseteks, eksotermilisi aga, mis esinevad soojuse eraldumisega kulgevatel reaktsioonidel, - negatiivseteks. Vanemates õpikutes ja käsiraamatutes leidub reaktsioonienergiale ja reaktsioonientalpiale ka vastupidise tähendusega märkide süsteemi.

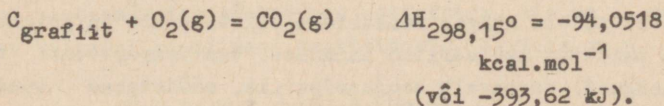
Termokeemia on füüsikalise keemia osa, mis uurib keemiliste reaktsioonide soojusefekte ja nende sõltuvust reageerivate ainete keemilisest koostisest, struktuurist ning reaktsiooni kulgemise tingimustest. Termokeemia aluseks on

mitmesuguste keemiliste reaktsioonide soojusefektide ja teiste soojuslike suuruste (näiteks soojusmahtuvuste) eksperimenditaalne määramine ja termodünaamika ning keemia teoreetilised seaduspärasused.)

Keemiliste reaktsioonide soojusefektide uurimine võimaldab sügavamalt aru saada vaadeldavate reaktsioonide iseärasustest, lubab hinnata süsteemi stabiilsuse muutumist reaktsiooni tulemusel ja määrata välise tingimuste mõju reaktsioonile. Näiteks soojuse neeldumisega toimuvad reaktsioonid kulgevad täielikumalt kõrgematel temperatuuridel. Energia eraldumine soodustab alati teatud määral süsteemi stabiilsust, sest protsessi vastassuunaline kulgemine on võimalik ainult vastava hulga välisenergia suunamisel süsteemi. Soojusefektide tundmine on vajalik keemilise aparatuuri õigeks projekteerimiseks ja optimaalseks eksploatatsioonirežiimi määramiseks keemiatööstuses.

3. Termokeemilised võrrandid

Termokeemilisteks võrranditeks nimetatakse keemiliste reaktsioonide võrrandeid, milles peale reaktsioonist osavõtivate ainete on esitatud ka reaktsioonide soojusefektid. Näiteks:



See võrrand näitab, et kui 12,01115 g süsinikku grafiidi kujul täielikult ühineb 15,9994 g puhta gaasilise hapnikuga, siis tekib 44,00995 g puhas gaasilist süsinikdioksiidi, ning kui reaktsioon kulgeb temperatuuril 25°C ehk täpsemalt 298,15°K, eraldub konstantsel 1-atmosfäärilisel rõhul 94,0518 kcal soojust.

Soojusefekti esitamisel peab silmas pidama reaktsiooni kulgemise tingimusi, see on reageerivate ja tekkivate ainete agregaatolekut (faasi), temperatuuri ja rõhku, millest sõltub

soojusefekti väärtus. Kui reaktsioon viiakse läbi tavalistes tingimustes, loetakse rõhuks üks atmosfäär ja see jäetakse võrrandisse märkimata. Reaktsioonivõrrandite kirjutamisel tähistatakse tahke aine, vedelik ja gaas indeksitega (s), (l) ja (g).

Kui reaktsioonis ei ole muid tööliike peale paisumistöö, võrdub konstantsel rõhul eraldunud või neeldunud soojus

ΔH -ga, see on reaktsiooniproduktide entalpia summa ja lähteainete entalpia summa vahega.

$$\Delta H = \sum \nu_i'' H_i'' - \sum \nu_i' H_i'$$

kus $\sum \nu_i'' H_i''$ on antud moolide arvu reaktsiooniproduktide entalpia summa ja $\sum \nu_i' H_i'$ antud moolide arvu reageerivate ainete entalpia summa ning ν_i'' tähistab reaktsiooniproduktide stöhiomeetrilisi koefitsiente ning ν_i' on lähteainete vastavad koefitsiendid. Entalpia absoluutsed väärtused pole teada. Näiteks süsiniku hapendumisel eraldub soojus; siinjuures süsteemi entalpia väheneb ja ΔH -l on negatiivne väärtus.

4. Kalorimeetrilised mõõtmised

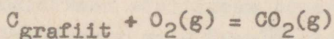
Keemiliste reaktsioonidega kaasnevate soojusefektide mõõtmiseks kasutatakse kalorimeetreid. Kõige levinumas kalorimeetri tüübis kulgeb reaktsioon riistas, mis on paigutatud veega täidetud isoleeritud anumasse. Vee temperatuuri tõusu või langust, vastavalt soojusefektile, mõõdetakse tundliku termomeetri abil. Temperatuurimuutuse korrutis kalorimeetri üldise soojusmahtuvusega võrdub reaktsioonil eraldunud või neeldunud soojushulgaga. Kalorimeetri ja vee üldist soojusmahtuvust võib määrata mitmel teel, näiteks võib kalorimeetris läbi viia reaktsiooni, mille soojusefekt on täpselt teada, või kalorimeetrisse suunata teatud hulga soojust elektrilise soojendaja abil, võib ka teoreetiliselt arvutada kalorimeetri kõikide osade soojusmahtuvused ja liita need vee soojusmahtuvusega. Viimane meetod on ebatäpne ja teda ei kasutata täpsel kalorimeetrilistel mõõtmistel.

Et saada täpseid andmeid temperatuurimuutuste kohta kalorimeetris, peab enne katse algust mõõtma kalorimeetri ja ümbruskonna temperatuuride vahest tingitud temperatuurimuutust ja joonestama temperatuuri ajast sõltuvuse graafiku. Samuti tuleb toimida ka pärast reaktsiooni lõppemist. Nii saadakse ka vastava temperatuuri ajast sõltuvuse graafik. Mõlemad graafikud ekstrapoleeritakse ühe teatud momendini reaktsiooni vältel. Mõlema ekstrapoleeritud temperatuuri vahe annabki reaktsiooni toimele tekkiva tõelise temperatuurimuutuse. Sel teel kalorimeetris saadud temperatuurimuutus vastab muutusele, mis toimuks, kui reaktsiooni ajal ei voolaks väliskeskkonnast kalorimeetrisse soojust juurde ega sealt välja.

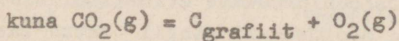
Kasutatakse adiabaatilisi kalorimeetreid, kus parandusarvutus kalorimeetri jahtumise või soojenemise kohta on ülearune. Sel juhul soojendatakse kalorimeetri välist kesta elektrivooluga või jahutatakse teatud kiirusega, nii et välisel kestal on kogu reaktsiooni ajal täpselt sama temperatuur kui kalorimeetril.

5. Lavoisier' ja Laplace'i seadus

Lavoisier ja Laplace avastasid seaduse, mille järgi teatud suunas kulgeva keemilise reaktsiooni soojusefekt on võrdne vastasmärgiga võetud soojusefektiga, mis on vastasuunas kulgeval keemilisel reaktsioonil. Näiteks on



$$\Delta H_{298,15^\circ} = -94,0518 \text{ kcal.mol}^{-1},$$



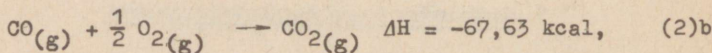
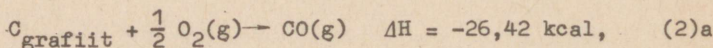
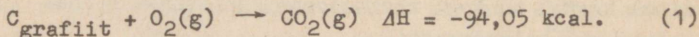
$$\Delta H_{298,15^\circ} = 94,0518 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Järelikult, kui kirjutatakse vastasreaktsioon, peab ΔH märki muutma.

See seadus põhineb termodünaamika esimesel seadusel.

6. Hessi seadus

U ja H on olekufunktsioonid ja seetõttu on nende funktsioonide muutused, mis tekkisid keemilises protsessis, üheselt määratud süsteemi lähte- ja lõppolekuga. Seepärast ei sõltu ΔU ja ΔH protsessi kulgemisel läbitud teest ega vahepealsetest olekutest. Näiteks võib CO_2 valmistada vahetult süsinikust ja hapnikust (1), võib aga saada ka algul süsinikust ja hapnikust süsinikmonoksiidi ja sellest süsinikdioksiidi valmistamisega (2,a,b)



$$\Sigma \Delta H = -94,05 \text{ kcal.}$$

Mõlemal juhul on reaktsioonientalpiaal ühesugune väärtus $\Delta H = -94,05 \text{ kcal}$.

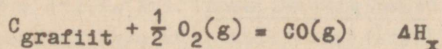
Hessi poolt avastatud keemiliste reaktsioonide soojus-efektide summa sõltumatus seadus on termokeemia põhiseadus. Seda võib väljendada alljärgnevalt: kui antud lähteainetest võib saada teatud reaktsiooniprodukte erinevatel teedel, võrdub protsessi summaarne soojusefekt mingil teatud teel protsessi summaarse soojusefektiga igal muul teel, s.o. protsessi summaarne soojusefekt ei sõltu lähteainete reaktsiooniproduktideks muundumise teest.

Hessi seadus kehtib protsesside kohta, mis kulgevad konstantsel temperatuuril ja konstantsel ruumalal või konstantsel rõhul.

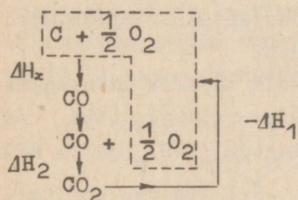
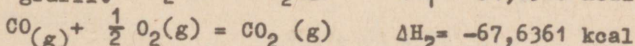
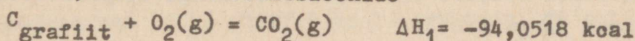
Hessi seadus tuletub termodünaamika esimesest seadusest, sest kui tingimusel, et T , V või T , p on konstantsed, viia reaktsioon läbi esiteks ühel ja pärast teisel teel, vastassuunas, saabub süsteem lähteolekusse tagasi. Seepärast peavad ΔU ja ΔH selles ringprotsessis võrduma nulliga. Vastasel korral peaks energia tekkima mitte millestki või hävi-
ma, mis oleks vastuolus termodünaamika esimese seadusega. Sel põhjusel peavad soojusefektid (s.o. ΔU ja ΔH) antud reaktsiooni kõikidel teedel olema võrdsed. Päri- ja vastassuunalisel kulgemisel peavad need efektid olema samuti võrdsed, ainult vastasmärgilised.

Hessi seadusel on keemiliste reaktsioonide termokeemilisel käsitusel väga suur tähtsus. Hessi seadus võimaldab keemiliste reaktsioonide soojusefekte arvutada, kui teatud hulga muude reaktsioonide soojusefektide väärtused on teada. Reaktsioon, mille soojusefekti otsitakse, peab reaktsiooni-
dega, mille soojusefektid on teada, moodustama ringprotsessi (tsükli).

Näiteks, kui eespool toodud juhul



on teadmata, võib seda reaktsioonide

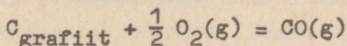


soojusefektidest arvutada,

sest $\Delta H_x + \Delta H_2 -$

$$- \Delta H_1 = 0.$$

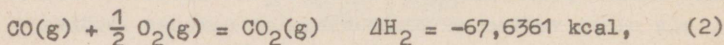
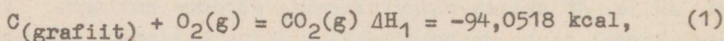
Järelikult



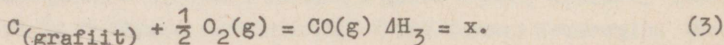
$$\Delta H_x = -26,4157 \text{ kcal.}$$

Sama tulemuse võib saada, kui keemilistes võrrandites tähistatud ainete hulkade ja nende reaktsioonide entalpiatega toimida nagu tavaliste matemaatiliste suurustega. Selleks tuleb kasutada neid võrrandeid, mille jaoks reaktsioonientalpiad on

antud, teisendades neid nii, et neist võib saada antud reaktsiooni võrrandi koos otsitava reaktsioonientalpiaga. Näiteks lahendame eeltoodud ülesande formaalsel matemaatilisel teel:



tuleb leida soojusefekt reaktsioonile



Selleks lahutame võrrandist (1) võrrandi (2), teeme saadud võrrandis liikmete ümberpaigutuse ja saame võrrandi (3) koos reaktsioonientalpiaga.

$$\text{Selleks tuleb } \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_3,$$

$$\text{s.o. } -94,0518 \text{ kcal} + 67,6361 \text{ kcal} = -26,4157 \text{ kcal}.$$

7. Reaktsioonientenergia ΔU ja reaktsioonientalpia ΔH seos

Entalpia muutust konstantsel rõhul ja temperatuuril võib väljendada järgmiselt:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Kui oletada, et süsteem koosneb gaasidest, mis alluvad ideaalsete gaaside seadustele, siis konstantsel temperatuuril ΔU ja ΔH ei sõltu rõhust ega ruumalast.

Tegelikes süsteemides ei allu gaasid täpselt ideaalsete gaaside seadustele, mistõttu ilmneb väike erinevus $(\Delta U)_p$ ja $(\Delta U)_v$ vahel, kuid praktiliselt võib lugeda $(\Delta U)_p$ ja $(\Delta U)_v$ ligikaudselt võrdseks. Et $(\Delta U)_v = Q_v$, võib lugeda, et ligikaudu $\Delta U = Q_v$. Samal põhjusel võib nentida, et ligikaudu $\Delta H = Q_p$.

ΔV on süsteemi ruumala muutus antud keemilisel protsessil konstantsel rõhul ja temperatuuril, $p \Delta V$ aga tähistab selles

protsessis ülekantud paisumis- või kokkusurumis- (ruumala) tööd. Teisi tööliike antud juhul ei arvestata.

Keemilisel reaktsioonil on ruumala muutus ainult gaasiliste ainete juures arvesse tuleva väärtusega, teiste agregaatolekute jaoks on see suurus nii väike, et selle võib praktiliste eesmärkide korral jätta tähele panemata ja lugeda; et ΔH ja ΔU on kondenseeritud süsteemides ligikaudu võrdsed:

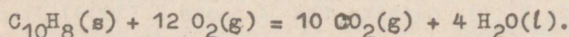
$$\Delta H \approx \Delta U.$$

Reaktsiooni puhul, millest võtavad osa gaasid, võib lugeda, et need gaasid alluvad ideaalsete gaaside seadustele. Kui ν_i on reaktsioonist osavõtivate gaasiliste ainete stöhhiomeetrilised koefitsiendid ja $\sum_i \nu_i$ nende summa (misjuures tekkivate ainete koefitsiendid on positiivsed ja lähteainete koefitsiendid negatiivsed) võib p ΔV asendada $\sum_i \nu_i RT$ -ga ja saame

$$\Delta H = \Delta U + \sum_i \nu_i RT.$$

Selle võrrandi abil võib arvutada ΔH , kui on teada ΔU , ja ΔU , kui on teada ΔH .

N ä i d e. Kui 1 mool tahket naftaliini põleb konstantsel ruumalal hapnikus, mille tagajärjel tekivad gaasiline süsinikdioksiid ja vedel vesi temperatuuril 25°C , on reaktsiooni soojusefekt $\Delta U = -1227,0$ kcal. Arvutada ΔH sellele reaktsioonile.



Reageerivate ja tekkivate gaasiliste ainete stöhhiomeetriliste koefitsientide summa $\sum_i \nu_i = -2$. Temperatuur on 25°C , s.o. 298°K , R loeme võrdseks 2 kaloriga, s.o. $2 \cdot 10^{-3}$ kcal.deg $^{-1}$.mol $^{-1}$.

$$\begin{aligned} \Delta H &= -1227,0 + [2 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot (-2)] = \\ &= -1227,0 - 1,2 = -1228,2 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

8. Keemiliste ühendite standardsed tekkeentalpiad

Standardseteks tekkeentalpiateks nimetatakse antud aine ühe mooli entalpia muutust tekkereaktsioonil tingimusel, et aine tekib elementidest, kusjuures elemendid ja tekkiv aine on standardses olekus.

Kuna energia ja entalpia absoluutväärtuste kasutamine keemilises termodünaamikas osutub võimatuks, on otstarbekohane kokkuleppe alusel lugeda entalpia väärtus kohases võrdlusolekus võrdseks nulliga. Selles küsimuses saavutatud kokkulepped võib jagada kahte ossa: esiteks, see standardse oleku definitsioon, mis kehtib kõikide ainete kohta; teiseks, võrdlusoleku valik, millel põhinevad tabelites sisalduvad entalpia andmed.

1. Aine on standardses olekus, kui ta on 1-atmosfäärilise rõhu all ja kui tal on kindlaksmääratud standardne temperatuur. Tavaliselt võetakse selleks temperatuuriks 25°C ehk 298°K (täpsemalt $298,15^{\circ}\text{K}$). Lahustatud molekulide ja ioonide aktiivsus liitris on kokkuleppe kohaselt standardses olekus võrdne ühega. Suurusi, mis vastavad standardsele olekule, tähistatakse indeks nulliga üleval, näiteks X° suurusele X . Kui standardse oleku temperatuur erineb 298°K -st, siis on seda kasulik tähistada $X^{\circ}(T)$, näiteks 1000°K jaoks $X^{\circ}(1000)$. Standardse temperatuuri väärtus on muudetav, kuna rõhu ja aktiivsuse väärtused on kindlad.

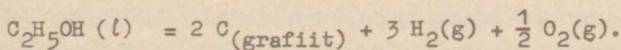
2. Tabelitesse kantud entalpiate võrdlusolekuks on keemiliste elementide kõige stabiilsem olek standardsetes tingimustes. Nendel tingimustel loetakse iga elemendi entalpia väärtus võrdseks nulliga. Kõigil ühendeil on standardne molaarne tekkeentalpia ΔH_f° , mis kujutab endast positiivset või negatiivset entalpia muutust, kui 1 mool ühendit tekib standardsetes tingimustes elementidest, mis on kõige stabiilsemas kujus. ΔH_f° nimetatakse standardseks molaarseks tekkeentalpiaks.

Mõned ained või aine modifikatsioonid ei ole standardse-

tel tingimustel stabiilsed, näiteks veeaur 25°C ja 1 atm juures. Sel juhul arvutatakse vajalik entalpia väärtus mõõdetud väärtusest ekstrapoleerimise teel. Elementide jaoks, mis standardsetel tingimustel ei ole kõige stabiilsemas kujus, on ΔH_f° entalpia muutus, kui neid kujusid saadakse kõige stabiilsemast kujust. Näiteks võrduvad vabade aatomite standardset entalpiad entalpia kasvuga, mis ilmneb 1 mooli aatomite tekkel elemendi modifikatsioonist, mis on kõige stabiilsemas olekus 25°C ja 1 atm juures.

Siin ja ka edaspidi tähendab 1 mool $6,02252 \cdot 10^{23}$ osakest, vaatamata sellele, kas meil on tegemist molekulide, aatomite, ioonide või elektronidega.

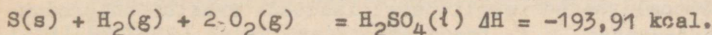
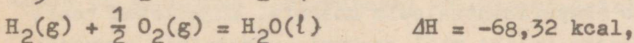
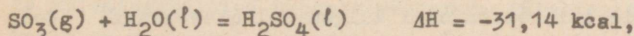
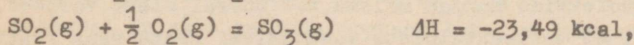
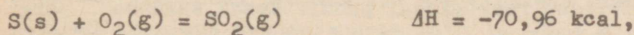
Näiteks vastab etanooli standardne tekkeentalpia reaktsioonile, mis on antud järgmise võrrandiga:



Selles reaktsioonis on alkohol vedelikuna, süsinik grafiidi kujul ja vesinik ning hapnik gaasilises olekus.

Selliseid reaktsioone nagu eeltoodu, saab väga harva praktiliselt realiseerida, kuid see ei takista nende tekkeentalpiat arvutamast muude reaktsioonide eksperimentaalselt määratud soojusefektide abil. Sageli kasutatakse sellisteks arvutusteks põlemissoojusi.

N ä i d e. Arvutada $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ tekkeentalpia, kasutades reaktsioonientalpiaid väävli SO_2 -ks põlemise reaktsioonil, SO_2 plaatina katalüsaatoril SO_3 -ks hapendumisel ja SO_3 ning vee reaktsioonil $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ saamiseks. Otsitav reaktsioonientalpia vastab kõigi 4 reaktsiooni liitmisel saadavale reaktsioonile. Otsitav reaktsioonientalpia on antud nelja reaktsiooni entalpiate summana.



Ainete stabiilsed olekud standardsetel tingimustel on väga erinevad, sõltuvalt ainete iseloomust. Näiteks peavad Cl_2 , H_2 ja O_2 olema gaasilised, Hg ja Br_2 peavad olema vedelad, C peab esinema β -grafiidi kujul, S - rombiline modifikatsioonina. Muidugi võrdub lihtainete tekkeentalpia nulliga, kui nad on standardolekus. Näiteks võrdub rombiline väavli tekkeentalpia nulliga, monokliinse väavli tekkeentalpia aga $0,075 \text{ kcal g-aatom}^{-1}$.

Mistahes keemilise reaktsiooni entalpiat on kerge arvutada, kui on teada kõigi reaktsioonist osavõtvate ainete tekkeentalpiad. Hessi seadusest tuletub järgmine reegel: reaktsiooni tekkeentalpia võrdub reaktsiooniproductide tekkeentalpiate summa ja lähteainete tekkeentalpiate summa vahega, kusjuures tuleb tekkeentalpiad korrutada reaktsiooni stökhioomeetriliste koefitsientidega. $\Delta H = \sum \nu \Delta H_f''(\text{reaktsiooniproductide tekkeentalpia}) - \sum \nu \Delta H_f'(\text{reaktsiooni lähteainete tekkeentalpiad})$. Selle reegli tuletamise seletuseks vaatleme järgmist näidet:

N ä i d e. Leida reaktsiooni $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ reaktsioonientalpia osavõtvate ainete tekkeentalpiatest. Üks võimalus on see reaktsioon läbi viia ja mõõta reaktsioonientalpia. Võib aga kujutleda, et reaktsioon viiakse läbi mitmes etapis. Esiteks lahutame kõik lähteained lihtaineteks. Selleks vajalik soojus on lähteainete tekkeentalpiate vastasmärgiga summa. Seejärel liidame süsiniku ja hapniku süsinikdioksiidiks. Sealjuures eraldub soojus, mis võrdub CO_2 tekkeentalpiaga. Mainitud etappidega jõudsimme lõppolekusse, kus lähteainete ($\text{CO} + \text{H}_2$) asemel on ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$). Järelikult on sel teel kulgenud reaktsiooni lähteained ja lõpp-produktid samad mis otseselt läbiviidud reaktsiooni puhul. Hessi seaduse järgi peavad soojusefektiide summad mõlema tee korral olema võrdsed. See tähendab, et tekkeentalpiate kasutamisel saame sama reaktsioonientalpia kui reaktsiooni kulgemisel otsesuunas. Seda tulemust võib eksperimentaalselt määrata. Kujutletud reaktsioonikäigu jaoks tuligi meil reaktsioonientalpia arvutamiseks eespool toodud reegli järgi lahutada reaktsiooniproductide tekkeentalpiate summast lähteainete tekkeentalpiate sum-

ma. Eeltoodud reaktsioonist osavõtvate ainete tekkeentalpiad on järgmised:

$$\Delta H_{\text{CO}}^{\circ} \text{ tekke} = -26,42 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O(g)}}^{\circ} \text{ tekke} = -57,80 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} \text{ tekke} = -94,95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{H}_2}^{\circ} \text{ tekke} = 0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Antud reaktsiooni entalpia 25°C ja 1 atmosfääri rõhu juures on:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (-94,05 + 26,42 + 57,80) \text{ kcal} = -9,83 \text{ kcal}.$$

Paljude anorgaaniliste ja orgaaniliste ühendite ionide ja aatomite standardsed tekkeentalpiad on suure täpsusega teada. Nende saamiseks olid vajalikud pretsiissed kalorimeetrilised mõõtmised ja eriti hoolsalt puhastatud ained. Tuntud tekkeentalpiad on koondatud vastavatesse tabelitesse, mida võib leida füüsikalise keemia õpikutest ja keemia teatmikudest, näiteks:

Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равдель. Ленинград 1967.

Термические константы веществ. Под редакцией В.П. Глушко. Москва 1967.

Käesoleva brošüüri lisas on antud mõne anorgaanilise ja orgaanilise ühendi standardsed tekkeentalpiad.

Nagu mainisime, võib tekkeentalpiaid arvutada põlemisentalpiatest. Põlemisentalpiaid võib kasutada kõikide keemiliste reaktsioonide soojusefektide arvutamiseks, kui on teada antud reaktsiooni lähteainete ja reaktsiooniproductide standardsed põlemisentalpiad. Standardse põlemisentalpia all mõistame eraldunud soojust ühe mooli põleva aine täielikul põlemisel hapnikus temperatuuril 25°C ja rõhul 1 atmosfäär. Tänapäeval on väga paljude orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete põlemisentalpiad täpselt mõõdetud. Põlemisentalpia väärtused on koondatud vastavatesse põlemisentalpia tabelitesse.

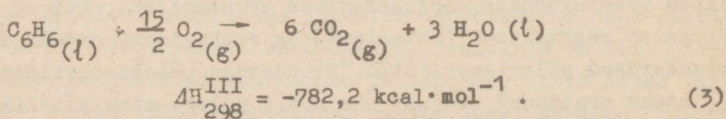
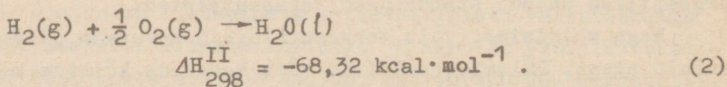
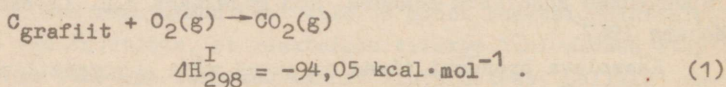
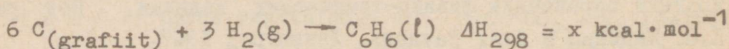
Põlemisentalpia määramiseks kasutatakse nn. Berthelot (loe: bertloo) kalorimeetrilist pommi, s.o. paksuseinaline

terasest anumataoline riist, millesse paigutatakse täpselt kaalutud proov uuritavast aimest. Pomm täidetakse hapnikuga 20 - 40 atmosfäärilise rõhu all. Pärast seda suletakse pomm tihedalt kaanega, mida läbivad juhtmed uuritava aine süütamiseks elektrivoolu abil. Pomm asetatakse veega täidetud kalorimeetrisse. Määratakse täpselt temperatuur enne põlemise algust ja samuti ka põlemise lõppemisel. Saadud temperatuuri vahe abil arvutatakse põlemisprotsessi soojusefekt, mille väärtus hiljem 25°C temperatuuri jaoks ümber arvutatakse.

Kui keemilise reaktsiooni lähteainete põlemisentalpia summast lahutada tekkivate ainete põlemisentalpia summa, saadakse antud reaktsiooni soojusefekt (reaktsioonientalpia). Selle reegli võib Hessi seadusest lihtsalt tuletada, mida selgitame järgmise näite abil.

N ä i d e. Arvutada benseeni standardne tekkeentalpia tekkereaktsiooni lähteainete ja reaktsiooniproduktide põlemisentalpiatest.

Benseeni tekkereaktsioon on järgmine:



Kui korrutada esimene võrrand 6-ga ja teine 3-ga, liita tulemused ja saadud summast lahutada kolmas võrrand, saame benseeni tekkereaktsiooni võrrandi.

Hessi seaduse järgi on benseeni tekkereaktsiooni entalpia järelikult

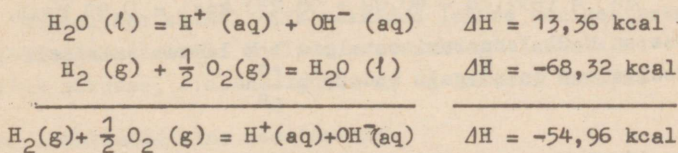
$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^X &= 6 \cdot \Delta H_{298}^I + 3 \cdot \Delta H_{298}^{II} - \Delta H_{298}^{III} = \\ &= (-6 \cdot 94,05 - 3 \cdot 68,32 + 782,2) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= 11,718 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Saadud tulemusest nähtub, et benseeni tekkereaktsioon on endotermiline.

Toodud näide kinnitab ülaltoodud reeglit reaktsioonientalpiate arvutuse kohta reaktsiooni lähteainete ja lõpp-produktide põlemisentalpiatest.

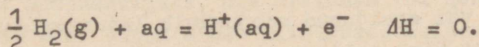
9. Ioonide tekkeentalpiad

Tugevate elektrolüütide lahjendatud lahustes ei sõltu ühete ionide omadused teiste lahuses olevate ionide omadustest. Seetõttu on otstarbekas kasutada individuaalsete ioonide relatiivsete tekkeentalpiate suurusi. Võib arvutada ioonide H^+ ja OH^- jaoks summaarse tekkeentalpia skeemi järgi:

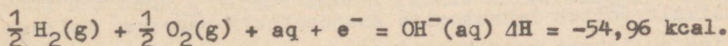


Märk (aq) tähistab, et aine on lahustatud lõpmatult lahjendatud lahuses.

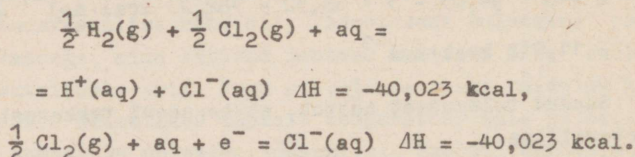
Üksikult on H^+ ja OH^- jaoks võimatu arvutada tekkeentalpiat, kuid kui kokku leppida, et $H^+ (aq)$ tekkeentalpia võrdub nulliga, siis võib relatiivse tekkeentalpia arvutada ka teisteleioonidele. Tähistades elektroni e^- -ga, loeme tinglikult, et



Seetõttu OH^- tekkeentalpia jaoks saame:

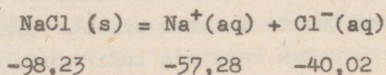


Teades HCl (aq) tekkeentalpiat, võime arvutada $\text{Cl}^-(\text{aq})$ tekkeentalpia:



Ioonide standardised tekkeentalpiad vastavad ioonide kontsentratsiooni (täpsemalt aktiivsustele) 1 mool liiter⁻¹. Termodünaamilistest tabelitest võib leida rea hüdratiseeritud ioonide standardseid tekkeentalpiaid ΔH_f° .

Näide: Leida NaCl standardne integraalne lahustumisentallia ΔH° , mille juures tekib 1 M Na^+ ja Cl^- lahus. Protsess avaldub võrrandiga



Seetõttu

$$\Delta H^\circ = (-57,28 - 40,02 + 98,23) \text{ kcal} = 0,93 \text{ kcal}.$$

See on NaCl lahustumisentallia 1 M lahuse saamisel. Reaktsioon on nõrgalt endotermiline.

10. Lahustumisentallia (lahustumissoojus)

Tahkete ainete või gaaside lahustumisel vedelikes ja vedelike segunemisel toimub soojuse neeldumine või eraldumine. Seda soojust võib mõõta kalorimeetris ainete otsesel segunemisel, teda võib ka arvutada teistest termodünaamilistest suurustest.

Teatud hulga aine lahustumisel antud temperatuuril sõltub neeldunud või eraldunud soojushulk lahustamiseks kasutatud lahusti hulgast ning sellest, kas lahustumine toimub puhtas lahustis või selle aine teatud kontsentratsiooniga lahuses. Järelikult sõltub lahustumise soojusefekti väärtus sellest, milline on lahuse kontsentratsioon, mis antud lahustumisel

tekib. Et saada ühemolaalne lahus, peab ühe mooli ainet lahustama 1000 grammis lahustis. Teistsuguste molaalsustega lahuste saamiseks peab ühe mooli lahustamisel võtma vastava hulga lahustit. Lahustumisentalpia (lahustumissoojus) määramisel võib lähtuda meelevaldsetest lahustatud aine ja lahusti hulkadest. Teatud hulga aine lahustumisel teatud hulgas puhtas lahustis tekib lahus molaalsusega m , mida võib järgmise võrrandi abil arvutada:

$$m = \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M},$$

kus m on tekkiva lahuse molaalsus,

m_1 - lahusti mass grammides,

m_2 - lahustatud aine mass grammides,

M - lahustatud aine moolmass grammides ühe mooli kohta.

Lahustumissoojuse määramisel kasutatakse integraalset lahustumisentalpiat ΔH_m , mis väljendab ühe mooli lahustatud aine lahustumisel eralduvat või neelduvat soojushulka niisuguses hulgas lahustis, et tekib lahus molaalsusega m .

Molaalsuse asemel võib tekkinud lahuse kontsentratsiooni väljendada ka lahusti moolide arvu suhtega lahustatud aine moolide arvusse, s.o. $\frac{n_1}{n_2}$, kus n_1 on lahusti moolide arv

ja n_2 lahustatud aine moolide arv.

Kui tekib ühemolaalne lahus, siis lahustub 1000 grammis lahustis, vee juhul 55,5 moolis vees, üks mool lahustatud ainet ($n_2 = 1$). Kontsentratsiooni võib väljendada siis nii, et $\frac{n_1}{n_2} = 55,5$. Kahemolaalse lahuse selline kontsentratsioon on

27,8. Kui antud molaalsusega lahuse saamisel mõeldakse eraldunud või neeldunud soojushulka Q , tuleb see soojushulk ümber arvutada soojushulgaks, mis eralduks või neelduks, kui lahustuks üks mool antud ainet niisuguses hulgas lahustis, et tekiks sama molaalsusega lahus. Selleks tuleb lahustumisel saadud soojushulk jagada saadud lahuse molaalsusega. Järelikult

$$\Delta H_m = \frac{Q}{m}.$$

Lahustumisentalpia väärtus sõltub temperatuurist. Tavaliselt antakse lahustumisentalpia andmed vastavalt temperatuurile 25°C.

Integraalset lahustumisentalpiat lõpmatult lahjendatud lahuse saamisel nimetatakse sageli esimeseks integraalseks lahustumisentalpiaks ΔH_o . Integraalset lahustumisentalpiat kontsentratsiooniga (s) küllastatud lahuse saamisel nimetatakse täielikuks integraalseks lahustumisentalpiaks ΔH_s .

Elektrolüütide lahuste esimene integraalne lahustumisentalpia koosneb kristallvõre purustamisentalpiast $\Delta H_{võre}$ ja ionide solvatatsiooni (hüdratatsiooni) entalpiast ΔH_h lõpmata lahjendatud lahuses:

$$\Delta H_o = \Delta H_{võre} + \Delta H_h.$$

Lahustuvusentalpia sõltuvuse kohta lahuse molaalsusest anname järgmise näite HCl lahustumisel vees 25°C juures.

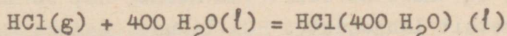
Molaalsus (m)	0,139	0,278	0,555	1,11
H ₂ O moolide arv / HCl	400	200	100	50
moolide arv ($\frac{n_1}{n_2}$ kui $n_2=1$)				
Lahustumisentalpia ΔH_m	-17,839	-17,778	-17,693	-17,557
				kcal.mol ⁻¹

Kui ekstrapoleerida lahustumisentalpia väärtust kuni lõpmatult lahjendatud lahuseeni, saame integraalse lahustumisentalpia $\Delta H_o = -18,003 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Antud juhul on lahustumisentalpia võrdlemisi suur negatiivne arv, mis seletub HCl ja H₂O vastastikuse toimega lahustumisel. Gaaside juhul on ΔH_m üldiselt negatiivne suurus. Selliste tahkete ainete lahustumisel vees, mille vastastikune toime veega on väike või puudub hoopiski, nagu ilmneb paljude soolade kristallhüdraatide lahustumisel, on lahustumisentalpia tavaliselt positiivne väärtus.

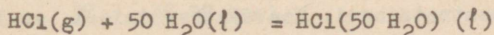
Nagu ülaltoodud HCl lahustumisentalpia tabelist järeldub, võib mitmesugustel molaalsustel arvutatud lahustumis-

entalpiatest arvutada integraalse lahjendumisentalpia, see tähendab soojushulga, mis eraldub või neeldub, kui lisada ühe mooli lahustatud ainet sisaldavale teatud molaalsusega lahusele niipalju lahustit, et tekiks vähema molaalsusega lahus, mis sisaldab samuti ühe mooli lahustatud ainet.

Näiteks leiame tabelist:

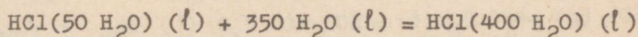


$$\Delta H_{m_1} = -17,839 \text{ kcal,}$$



$$\Delta H_{m_2} = -17,557 \text{ kcal,}$$

lahutades esimesest võrrandist teise, saame:



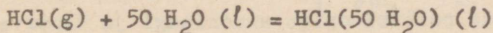
$$\Delta H_{m_2}^{m_1} = -0,282 \text{ kcal.}$$

$\text{HCl (50 H}_2\text{O)}$ on 1,11-molaalne lahus ja $\text{HCl(400 H}_2\text{O)}$ 0,139-molaalne lahus, kontsentratsiooni muutmisel eraldub lahjendamisel 0,282 kcal soojust 1 mooli HCl kohta 25°C juures.

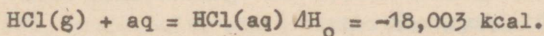
$$\text{Saadud suurust } \Delta H_{m_2}^{m_1} = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_2}, \text{ kus } m_1 < m_2$$

nimetatakse vahepealseks integraalseks lahjendumisentalpiaks.

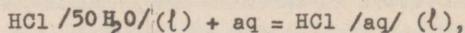
Kui kasutada ülalosaadud ekstrapoleeritud integraalset lahustumisentalpiat lõpmata suurel lahjendusel, võib analoogiliselt arvutada antud lahuse integraalse lahjendumisentalpia kuni lõpmata suure lahjenduseni. Tabelist (lk.20) leiame vajalikud HCl lahustumissoojused:



$$\Delta H_m = -17,557 \text{ kcal,}$$



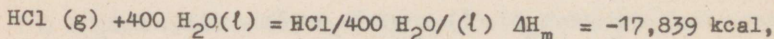
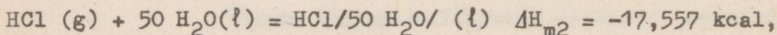
Lahutades teisest võrrandist esimese, leiame



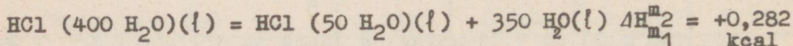
$$\Delta H_m^0 = -0,446 \text{ kcal},$$

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_o - \Delta H_m = -0,446 \text{ kcal}.$$

Sümbol aq tähistab suurt vee hulka, nii et HCl (aq) tähistab lõpmatult lahjendatud HCl lahust. Lahuse lahjendamisele vastassuunaline protsess on lahuse kontsentreerimine, mille juures antud lahusele lisatakse lahustatud ainet, et tõsta lahuse kontsentratsiooni. Kontsentreerimisel eralduvat või neelduvat soojust võib samuti vastavate lahustumisentalpiate abil arvutada. Näiteks, kui



siis esimesest võrrandist teise lahutamisel saame:



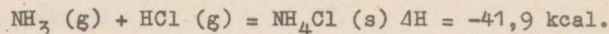
$$\Delta H_{m1}^2 (m_1 < m_2) = +0,282 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{m1}^2 = \Delta H_{m2} - \Delta H_{m1}.$$

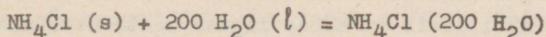
Saadud suurust nimetatakse lahuse integraalseks kontsentreerimisentalpiaks (ehk vahepealseks lahustumisentalpiaks).

Nagu tulemustest näha, on ühe ja sama lahuse üleminek tugevamalt kontsentratsioonilt nõrgemale ja nõrgemalt kontsentreeritumale vastassuunalised protsessid, nende entalpiad on vastasmärgidega ja nende absoluutsed väärtused on võrdsed.

Seost lahustumisentalpia ja reaktsioonientalpia vahel võib illustreerida reaktsiooniga ammoniaagi ja kloorvesiniku vahel. Kui reaktsioon kulgeb gaasilise ammoniaagi ja kloorvesiniku vahel ning tekib tahke ammooniumkloriid, võib reaktsioonivõrrandi kirjutada nii:

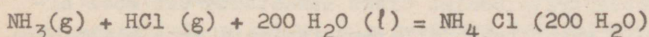


Kui ammooniumkloriid on vesilahuses, mis sisaldab 1 mooli soola 200 moolis vees, siis võib kasutada integraalset lahustumisentalpiat



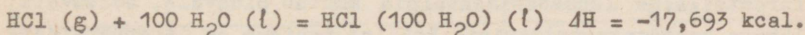
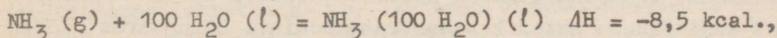
$$\Delta H = 3,73 \text{ kcal.}$$

Liites need kaks võrrandit, saame:

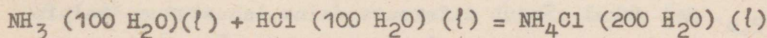


$$\Delta H = -38,17 \text{ kcal.}$$

Kui reaktsioon kulgeb ammoniaagi ja kloorvesiniku vesilahuste vahel, võime kasutada järgmisi võrrandeid:



Kombineerides saadud andmeid eelmiste võrranditega, saame:



$$\Delta H = -11,977 \text{ kcal.}$$

11. Diferentsiaalne lahustumisentalpia

(partsiaalne molaarne lahustumisentalpia)

Diferentsiaalse lahustumisentalpia definitsioon on

$$(\Delta \bar{H})_2 = \left[\frac{\partial (\Delta H)_m}{\partial n_2} \right]_{n_1}$$

Lahusti on esimene komponent, lahustatud aine teine komponent. Definitsiooni järgi on diferentsiaalne lahustumisentalpia $(\Delta H)_2$ soojushulk, mis eraldub või neeldub ühe mooli aine lahustumisel lahuses, mille kontsentratsioon m on konstantne (sest lahusti moolide arv n_1 on konstantne ja lahustatud aine moolide arv n_2 muutub lõpmata vähe), s.o. antud aine

lahustumisentalpia antud kontsentratsioonil (ilma et lahustumisel kontsentratsioon muutuks). Selle suuruse määramist võib kujutleda kahel teel: esiteks, lahustada üks mool ainet nii suures hulgas lahuses kontsentratsiooniga m , et ühe mooli lisamine praktiliselt ei muuda lahuse kontsentratsiooni, ja mõõta soojusefekt; teiseks, lahustada väike hulk ainet antud lahuses, mille hulk ei pruugi olla väga suur, mõõta siinjuures saadud soojusefekt ja arvutada see ümber juhule, kui selle kontsentratsiooniga oleks lahustatud üks mool ainet. Tegelikult arvutatakse diferentsiaalseid entalpiaid eksperimentaalselt mõõdetud integraalsetest lahustumisentalpia-test.

Kui üks mool antud ainet lahustub puhtas lahustis, muutub lahuse kontsentratsioon pidevalt, alates puhtast lahustist kuni lahuse antud kontsentratsioonini. Siinjuures diferentsiaalne lahustumisentalpia muutub pidevalt, sõltuvalt lahuse kontsentratsioonist. Eriline tähtsus on diferentsiaalsel lahustumisentalpiaal küllastatud lahuses, seda entalpiat nimetatakse viimaseks diferentsiaalseks lahustumisentalpiaks $\Delta \bar{H}_{2,s}$. Sel juhul võrdub diferentsiaalne lahustuvusentalpia soojushulgaga, mis neeldub või eraldub, kui üks mool ainet lahustub suures hulgas peaaegu küllastatud lahuses.

Väga lahjendatud lahuste esimene diferentsiaalne lahustumisentalpia $\Delta \bar{H}_{2,0}$ leitakse, kui üks mool ainet 2 lahustub selles hulgas lahustis, et praktiliselt tekib lõpmatult lahjendatud lahus. Integraalne ja diferentsiaalne lahustumisentalpia on sel juhul võrdsed. Nii et $\Delta \bar{H}_{2,0} = \Delta H_0$. Diferentsiaalne lahjendumisentalpia on soojushulk, mis eraldub või neeldub, kui antud kontsentratsiooniga lahusele lisada üks mool lahustit, ilma et kontsentratsioon sealjuures muutuks. Selle definitsiooni võib väljendada järgmiselt:

$$\Delta \bar{H}_1 = \left[\frac{\partial (\Delta H_f)}{\partial n_1} \right] n_2$$

Kui kaks vedelikku vastastikku lahustuvad kõikides suhetes, nagu näiteks vesi ja väävelhape või vesi ja etüülalkohol, on raske rääkida lahustist ja lahustatud ainest, parem on öelda, et on olemas komponent 1 ja komponent 2. Näiteks

loeme, et lahjendatud väävelhappe vesilahuses on esimeseks komponendiks vesi ja teiseks H_2SO_4 . Kui antud segu koosneb peaaegu puhtast H_2SO_4 , on H_2SO_4 diferentsiaalne lahustumisentalpia võrdne nulliga. Kui lahus koosneb peaaegu puhtast veest, on vee diferentsiaalne lahustumisentalpia võrdne nulliga. Antud juhul ei tarvitse rääkida lahustumisest ja lahjendumisest, vaid üksnes ühe komponendi segunemisest teisega.

Esitame tabeli kujul mõned andmed lahustuvusentalpia ja lahjendusentalpia kohta, mis esinevad väävelhappe ja vee segunemisel.

m	$\Delta H/m$	$\Delta H/m$	$\Delta \bar{H}_1$	$\Delta \bar{H}_2$
molaalsus väävelhappe suhtes	integraalne lahustumis- entalpia	integraal- ne lahjendu- misentalpia	diferents. lahustumis- entalpia vee jaoks	diferentsi- aalne lahus- tumisentalpia H_2SO_4 jaoks
0	-23,54 kcal	0	0	-23,54 kcal
(∞ molaal- sus = 0)	0	-23,54 kcal	-8,0 kcal	0

Nagu tabelist näha, on integraalne lahjendumissoojus null siis, kui meil komponent 1 esineb peaaegu puhtal kujul, integraalne lahustumissoojus komponent 2 jaoks on aga siis maksimaalne, kui lisame teist komponenti peaaegu puhtale esimesele komponendile. Diferentsiaalne lahustumisentalpia on võrdne integraalse lahustumisentalpiaga, kui esimene komponent esineb peaaegu puhtal kujul.

Diferentsiaalseid lahustumisentalpiaid ja diferentsiaalseid lahjendumisentalpiaid võib arvutada, kui on olemas konstantsete n_1 või n_2 juures mõõdetud integraalsete lahustumisentalpiate väärtused, mille seos vastavalt n_2 või n_1 väärtustega on kujutatud graafiliselt. Graafiku iga punkti jaoks, mis vastab lahuse teatud kontsentratsioonile, võib tõmmata puutuja, mille tõusunurga tangens annabki antud kontsentratsiooni diferentsiaalse lahjendumisentalpia väärtuse.

Mainitud punktide vastav ordinaattelje lõik ordinaattelje nullpunktist puutuja lõikepunktini ordinaatteljega annab

diferentsiaalse lahustumisentalpia väärtuse antud kontsentratsiooni jaoks. Nende kolme suuruse analüütilist seost väljendab järgmine võrrand:

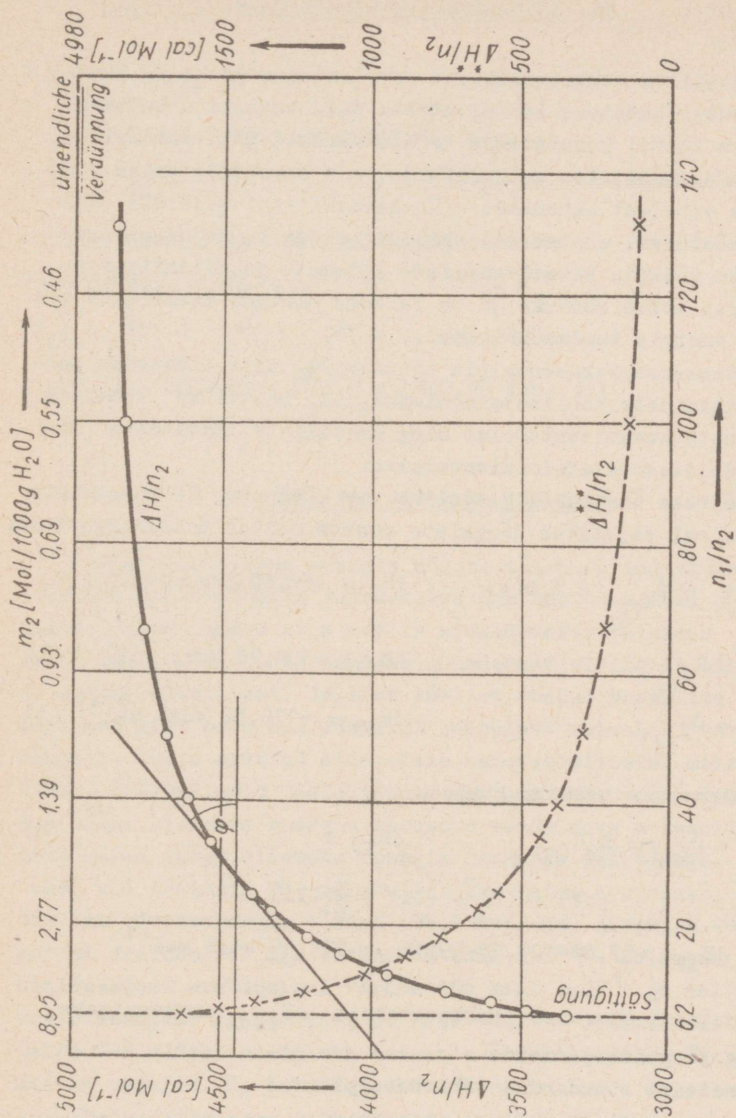
$$\frac{\Delta H}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_1} \right)_{n_2} + \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_2} \right)_{n_1}.$$

Joon.1 on toodud näitena süsteem $\text{KI-H}_2\text{O}$ 25°C juures. Integraalse lahustumisentalpia kõver algab $\frac{n_1}{n_2}$ kõige väiksemast väärtusest 6,20, mis vastab küllastatud lahusele. Kui süsteem koosneks täielikult segunevatest ainetest (näiteks $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), siis algaks kõver nullpunktist. Küllastatud lahusele vastav integraalne lahustumisentalpia, mida sageli täielikuks lahustumisentalpiaks nimetatakse, on antud juhul ligikaudu 3360 cal mol⁻¹. Kõveral on võetud meelevaldne punkt, mis vastab $\frac{n_1}{n_2} = 27,8$ ($n_2 = 2$ mol/1000 g H_2O). See

punkt lõikub ordinaatteljega 3950 cal juures, järelikult on see KI diferentsiaalne lahustumisentalpia 2 m - KI lahuses.

Kõvera tõus antud lahuse kontsentratsioonil on $\text{tg } \varphi = \frac{4450 - 3950}{27,8} = 18 \text{ cal mol}^{-1}$, see on 2 m - KI lahuse diferentsiaalne lahjendumisentalpia. Joonisel on ka KI vesilahuste integraalse lahjendumisentalpia $(\Delta H/n_2)_{\frac{n_1}{n_2}}$ -st sõltuvuse kõver.

KI kontsentratsiooni vähenemisel läheneb $\Delta H/n_2$ väärtus nullile. Integraalse lahustumisentalpia väärtus läheneb kontsentratsiooni vähenemisel konstantsele väärtusele, mis tal on lõpmata suurel lahjendusel.



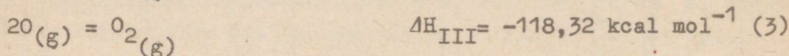
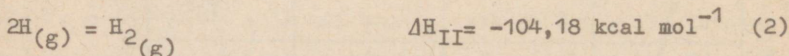
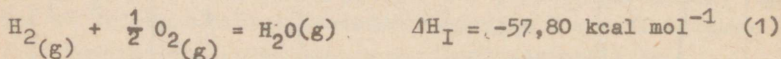
Joon. 1. Integraalne lahustumissoojus ($\Delta H/n_2$), integraalne lahendumissoojus ($\Delta H^*/n_2$) ja diferentsiaalne lahustumissoojus ($\partial \Delta H / \partial n_2$) KI-H₂O süsteemis 25°C juures sõltuvalt n_1/n_2 ja m_2 -st.

12. Atomaarsed tekkeentalpiad

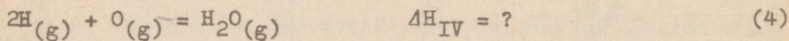
Tavaliste tekkeentalpiate arvutamise aluseks on ühendite tekkereaktsioon lihtainetest. Kuid tavaliste tekkeentalpiate kõrval kasutatakse ka atomaarseid tekkeentalpiaid, mille all mõeldakse soojusefekte, mis kaasnevad antud aine tekkega vabadest aatomitest (üheaatomilisest gaasist). Selleslisel mõeldaval protsessil eralduv soojus on antud aine molekulide kõikide aatomivaheliste sidemete ja aatomite vastastikuse toime mõõduks ja ta on väga oluline keemiliste sidemete energia tundmaõppimisel.

Atomaarse tekkeentalpia arvutamisel peab arvestama tahkete lihtainete sublimatsioonienergiat, samuti ka vedelate lihtainete auramisentalpiat ning gaasiliste lihtainete molekulide dissotsiatsioonientalpiat.

Näiteks ühe mooli gaasilise vee atomaarse tekkeentalpia arvutamisel vajatakse järgmiste reaktsioonide tekkeentalpiaid:



Atomaarne tekkereaktsioon on

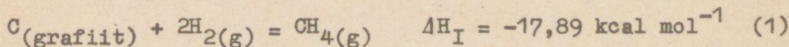


$$(IV) = (I) + (II) + \frac{1}{2}(III)$$

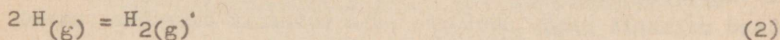
$$\Delta H_{\text{IV}} = -57,80 - 104,18 - 59,16 = -221,14 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Metaani atomaarse tekkeentalpia $\Delta H_{\text{at f}}$ arvutamiseks vajame järgmisi andmeid:

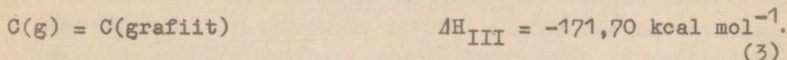
metaani standardne tekkeentalpia



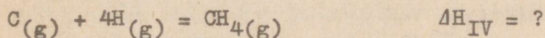
Vesinikgaasi atomaarne tekkeentalpia $\Delta H_{II} = -104,18 \text{ kcal mol}^{-1}$



Grafiidi atomaarne tekkeentalpia



Metaani atomaarne tekkereaktsioon on



$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I + 2 \Delta H_{II} + \Delta H_{III} =$$

$$= -17,89 - 208,36 - 171,70 = -397,95 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

13. Keemiliste sidemete energiad

Keemilise sideme energia mõiste tähendab individuaalse aine ühe mooli energia juurdekasvu ühe teatud sideme purustamisel ühes antud aine moolis sisalduvates kõikides molekulides. Antud juhul energia juurdekasv oluliselt ei erine sideme entalpiast. Sellist tõelist teatud keemilise sideme energiat pole aga enamikul juhtudest võimalik otseselt määrata, välja arvatud sidemetele kaheaatomilistes molekulides. Praktiliselt loetakse mitmeaatomiliste molekulide teatud tüüpi sidemete energia võrdseks vaadeldava molekuli kõikide antud tüüpi sidemete energia keskmise väärtusega. Näiteks, kui eraldada CH_4 molekulist üks aatom vesinikku, on tõeline sidemeenergia võrdne $104,0 \text{ kcal-ga}$, järgmise vesinikuaatomi eraldamisel aga võrdne $106 \text{ kcal mol}^{-1}$, kolmanda vesinikuaatomi eraldamisel võrdne $106 \text{ kcal mol}^{-1}$ ja neljanda vesinikuaatomi eraldamisel 81 kcal mol^{-1} . Praktiliselt loetakse C-H sideme energiaks metaanis üks neljandik energiast, mis on vajalik CH_4 lahutamiseks aatomeiks, s.o. metaani vastasmärgiga atomaarne tekkeenergia jagatud neljaga: $397,95 : 4 = 99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Mitmesugustes ühendites võib antud sideme energial olla eri väärtusi, sest antud aatomite energiale mõjuvad ka kõik teised molekuli osad. Seetõttu pole võimalik arvutada antud tüüpi sideme energia täpset väärtust ja tabelitesse on võetud sidemeenergiate mitmesuguste ühendite kohta teadaolevad keskmised kõige usaldatavamatest väärtustest. Sidemeenergiate tabelisse on võetud C-H sideme keskmine väärtus $98,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. C-C sideme väärtust võib näiteks arvutada etaani atomaarsest tekkeentalpiast, mis võrdub $-676 \text{ kcal mol}^{-1}$. Selle suuruse vastasmärgiga väärtusest peab lahutama kuue C-H sideme sidemeenergia väärtuse, nii saamegi C-C sideme väärtuse, s.o. $676 - 6 \cdot 98,8 = 83,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Tabelites antakse C-C sideme keskmise väärtusena $83,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Liites antud aine molekulis leiduvate sidemete energiad, võib arvutada selle aine atomaarse ja standardse tekkeentalpia. Nii on C-H sideme energia keskmine väärtus $98,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Järelikult on metaani atomaarne tekkeentalpia $-4 \cdot 98,8 = -395,52 \text{ kcal mol}^{-1}$. Kasutades ülaltoodud näidet metaani atomaarse tekkeentalpia arvutamisel, leiame metaani standardse tekkeentalpia väärtuse. $\Delta H_f = -395,52 + 208,36 + 171,70 = -15,46 \text{ kcal mol}^{-1}$. Täpne väärtus on $-17,89 \text{ kcal mol}^{-1}$. Etaani atomaarse tekkeentalpia leidmiseks kasutame sidemeenergiate tabeli andmeid: C-H sidemeenergia = $98,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ja C-C sideme energia = $83,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Järelikult etaani atomaarne tekkeentalpia $\Delta H_{at.f} = -(83,1 + 6 \cdot 98,8) = -675,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Eksperimentaalne väärtus on $676 \text{ kcal mol}^{-1}$. Etaani $\Delta H_f = -676 + 3 \cdot 104,2 + 2 \cdot 171,7 = -20,06 \text{ kcal mol}^{-1}$. Täpne väärtus on $-20,24 \text{ kcal mol}^{-1}$.

14. Reaktsioonienargiate ja reaktsioonientalpiate

sõltuvus temperatuurist

(Kirchhoffi võrrand)

Ülal vaadeldud keemiliste reaktsioonide, lahustumisprotsesside ja faaside muundumiste soojusefektid on isotermiliste protsesside soojused ja sõltuvad temperatuurist, mille juures nad kulgevad.

Reaktsioonisoojuse temperatuurist sõltuvuse tuletamiseks diferentseerime võrrandid:

$Q_v = U_2 - U_1$ ja $Q_p = H_2 - H_1$ temperatuuri järgi vastavalt konstantse v või p juures.

Siin tähendavad U_1 ja H_1 vastavalt lähteainete energiate ja entalpiate summasid, U_2 ja H_2 reaktsiooniproduktide energiate ja entalpiate summasid.

Kasutades varem esitatud võrrandeid: $dU = C_v dt$ ja $dH = C_p dT$,

$$\text{saame } \left(\frac{dQ_v}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU_2}{dT}\right)_v - \left(\frac{dU_1}{dT}\right)_v = C_{v,2} - C_{v,1}.$$

$$\left(\frac{dQ_p}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH_2}{dT}\right)_p - \left(\frac{dH_1}{dT}\right)_p = C_{p,2} - C_{p,1}.$$

C_v ja C_p on vastavalt moolsoojused konstantsel ruumalal ja konstantsel rõhul. C_2 ja C_1 vastavad reaktsiooniproduktide ja lähteainete moolsoojuste summadele konstantsel temperatuuril T.

Kui reaktsioonivõrrandi stöhiomeetrilisi koefitsiente tähistada ν -ga ja lugeda tekkivate ainete koefitsiendid positiivseteks ning lähteainete koefitsiendid negatiivseteks, võib kirjutada:

$$C_{v,2} - C_{v,1} = \sum_i \nu_i C_{v,i} \quad \text{ja} \quad C_{p,2} - C_{p,1} = \sum_i \nu_i C_{p,i}.$$

Sel viisil avaldub reaktsioonientalpia sõltuvus temperatuurist järgmiste võrrandite abil:

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = \sum_i \nu_i C_{V,i} \quad \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_i C_{P,i}$$

Need võrrandid väljendavad Kirchhoffi võrrandi diferentsiaalsel kujul.

Edasi vaatleme ainult reaktsioonientalpia sõltuvust temperatuurist seoses reaktsioonientalpia suurema tähtsusega mitmesuguste teoreetiliste ja praktiliste küsimuste lahendamisel.

Reaktsioonientalpia arvutamisel tuleb kasutada integreeritud Kirchhoffi võrrandit.

Ligikaudsel arvutamisel võib lugeda, et $\sum_i \nu_i C_{P,i}$ ei sõltu temperatuurist, siis saame integreerimisel rajades

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{P,i} dT = \Delta H_{T_1} + \sum_i \nu_i C_{P,i} (T_2 - T_1).$$

Kui temperatuur muutub reaktsiooni kulgemisel laias intervallis, on $\sum_i \nu_i C_{P,i}$ sõltuvus temperatuurist märgatava väär- tusega. Sel juhul tuleb Kirchhoffi diferentsiaalvõrrandi integreerimisel teada moolsoojuste sõltuvust temperatuurist. Laias temperatuuriintervallis (kuid madalatel temperatuuridel mitte alla 200°K) võib puhaste ainete moolsoojuste sõltuvuse temperatuurist avaldada empiiriliste astmeliste ridadena. Moolsoojuste algebralise summa võib avaldada astmelise reana:

$$\sum_i \nu_i C_{P,i} = \sum_i \nu_i a_i + \sum_i \nu_i b_i T + \sum_i \nu_i c_i T^2 + \sum_i \nu_i d_i T^{-2}$$

Asendades selle avaldise diferentsiaalvõrrandisse ja integreerides saame:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \left(\sum_i \nu_i a_i\right)(T_2 - T_1) + \frac{\sum_i \nu_i b_i}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\sum_i \nu_i c_i}{3}(T_2^3 - T_1^3) - \sum_i \nu_i d_i (T_2^{-1} - T_1^{-1})$$

Praktikas on sageli vaja arvutada ΔH temperatuuri T_2 jaoks, kui ΔH on teada temperatuuri T_1 jaoks. Selleks on otstarbekas kasutada standardseid tekkeentalpiaid, kui reaktsioonikomponentide moolsoojuste temperatuurolenevus (koefitsiendid a , b ja c) on teada temperatuuriintervallis T_1 kuni T_2 .

Tavaliselt võib ka kasutada keskmisi moolsoojusi T_1 ja T_2 vahelise intervalli jaoks, mis leitud vastavates tabelites. Arvutatakse siis nii:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \sum_i \bar{C}_{p,i} (T_2 - T_1).$$

Kirchhoffi võrrand annab võimaluse avaldada ΔH funktsioonina temperatuurist temperatuuride T ja 0°K intervallis. Sel juhul, arvutades määramata integraali, saame integreerimiskonstandiks ΔH_0 , mida võiks nimetada ka reaktsioonientalpiaks, kui reaktsioon kulgeks absoluutse nulli juures. Kuid sellel nimetusel pole reaalselt alust, sest kasutades empiirilisi soojusmahtuvusi, ei ulatu nende temperatuurolenevuste kehtivus tavaliselt madalamate temperatuurideni kui umbes 200°K .

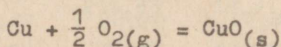
Kirchhoffi võrrand integraalsel kujul oleks antud juhul järgmine:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \sum_i a_i T + \frac{1}{2} \sum_i b_i T^2 + \frac{1}{3} \sum_i c_i T^3 - \sum_i d_i T^{-1}$$

Kui ΔH_0 on välja arvutatud näiteks standardsest reaktsioonientalpiast, võib selle asendada võrrandisse ja saadud võrrand kujutab ΔH_T -d kui funktsiooni temperatuurist.

Kui reaktsioonientalpia ühe temperatuuri jaoks on teada $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \sum_i a_i (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \sum_i b_i (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \sum_i c_i (T_2^3 - T_1^3) - \sum_i d_i (T_2^{-1} - T_1^{-1}) + \dots$ võib selle teise temperatuuri jaoks eelneva võrrandi abil arvutada:

N ä i d e: Arvutada reaktsiooni



reaktsioonientalpia 500 ja 1000°K juures. 298°K jaoks on reaktsioonientalpia $\Delta H_{298} = -37500 \text{ cal}$. Moolsoojuste C_p sõltuvus temperatuurist on järgmine:

Aine	$C_p = f(T)$
$\text{Cu}(\text{s})$	$5,44 + 1,46 \cdot 10^{-3} T$
$\text{O}_2(\text{g})$	$8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T - 1,88 \cdot 10^{-5} T^2$
$\text{CuO}(\text{s})$	$10,87 + 3,58 \cdot 10^{-3} T - 1,51 \cdot 10^{-5} T^2$

$$\sum_i C_{p,i} = C_{p,CuO} - C_{p,Cu} - \frac{1}{2} C_{p,O_2} =$$

$$= 1,30 + 1,99 \cdot 10^{-3}T - 0,57 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Asendades ja integreerides, saame:

$$\Delta H_T = -37500 + 1,30 (T-298) + 0,99 \cdot 10^{-3}(T^2-298^2) +$$

$$+ 0,57 \cdot 10^5 (T^{-1} - 298^{-1}).$$

Lugedes $T = 0$, leiame $\Delta H_0 = -38170$.

$$\Delta H_T = -38170 + 1,30T + 0,99 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,57 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Siit leiame ΔH temperatuuril 500 ja 1000°K:

$$\Delta H_{500} = -37159 \text{ cal ja } \Delta H_{1000} = -35823 \text{ cal.}$$

L i s a

ΔH_f° , ΔG_f° , S° ja C_p tabel

	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	C_p
	<u>kcal</u>	<u>kcal</u>	<u>cal</u>	<u>cal</u>
	<u>mol</u>	<u>mol</u>	<u>mol deg</u>	<u>mol deg</u>
Ag(s)	0,00	0,00	10,21	6,09
AgCl(s)	-30,36	-26,22	22,97	12,14
Ba(s)	0,00	0,00	15,1	6,30
Br(g)	26,71	19,69	41,81	4,97
Br ₂ (g)	7,34	0,75	58,64	8,60
Br ₂ (l)	0,00	0,00	36,4	
C(g)	171,70	160,84	37,76	4,98
C(teemant)	0,45	0,68	0,58	1,45
C(grafiit)	0,00	0,00	1,36	2,07
CCl ₄ (g)	-25,5	-15,3	73,95	19,96
CCl ₄ (l)	-33,3	-16,4	51,25	31,49
CHCl ₃ (l)	-31,5	-17,1	48,5	27,8

	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	C_p
	<u>kcal</u>	<u>kcal</u>	<u>cal</u>	<u>cal</u>
	mol	mol	mol deg	mol deg
CH ₄ (g)	-17,89	-12,14	44,50	8,54
CO(g)	-26,42	-32,81	47,30	6,96
CO ₂ (g)	-94,05	-94,26	51,06	8,87
H ₂ CO ₃ (aq)	-167,0	-149,0	45,7	
C ₂ H ₂ (g)	54,19	50,00	48,00	10,50
C ₂ H ₄ (g)	12,50	16,28	52,45	10,41
C ₂ H ₆ (g)	-20,24	-7,86	54,85	12,58
C ₃ H ₈ (g)	-24,82	-5,61	64,5	
CH ₃ OH(l)	-57,02	-39,73	30,3	19,5
C ₂ H ₅ OH(l)	-66,36	-41,77	38,4	26,64
HCOOH(aq)	-98,0	-85,1	39,1	
CH ₃ COOH(l)	-116,4	-93,8	38,2	29,5
C ₆ H ₆ (l)	11,72	29,76	41,3	32,53
C ₆ H ₆ (g)	19,82	30,99	64,34	19,52
Ca(s)	0,00	0,00	9,95	6,28
CaCO ₃ (kalt-siit)	-288,45	-269,78	22,2	19,57
CaCO ₃ (aragoniit)	-288,49	-209,53	21,2	19,42
CaO(s)	-151,9	-144,4	9,5	10,23
Ca(OH) ₂ (s)	-235,80	-214,33	18,2	20,2
Cl(g)	29,01	25,19	39,46	5,22
Cl ₂ (g)	0,00	0,00	53,29	8,11
Cr(s)	0,00	0,00	5,68	5,58
Cu(s)	0,00	0,00	7,96	5,85
CuCl(s)	-32,2	-28,4	21,9	
Fe(s)	0,00	0,00	6,49	6,03
Fe ₂ O ₃ (s)	-196,5	-177,1	21,5	25,0
Fe ₃ O ₄ (s)	-267,0	-242,4	35,0	34,3

	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	C_p
	<u>kcal</u> mol	<u>kcal</u> mol	<u>cal</u> mol deg	<u>cal</u> mol deg
H(g)	52,09	48,58	27,39	4,97
HBr(g)	-8,66	-12,72	47,44	6,96
HCl(g)	-22,06	-22,77	44,62	6,96
HI(g)	6,20	0,31	49,31	6,97
H ₂ (g)	0,00	0,00	31,21	6,89
H ₂ O(g)	-57,80	-54,64	45,11	8,02
H ₂ O(l)	-68,32	-56,69	16,72	18,00
H ₂ O ₂ (l)	-44,84	-27,24		
H ₂ O ₂ (aq)	-45,68	-31,47		
H ₂ S(g)	-4,82	-7,89	49,15	8,12
Hg(g)	14,54	7,59	41,80	4,97
Hg(l)	0,00	0,00	18,5	6,65
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-63,32	-50,35	46,8	24,3
I(g)	25,48	16,77	43,18	4,97
I ₂ (g)	14,88	4,63	62,28	8,81
I ₂ (s)	0,00	0,00	27,9	13,14
K(s)	0,00	0,00	15,2	6,97
KCl(s)	-104,18	-97,59	19,76	12,31
KNO ₃ (s)	-117,76	-93,96	68,87	23,01
Mg(s)	0,00	0,00	7,77	5,71
MgCl ₂ (s)	-153,40	-141,57	21,4	17,04
Mn(s)	0,00	0,00	7,59	6,29
MnO ₂ (s)	-124,2	-111,1	12,7	12,91
N(g)	112,98	108,88	36,62	4,97
NH ₃ (g)	-11,04	-3,98	46,01	8,52
NO(g)	21,60	20,72	50,34	7,14
NO ₂ (g)	8,09	12,39	57,47	9,06
N ₂ (g)	0,00	0,00	45,77	6,96
N ₂ O(g)	19,49	24,76	52,58	9,25

	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	C_p
	<u>kcal</u> mol	<u>kcal</u> mol	<u>cal</u> mol deg	<u>cal</u> mol deg
$N_2O_4(g)$	2,31	23,49	72,73	18,90
$Na(s)$	0,00	0,00	12,2	6,79
$NaCl(s)$	-98,23	-91,78	17,30	11,88
$NaHCO_3(s)$	-226,5	-203,6	24,4	20,94
$Na_2CO_3(s)$	-270,3	-250,4	32,5	26,41
$ONCl(g)$	12,57	15,86	63,0	9,37
$O(g)$	59,16	55,00	38,47	5,24
$O_2(g)$	0,00	0,00	49,00	7,02
$O_3(g)$	34,0	39,06	56,8	9,37
$Pb(s)$	0,00	0,00	15,51	6,41
$PbCl_2(s)$	-85,85	-75,04	32,6	18,4
$S(s, \text{rombi-line})$	0,00	0,00	7,62	5,40
$S(s, \text{monok-liinne})$	0,071	0,023	7,78	5,65
$SO_2(g)$	-70,96	-71,79	59,40	9,51
$SO_3(g)$	-94,45	-88,52	61,24	12,10
$Zn(s)$	0,00	0,00	9,95	5,99
$ZnCl_2(s)$	-99,40	-88,26	25,9	18,3
$ZnO(s)$	-83,17	-76,05	10,5	9,62
$Ag^+(aq)$	25,31	18,43	17,67	
$Ba^{2+}(aq)$	-128,67		3,0	
$Br^-(aq)$	-28,90	-24,57	19,29	
$Ca^{2+}(aq)$	-129,77	-132,18	-13,2	
$Cl^-(aq)$	-40,02	-31,35	13,17	
$Cr^{3+}(aq)$	-61,2	-51,5	-73,5	
$Cr_2O_4^{2-}(aq)$	-364,0	-315,4	51,5	
$Cu^{2+}(aq)$	15,39	15,53	-23,6	
$Fe^{2+}(aq)$	-21,0	-20,30	-27,1	

	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	C_p
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{mol deg}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{mol deg}}$
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-11,4	-2,52	-70,1	
$\text{H}^+(\text{aq})$	0,00	0,00	0,00	
$\text{HS}^-(\text{aq})$	-4,22	3,01	14,6	
$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	10,0	20,0	5,3	
$\text{I}^-(\text{aq})$	-13,37	-12,35	26,14	
$\text{K}^+(\text{aq})$	-60,04	-67,47	24,5	
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	-110,41	-108,99	-28,2	
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	-52,3	-53,4	-20	
$\text{MnO}_4^-(\text{aq})$	-129,7	-107,4	45,4	
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-31,74	-19,00	26,97	
$\text{Na}^+(\text{aq})$	-57,28	-62,59	14,4	11,88
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-54,96	-37,60	-2,52	
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-216,90	-177,34	4,1	
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	-36,43	-35,18	-25,4	
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-161,63	-126,22	-12,7	
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-165,18	-140,31	22,7	
$\text{HCOO}^-(\text{aq})$	-98,0	-80,0	21,9	

Kirjandus

1. Киреев В.А. Курс физической химии. Москва 1966.
2. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии, том I.
Москва 1963.
3. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия, Москва 1967.
4. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия.
Москва 1964.
5. Kortüm G. Einführung in die chemische Thermodynamik
4 Aufl. Weinheim/Bergstr. 1963.

S i s u k o r d

1. Keemiliste reaktsioonide energeetilised efektid.....	3
2. Reaktsiooni soojusefekt (reaktsioonisoojus), reaktsioonientalpia ja reaktsioonienergia...	4
3. Termokeemilised võrrandid.....	5
4. Kalorimeetrilised mõõtmised.....	6
5. Lavoisier' ja Laplace'i seadus.....	7
6. Hessi seadus.....	8
7. Reaktsioonienergia ΔU ja reaktsioonientalpia ΔH seos.....	10
8. Keemiliste ühendite standardised tekkeentalpiad.....	12
9. Ioonide tekkeentalpiad.....	17
10. Lahustumisentalpia (lahustumissoojus).....	18
11. Diferentsiaalne lahustumisentalpia.....	23
12. Atomaarsed tekkeentalpiad.....	28
13. Keemiliste sidemete energiad.....	29
14. Reaktsioonienergiate ja reaktsioonientalpiate sõltuvus temperatuurist (Kirchhoffi võrrand)	31
Lisa: ΔH_f^0 , ΔG_f^0 , S^0 ja C_p tabel.....	34

Hind 7 kop.

A-29909

TARTU ÜLIKOOLI RAAMATUKOGU



1 0300 00076305 4