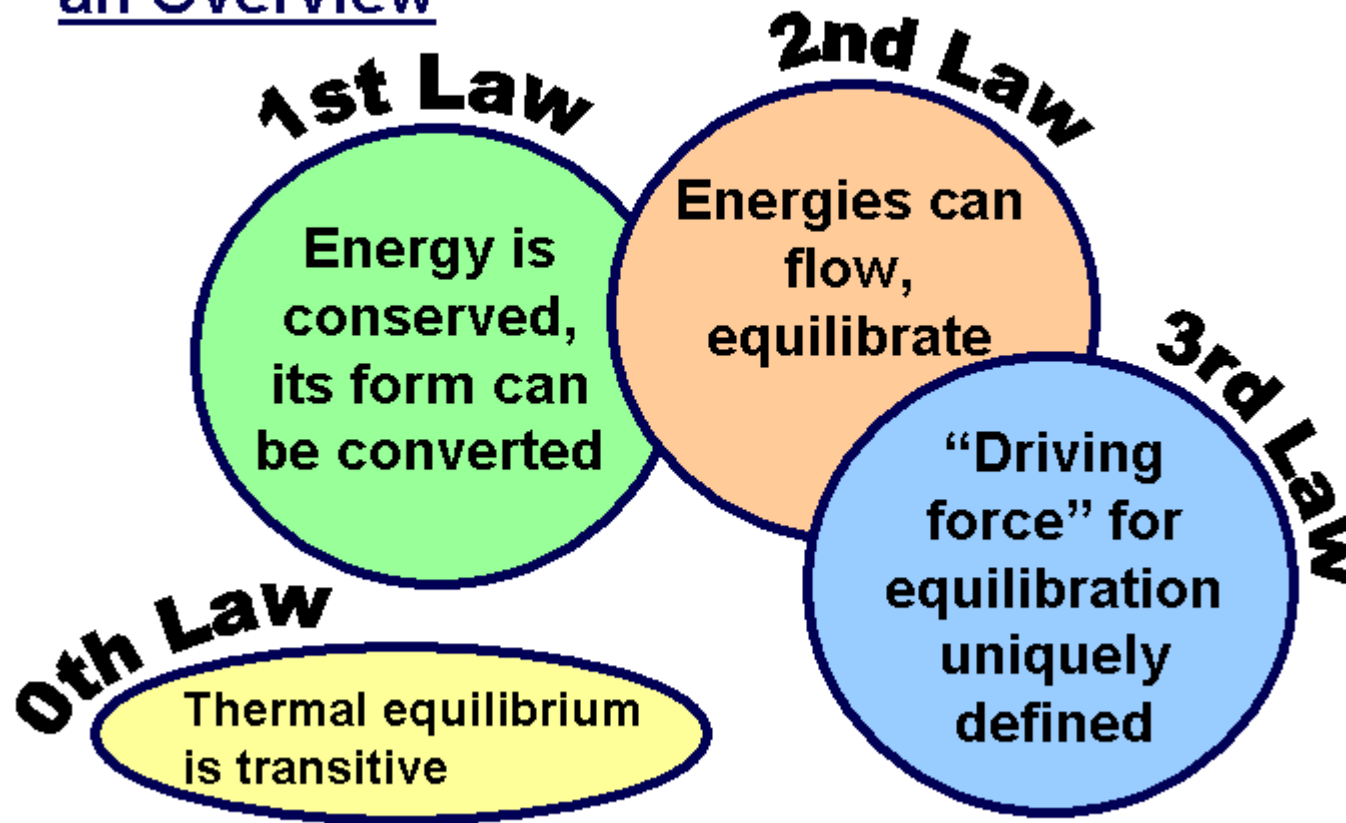


The Thermodynamics Laws, an Overview



(c) C. Rose-Petruck, Brown University, 7-Jan-99, Chem 201 #1

NB! Termodünaamilised seadused kehtivad vaid makroskoopilistes süsteemides (paljuosakeselistes ansamblites)

Energia

3. Mis on energia? ...**energia on materia liikumise ja vastastikmõju üldistatud kvantitatiivne mõõt, $E=mc^2$, $E=h\nu$**

Energia on 2 liiki – kineetiline ja potentsiaalne.

Energia avaldub erinevates vormides:

gravitatsioon

soojus

kehade deformatsioonienergia

valgus

tuumaenergia

keemiline energia

Energia vormid erinevad üksteisest energia tööks konverteerimise efektiivsuse poolest.

Töö on ühelt kehalt teisele energia ülekande viis.

Töö ja soojus

Mis vahe on tööl ja soojusel?

Töö ja soojus. Mis neid seob ja mis neid eristab?

Kaks energia ülekande viisi:

Töö vormis

Soojuse vormis

Energia ülekanne **töö** vormis on jälgitav kogu keha asendi muutumise kaudu. Töö vormis ülekantav energia (nt hüdroenergia) võib täielikult (100%) soojuseks muunduda.

Soojuse vormis toimuv energia ülekanne (soojusülekanne): Kehade makroskoopiline liikumine puudub. Soojus ei ole substants.

Soojuse täielik muundumine tööks ei ole TD II seaduse kohaselt võimalik.

Soojus on energia ülekande viis, mille põhjuseks on keha temperatuuride erinevus

Mis vahe on tööl ja soojusel?

Kirjeldage bioloogias olulisi töö vorme. (? Raku energiseerimine)

Mis on raku energiseerimine?

Seisneb ioonide ja molekulide pumpamises läbi rakumembraani vastu nende kontsentratsiooni gradienti suurema kontsentratsiooni suunas
Selleks on vajalik väline energiaallikas

Mõtestage lahti termodünaamiline süsteemi mõiste.
Mille järgi termodünaamilisi süsteeme klassifitseeritakse?
Kirjeldage neid süsteeme.

Termodünaamikas eristatakse 3 klassi süsteeme:

1. Isoleeritud– piirkiht on läbimatu nii aine kui energia jaoks
Näide: Kaanetatud termos
2. Suletud– aine ei läbi piirkihti, energia aga küll. Näide: soojakott
3. Avatud– mõlemad, nii energia kui ka aine võivad piirkihti läbida
Näide: tee tassis aga ka rakk

Termodünaamika seadused

0 seadus käsitleb tasakaalu

Kui kaks süsteemi eraldi on termilises tasakaalus kolmandaga, siis on nad ka omavahel termilises tasakaalus (ja omavad sama T)

I seadus käsitleb energiat. Energia on alati jääv kuid võib muunduda ühest vormist teise.

II seadus käsitleb entroopiat (energia kvaliteeti)

Universumi kui terviku entroopia kasvab pidevalt. Määrab nn loomulike (iseenesest toimuvate) protsesside suuna tasakaalu poole, ehk max entroopiaga oleku poole.

III seadus räägib entroopia väärtusest $0K$ juures

Klassikalise teooria järgi ideaalse kristalli entroopia $0K$ juures $=0$
Kvantfüüsika täpsustab, et entroopia on alati >0 (sest miski ei seisa päris paigal)

Termodünaamika II seadust on erinevad teadlased formuleerinud erinevalt:

- a) soojus ei saa iseenesest kanduda külmemalt kehalt kuumemale.
- b) ükski soojusmasin ei saa kogu soojust täielikult tööks muuta
- c) igiliikur on võimatu.

II seaduse sisuks on energia ja/või aine (mis on lihtsalt aine erinevad avaldusvormid) hajumine

Just hajumine määrab kõikide loomulike protsesside suuna

NB! Hajumisprotsessi käigus energia ei muutu, kuid entroopia kasvab

Hajumine kestab kuni tasakaalu saabumiseni, millele vastab maksimaalne entroopia

Mateeria (termodünaamilisel) hajumisel on kaks aspekti. Millised? Milline seadus on nende protsessidega seotud?

Energia/aine hajumisel on kaks aspekti:

1. Hajumine ruumis
2. Liikumise või ruumilise korrapära kadumine.

Näiteks, langeva kivi kineetilise energia muutumine soojuseks maaga kokkupõrkel.

. Pange kirja termodünaamika (Gibbsi) põhivõrrand. Mis on selle võrrandi tähtsus?
Mis on tema liikmete füüsikaline sisu?

Bioloogilistes avatud süsteemides **konstantsel temperatuuril ja rõhul** toimuvaid protsesse sobib kõige paremini kirjeldama niisugune olekufunktsioon, mida nimetatakse **Gibbsi vabaks energiaks** või lihtsalt **vabaks energiaks**:

$$G = U + pV - TS = H - TS,$$

kus U on süsteemi siseenergia (aatomite ja molekulide kineetilise ja potentsiaalse energia summa) ja H on **entalpia**:

$$H = U + pV.$$

Näeme, et Gibbsi vaba energia on entroopia funktsioon. Ja veel, selline valemi (vahena) üleskirjutus vihjab sellele, et mingi **osa süsteemi energiast ei ole (isotermiliselt e ilma temperatuuri muutmata) tööna kättesaadav**.

Gibbsi energia (Gibbsi vabaenergia, ΔG) on termodünaamiline potentsiaal, mis iseloomustab tööd, mida termodünaamiline süsteem suudab teha konstantsel temperatuuril ja rõhul. Sellest ka tema nimetus "vabaenergia" – energia, mis on töötamise jaoks "kätte saadav", n.ö. "vaba". Gibbsi energia on võrdne maksimaalse kasuliku tööga, mida suudab teha suletud süsteem pöördudel protsessil ilma paisumistööta.

$$G = H - TS$$

Süsteemi **entalpiat** loetakse **organiseerivaks** faktoriks.
Kui p ja V protsessi käigus ei muutu, siis räägime
vaid siseenergiast

Entroopia on aga süsteemi **desorganiseeriv** faktor

Entalpia on termodünaamilise süsteemi siseenergia (U) ja rõhuenergia (pV) summa:

$$H = U + pV,$$

Entalpia mõõtühik on džaul.

Tavaliselt võrreldakse keemilistes reaktsioonides toimuvaid entalpia muutuseid (ΔH). Kui reaktsiooni produktide siseenergia muut võrreldes algsete keemiliste ühenditega $\Delta H < 0$, reaktsioon on eksotermiline. Moodustuvad stabiilsemad keemilised sidemed, (madalama energiaga) ja eraldub soojust - ülejäänud energia.

Kui reaktsioonis $\Delta H > 0$, siis moodustunud ühendite keemilised sidemed on kõrgema energiaga. Tugevamatest sidemetest on tekkinud nõrgemad keemilised sidemed. Selline reaktsioon vajab lisaenergiat – see on endotermiline, energiat neelav protsess.

.Gibbsi võrrand määrab muutuva rõhu ja temperatuuri tingimustes toimuvate protsesside tasakaalutingimused ning selle, kas protsessid toimuvad spontaanselt või mitte.

Pange kirja vastavad tingimused.

Vaba energia **muutus** mingis protsessis (nt keemilises reaktsioonis) avaldub kui

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

Siin on kasutatud korrutise diferentseerimise reeglit: $d(ST) = SdT + TdS$.

Konstantsel temperatuuril $\Delta T = 0$ saame siis

$$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S.$$

See valem määrab **spontaansete protsesside suuna** ning **tasakaaluasendi** süsteemides, mis **vahetavad keskkonnaga nii energiat kui ka ainet**:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0 && \text{tasakaal} \\ \Delta G &< 0 && \text{spontaanne} \\ \Delta G &> 0 && \text{mittespontaanne} \end{aligned}.$$

Iga tasakaaluasendi poole liikuva protsessi käigus vabanevat energiat saab kasutada **töö** tegemiseks.

9. Mis on entroopia? Mis ühikutes entroopiat mõõdetakse?

(Korratuse kvantitatiivne mõõt). Ühik: J/mol K

Entroopia on energia hajumise protsessi kvantitatiivne mõõt
(kui palju ja kui laialt energia antud temperatuuril hajus)

20. Formuleerige termodünaamika teine seadus **suletud süsteem**
liigub korrapäratuse suurenemise ehk entroopia kasvamise suunas.
Kuidas on see seadus kooskõlas eluslooduse nähtavalt kõrge
organiseeritusega? **Lokaalne entroopia kahanemine ehk korra kasv**
on võimalik, kui Universumis tervikuna entroopia kasvab.

9. Entroopia saavutab maksimumi (millal?) **tasakaalu korral**

Meedia räägib energia puudusest. Samas kehtib energia jäävuse seadus. Millest me tegelikult puudust tunneme? Kvaliteetsest energiast

Kvaliteetne energia/aine on kas

- ruumis lokaliseeritud nt põlevkivi tükis või struktuursete sidemete näol molekulis
- ja /või akumulbeerunud osakeste koherentse (ühesuunalise või vähemalt korreleeritud) liikumise näol nt langev vesi või kivi

Energial/ainel on seega nii kogus, mille kohta käib termodünaamika I ehk energia jäävuse seadus kui ka kvaliteet, mida iseloomustab entroopia, millega on seotud termodünaamika II ehk entroopia kasvu seadus

. Kirjeldage, mis on intensiivsed ja mis ekstensiivsed (termodünaamilised) parameetrid?

Tooge paar näidet ühe ja teise kohta.

Ekstensiivsed

Ruumala

Mass

Aine hulk (moolide arv)

Aine

soojusmahtuvus

Intensiivsed

omadused ei sõltu

aine hulgast

(ruumalast, massist), nt

Temperatuur

Rõhk

Aine erisoojus

keemiline potentsiaal μ

elektriline potentsiaal Ψ

gravitatsiooniline potentsiaal gh.

Tasakaaluolekus on kõik intensiivsed muutujad üle süsteemi konstantsed (ühtlased)

16. Mis on soojusmahtuvus? Aga erisoojus? Millistes ühikutes neid mõõdetakse?

Soojusmahtuvuseks nimetatakse soojushulka, mis on vajalik antud ainekoguse temperatuuri tõstmiseks 1 kraadi võrra. SI-süsteemi mõõtühik on $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Soojusmahtuvus sõltub nii aine olekust (mida võib määratleda nt. temperatuuri ja rõhu kaudu) kui ka termodünaamilisest protsessist, milles aine osaleb.

Erisoojus (ka erisoojusmahtuvus) on füüsikas soojushulk, mis on vajalik ühikulise massiga ainekoguse temperatuuri tõstmiseks 1 kraadi võrra. SI-süsteemi mõõtühik on $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
Enimlevinud tähis on c .

Erisoojus on soojusmahtuvus massiühiku kohta

Erisoojus on seega intensiivne parameeter, soojusmahtuvus aga ekstensiivne parameeter

Soojusmahtuvus

Energia, mis on vajalik aine kuumutamiseks 1 kraadi võrra. Ühik on [J/K]

Aine soojendamisel energia kulub mitte ainult molekulide kulgliikumisele, vaid ka nende pöörlemisele ja võnkumistele

Soojusmahtuvus sõltub temperatuurist ja muutub järsult faasisiirete kohal.

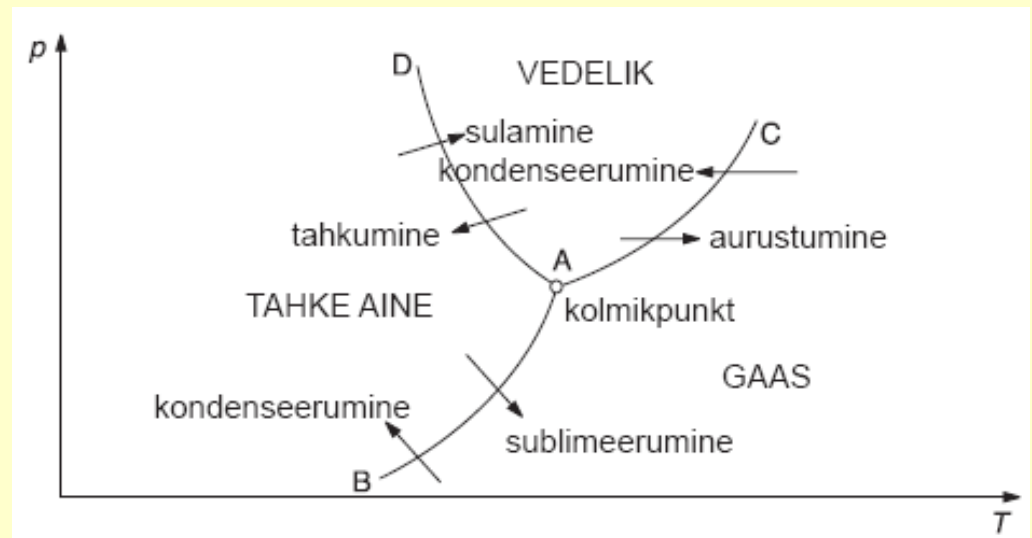
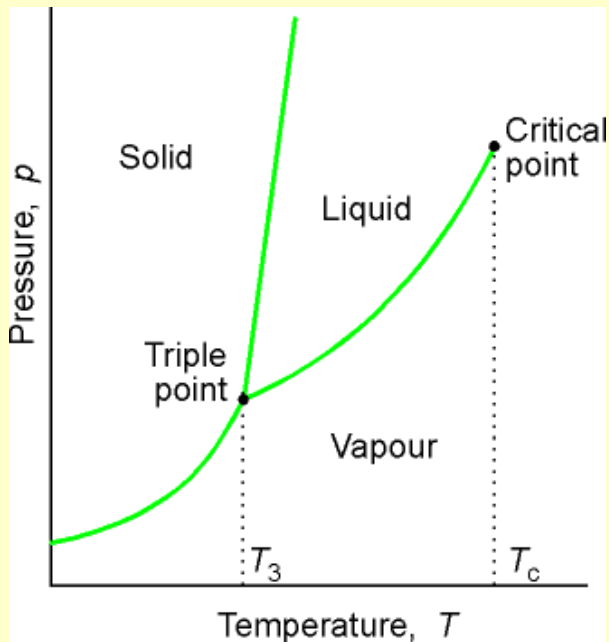
Energia kulub aatomite/molekulide ruumilise paigutuse ümberkorraldamiseks, mis leiab aset faasiüleminekul ehk potentsiaalseks energiaks.

Üldjuhul ei kulu soojendamisel energiat ainult süsteemi potentsiaalse või kineetilist energia pidevaks suurendamiseks, vaid osa sellest kulutatakse uute vabadusastmete loomiseks.

Keha poolt neelatud soojusenergia jaotub tasakaaluolekus kõigi võimalike liikumise vabadusastmete vahel, avaldudes keha soojusmahtuvuses.

Soojuse (energia) muut on proportsionaalne temperatuuri muuduga
Proportsionaalsustegurit nimetatakse soojusmahtuvuseks.

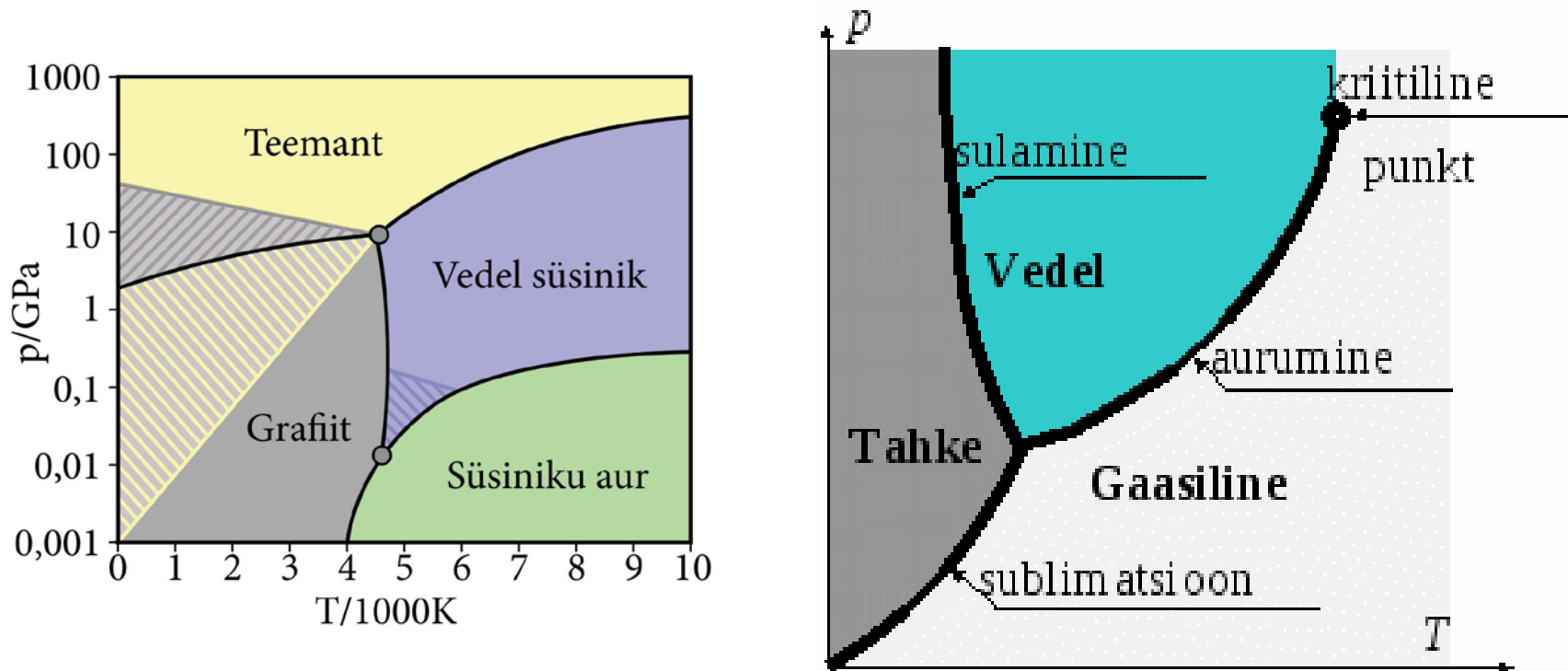
Milliseid ainete olekufaase te teate?
Kirjeldage nende põhilisi omadusi / erinevusi.



Joonistage tüüpilise aine faasidiagramm ja tähistage seal iseloomulikud punktid

Faasisiiretel temperatuur (st osakeste kineetiline Energia) keha soojendades ei muutu. Sellepärast, et faasiüleminekuga kaasnevad osakeste ümberkorraldused, milleks kulub energiat.

Faasisiirdel muutub osakeste kineetiline soojusenergia osakeste asendiga seotud potentsiaalseks energiaks



Küsimused:

Kuidas saab muuta gaasi siseenergiat?

Soojusvahetuse teel või tööd tehes.

Millisel gaasil (samal temperatuuril) on suurem siseenergia
soojusmahtuvus:

H₂ ($5/2RT$) või He ($3/2RT$)?

Sõnastage keha siseenergia definitsioon.

Keha siseenergia on tema molekulide liikumise kineetilise energia ja molekulide vastasmõju potentsiaalse energia summa.

Kas keha **kui terviku** siseenergia sõltub tema liikumise kiirusest?

.....

ja asukohast teiste kehade suhtes?

Missugusest makroskoopilisest parameetrist sõltub ideaalse gaasi siseenergia? **T**, **V**, **P**, **n**

Isotermiline protsess $T = \text{const}$

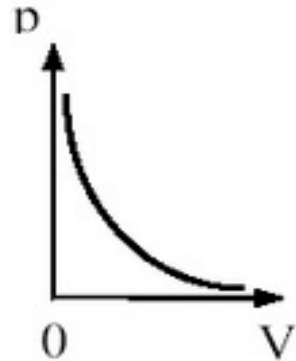
Kaks mooli ideaalset gaasi surutakse kokku poole väiksemasse ruumalasse nii, et tema temperatuur ei muutu $T = 300 \text{ K}$.

Arvutage gaasi poolt tehtud töö.

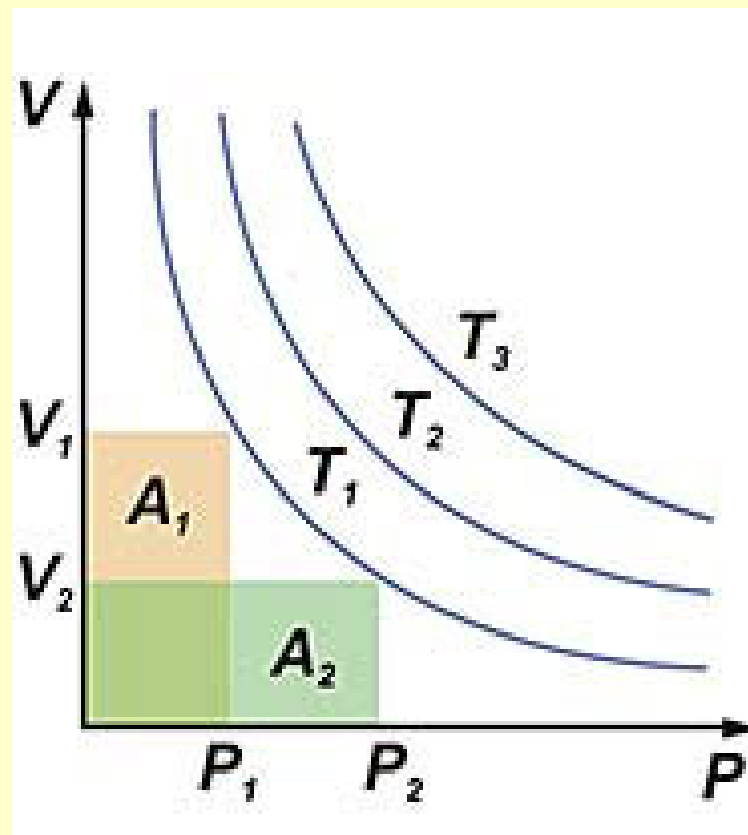
Isotermilises protsessis ($T=\text{const}$) tehtud töö:

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 8.31 \cdot 300 \cdot \ln \frac{1}{2} = -3.5 \text{ kJ}$$

$$\underline{pV = nRT}$$



Küsimus



Kas $T_1 < T_2 < T_3$ või $T_1 > T_2 > T_3$

Isobaariline protsess $p = \text{const}$

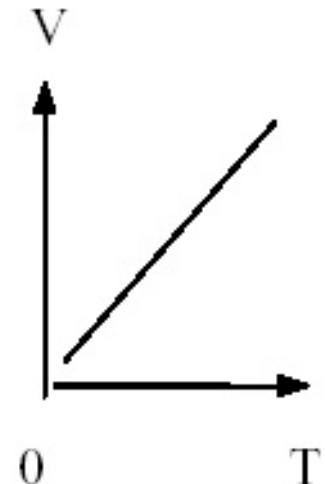
Lämmastik massiga 280 g soojeneb ($p = \text{const}$) temperatuurist $290^\circ \rightarrow 490^\circ$ -ni. Kui palju tööd tegi gaas soojenemisel ja kui palju muutus siseenergia?

Lämmastiku moolmass on 0.028 kg/mol

$$W = p\Delta V = \frac{m}{M} R\Delta T = 16.62 \text{ kJ}$$

~~$$\Delta U = \frac{5}{2} \frac{m}{M} R\Delta T = \frac{5}{2} \frac{0.28}{0.029} \cdot 8.31 \cdot 20 = 40 \text{ kJ}$$~~

$$\underline{pV = nRT}$$



Isokooriline protsess $V = \text{const}$

O_2 on anumas ruumalaga 800 l ja rõhu all 10^5 Pa ja temperatuuril 0 C.
Gaasi jahutamisel (samal ruumalal) tema siseenergia vähenes 100 kJ võrra.
Leida gaasi temperatuur ja rõhk pärast jahutamist.

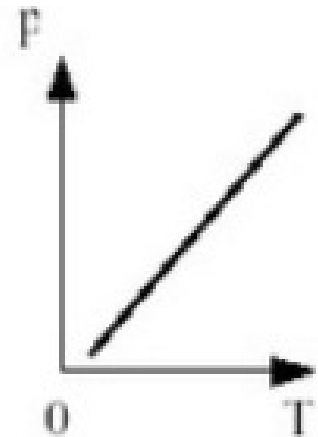
$$\underline{pV = nRT}$$

$$\Delta pV = nR\Delta T \quad (n = 800 / 22.4)$$

$$\Delta p = \frac{nR\Delta T}{V} = \frac{V / 0.0224 R\Delta T}{V} = 0.0224 R\Delta T$$

$$\Delta Q = \frac{i}{2} R\Delta T = \frac{7}{2} R\Delta T \quad \Rightarrow R\Delta T = \frac{2}{7} \Delta Q$$

$$\Delta p = 0.0224 R\Delta T = \frac{2 \cdot 0.0224}{7} \Delta Q = ? \text{ Pa}$$



Soojendamisel/jahutamisel ülekantud soojus:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta t$$

Sulamissoojus: $Q = \lambda \cdot m$

Auramissoojus: $Q = L \cdot m$

Gaasi siseenergia muutub tehtud töö ja saadud soojushulga arvelt:

$$\Delta U = A + Q.$$

Kui tööd teeb gaas ise või toimub jahtumine, siis on mõlemad suurused negatiivsed, sest nimetatud juhtudel gaasi siseenergia väheneb.

Gaas teeb tööd paisumisel, ehk siis, kui muutub tema ruumala.

Gaasi tööd saab arvutada valemist:

$W = p \cdot \Delta V$, kus p - gaasi rõhk ja ΔV - ruumala muutus.

a) Isohoorilisel protsessil ($V = \text{const}$) gaas tööd ei tee.

b) Isobaarilisel protsessil ($p = \text{const}$) kehtib ülaltoodud valem.

c) Isotermilisel protsessil ($T = \text{const}$) kui muutuvad nii ruumala kui rõhk

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Soojusmasin

Soojusmasin transformeerib osa kaootilise soojusliikumise energiast tööks (st korrapäraseks) liikumiseks, luues korratusest korda

Soojusmasina kasutegur:

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Kui soojusmasinas on töötavaks kehaks ideaalne gaas, kasutegur sõltub ainult soojendi (T_1) ja jahuti (T_2) absoluutsete temperatuuride erinevusest:

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

1 – soojendi
2 - jahuti

Harjutusülesanded

Soojusmasin teeb tsükli jooksul tööd 300 J, saades soojendilt 1200 J.

Kui suur on masina kasutegur? (25%)

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{300}{1200} = 0.25$$

Soojusmasina kasutegur on 15 %. Gaas saab soojendilt soojushulga 400 J. Kui suure töö teeb gaas? (60 J) $400\text{J} \cdot 0.15 = 60$

Kui suure kasuteguriga on ideaalne soojusmasin, mis saab soojushulga 2,8 kJ ja annab jahutile ära 2,1 kJ? (25%) $(2.8-2.1)/2.8 = 0.25$

Millise maksimaalse kasuteguriga oleks polaarialadel merevee siseenergial (+3 C) töötav ideaalne soojusmasin, mis kasutab jahutina atmosfäärõhku (- 30 C) ? (12%). $(276-243)/276 = 0.12$

Raua erisulamissoojus on 269,4 J/g. Sulamistemperatuur on 1535°C. Arvutada entroopia muut 2 mooli raua ($M = 55,85$) sulamisel.

$$\Delta H = Q = 2 \cdot 55,85 \cdot 269,4 = 30\,092 \text{ J}$$

$$T = 1535 + 273 = 1808 \text{ K}$$

Faasisiirdel

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{30092}{1808} = 16.64 \text{ J / K}$$

Ülesanded

Lähtudes soojusmasina kasuteguri valemist, tõestage, et inimorganism ei tööta väljaspoolt saadud soojushulga arvel. Soojusmasina kasutegur on 30 % ja väliskeskkonna temperatuur 25 C.

$$\eta = 1 - \frac{T_{low}}{T_{high}}$$

$$0.036 = 1 - \frac{298}{309}$$

Vett, mille mass on 1 kg jahutati 0 kraadi C juures kuni täieliku jäätumiseni. Teine, samasuur, kogus vett aurutati täielikult konstantsel temperatuuril 373 K. **Leida summaarne entroopia muut nende kahe protsessi jaoks eeldusel, et vee sulamissoojus $3,3 \times 10^5$ J/kg ja tema aurustussoojus on 44 kJ/mol.**

$$S_1 = \frac{1kg \cdot 3.310^5 J / kg}{273}$$

$$S_2 = \frac{55.56mol \cdot 44 \cdot 10^3 J / mol}{373K}$$

Jäätumisel tekib kord (S väheneb), aurustumisel – kaos (S kasvab).

Gaasid

Omadused

- Gaasi ruumala alati määratud seda mahutava nõu ruumalaga.
- Gaasid voolavad (nagu vedelikud).
- Gaasidel on väike tihedus ja nad on kokkusurutavad.
- Gaasid segunevad ühtlaseks seguks (näit. õhk)
- Gaasi rõhk tuleneb sellest, et molekulid põrkuvad nõu seintelt tagasi, mõjutades sellega seinu, vastavalt Newtoni III seadusele.
- Gaasi temperatuur iseloomustab gaasi molekulide liikumise kineetilist energiat. Temperatuur on null kui molekulid on paigal ja temperatuur kasvab võrdeliselt molekulide kineetilise energia suurenemisega, st võrdeliselt kiiruse ruuduga ($E_k = mv^2/2$).
- Gaasi hulga (aine koguse) mõõtmiseks võib kasutada tema massi kilogrammides. Kuid gaaside füüsikaliste ja keemiliste omaduste määramisel on molekulide arv ruumalaühikus olulisem kui nende mass. Seetõttu on aine koguse mõõtühikuks sobiv valida niisugune ühik, mis jätaks osakeste arvu konstantseks. Seetõttu mõõdetakse gaasi hulka moolides.



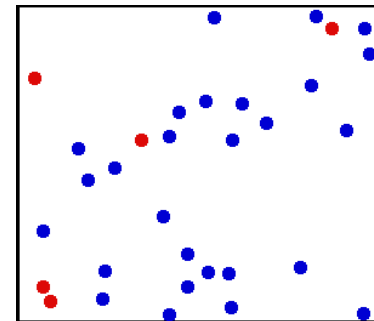
Ideaalgaas on gaasi teoreetiline mudel, mille puhul postuleeritakse:

- gaasi molekulide mõõtmet on kaduvväikesed võrreldes nendevaheliste kaugustega (vedelik/aur suhtub kui 1/1000);
- molekulidevahelised tõmbe/tõuke jõud on kaduvväikesed;
- kõik põrked (seintega ja molekulidevahelised) on elastsed.

Elastsed põrked on niisugused põrked, kus mõlemad, nii impulsi jäävuse kui ka energia jäävuse seadus, on rahuldatud.

St molekulide liikumise energia enne ja peale põrget on sama.

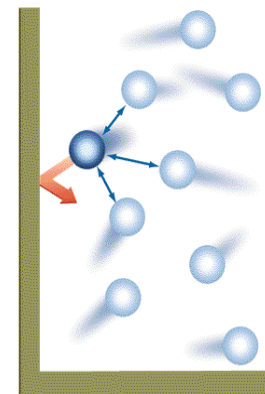
- kahe põrke vahel liiguvad gaasi osakesed, samuti nagu piljardikuulid, ühtlaselt ja sirgjooneliselt.



Igat piisavalt hõredat gaasi küllalt kõrgel temperatuuril võib lugeda ideaalseks.

Gaasi molekulide ruumala moodustab umbes 1/1000 gaasi koguruumalast normaalrõhul.

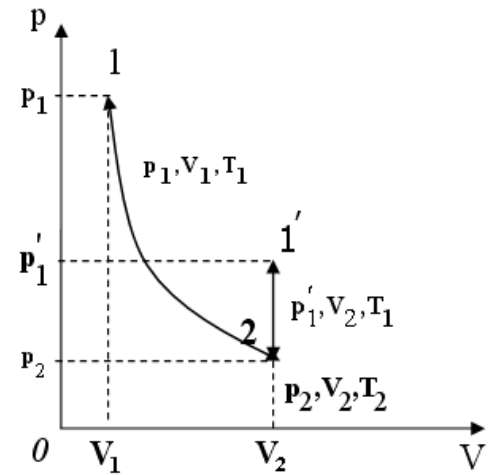
Gaasi kokkusurumisel (näit. 100 atm) ja jahutamisel ideaalsus kaob.



Ideaalse gaasi olekuvõrrand

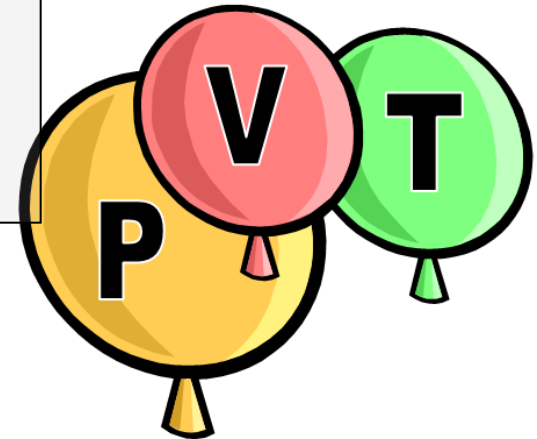
$$\frac{pV}{T} = nR,$$

$$\underline{pV = nRT}$$



p – Pa, V – m³, n – mol, R – 8.31 J mol¹ K¹, T – K

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT = \frac{N}{N_A} RT$$



Gaaside universaalkonstant R

$$R = \frac{pV}{nT}$$

R dimensioon on $\frac{\text{N} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ (loe džauli kelvini ja mooli kohta) ning ta iseloomustab gaasi ühe mooli energia sisaldust arvestatuna ühe kraadi kohta. Teiste sõnadega, mitu J energiat lisandub igasse gaasi mooli kui tema temperatuuri tõsta 1 kraadi võrra.

$k_B = 1.37 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ehk Boltzmanni konstant on siis vastav energia arvestatuna ühe molekuli kohta.

$$R = k_B N_A = 8.31 \text{ J/mol K}$$

Ühe mooli üheaatomilise gaasi keskmise kineetilise energia sõltuvus temperatuurist (vt. loengukonspekt “Gaasid”) on:

$$E_k = \frac{3}{2} RT$$

$$RT = 8.315 \cdot 293 = 2436 \text{ J/mol} = 2.436 \text{ kJ/mol}$$

RT suurus iseloomustab soojusliikumise energiat ja temaga tuleb võrrelda keemilistes reaktsioonides mooli kohta vabanevat või nõutavat energiat.

Seega iseloomustab R ühe mooli gaasi soojusmahtuvust

Gaasi olekuparameetrite vahelist seost kirjeldab olekuvõrrand.

Milline? $pV=nRT$

Mis ühikutes võrrandis olevaid olekuparameetreid mõõdetakse?

Pa, m³, mol, J/(mol K), K

.

. Mille poolest erinevad ideaalne ja reaalne gaas?

Ideaalse gaasi molekulid on „punktid“ ja puudub molekulide vastasmõju

14. Kas ideaalset gaasi saab kokku surudes veeldada? ...ei.....

Põhjendage oma arvamust. Gaas veeldub, sest reaalsed molekulid omavahel interakteeruvad. Interaktsioon kasvab kokkusurumisel teatud kauguseni. Vedelik tekib, kui seoseenergia ületab aatomite/molekulide keskmise kineetilise energia. Ideaalsel gaasil vastastikmõjud puuduvad

Arvutage normaaltingimustel (0C, 1 atm) oleva gaasi molekulide keskmist kaugust üksteisest. Kas ja kuidas see muutub gaasi veeldumisel?

Kirjeldage oma arutluskäiku.

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ molekuli /moolis}$$

$$V_m = 22,4 \text{ l/mol}$$

**Arvutage õhu, õhu O₂ ja N₂ molaarsed kontsentratsioonid
Toatemperatuuril ja atmosfäärirõhul.**

1 mol 24 l

x mol 1 l

$$x = 1/24 \text{ M} \sim \underline{41.7 \text{ mM}}$$

Õhus on 21% O₂ ja 78% N₂. Nende molaarsed kontsentratsioonid on:

$$41.7 \text{ mM} \cdot 0.21 = \underline{8.8 \text{ mM}} \text{ (O}_2\text{)}$$

$$41.7 \text{ mM} \cdot 0.78 = \underline{32.5 \text{ mM}} \text{ (N}_2\text{)}$$

**Kui toatemperatuuril õhk suruda kokku 24 atm all, siis tema
kontsentratsioon oleks ...**

1 M (sest 1 mol oli 24 l, kui 24 l suruda kokku 24 korda saate 1 l)

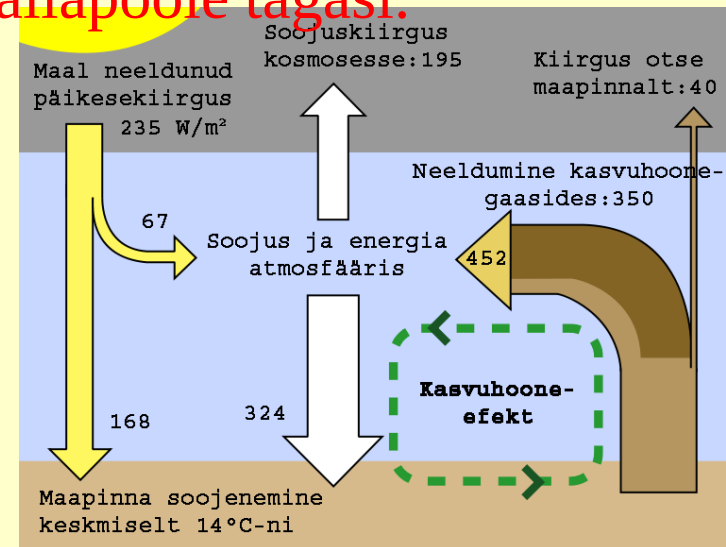
Milles seisneb kasvuhoone efekt?

Millised on põhilised kasvuhoone efekti põhjustavad gaasid ja nende ligikaudne osatähtsus?

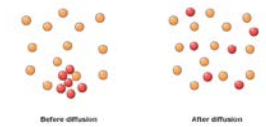
Maale saabub energia Päikeselt UV-, nähtava valguse ja lähiiinfrapunakiirguse kujul, millest enamik liigub läbi atmosfääri ilma neeldumise ja peegeldumiseta. Kogu energiast, mis esineb atmosfääri ülapiiril, peegeldub atmosfäärist ja pilvedest kosmosesse tagasi umbes 26% ja 19% neeldub atmosfääris ja pilvedes. Enamik järgijäävast energiast neeldub Maa pinnal. Maapind kiirgab kaugiiinfrapunakiirgust, millest osa neeldub atmosfääris ja kiirgub allapoole tagasi.

Kasvuhoonegaaside panus:

- veeaur, 36–70%
- süsinikdioksiid, 9–26%
- metaan, 4–9%
- osoon, 3–7%

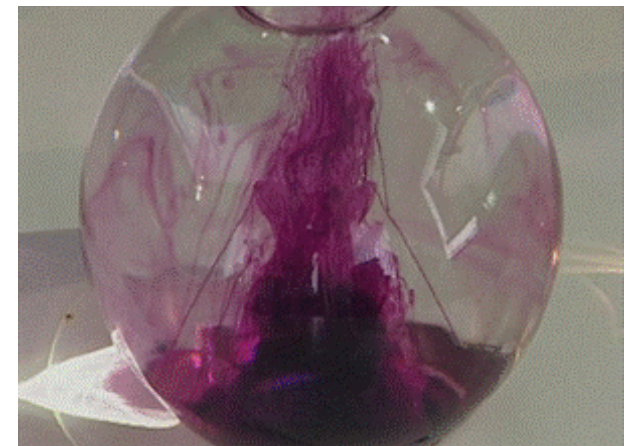
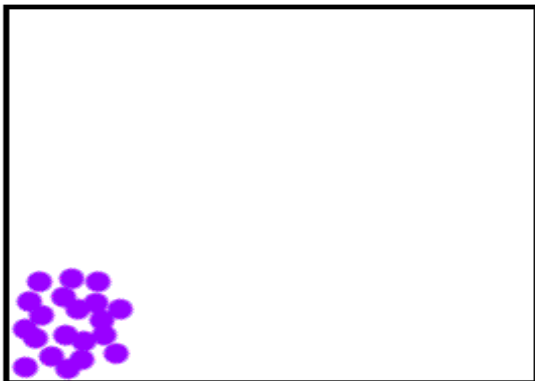


Difusioon



Molekulide kiirus toatemperatuuril üle 400 m/s ja põrkumisteta kataksid nad ka sellesama vahemaa sekundi jooksul. Tegelikult nad põrkuvad ja muudavad liikumise suunda iga 100 nm järel, mille tulemusena nende tegelik edasiliikumine ruumis on juhuslik ja tunduvalt aeglasem. Aga nad liiguvad siiski ja niisugune **molekulide juhuslik ümberpaiknemine ruumis** kannabki nimetust difusioon. Difusioonil on bioloogias suur tähtsus, olles peamine ainete transpordi mehhanism raku piires, samuti taime ja keskkonna vahel.

Difusiooniprotsessis molekulid liiguvad juhuslikult igas suunas. Seejuures kõrgema tihedusega (kontsentratsiooniga) piirkondadest eemale toimub liikumine suurema tõenäosusega
Niimoodi toimub difusiooni käigus **aine kontsentratsiooni ühtlustumine**.



Difusioon

On loogiline, et molekulide difusiooniline ümberpaiknemine ruumis toimub seda kiiremini, mida kiiremini molekulid liiguvad ja mida suurem on keskmine põrgetevahelise vaba tee pikkus. **Kontsentratsiooni ühtlustumine toimub seda kiiremini, mida järsem on kontsentratsiooni muutus ruumis, s.t., mida suurem on kontsentratsiooni gradient.** Gradient on mingi pideva suuruse muutumise kiirus ruumi koordinaadi järgi.

Näiteks toome valemi difusioonikiiruse kohta silindrilises torus, kus ühes otsas hoitakse kontsentratsiooni C_1 ja teises otsas C_2 , toru pikkus on l ja ristlõikepindala on s :

$$W = D \frac{(C_1 - C_2)s}{l} = \frac{\Delta C}{\frac{l}{Ds}} = \frac{\Delta C}{R}$$

Difusioonikonstant D aga iseloomustab difundeerivat ainet ja difusioonitingimusi:

$$D = \frac{1}{3} v \lambda$$

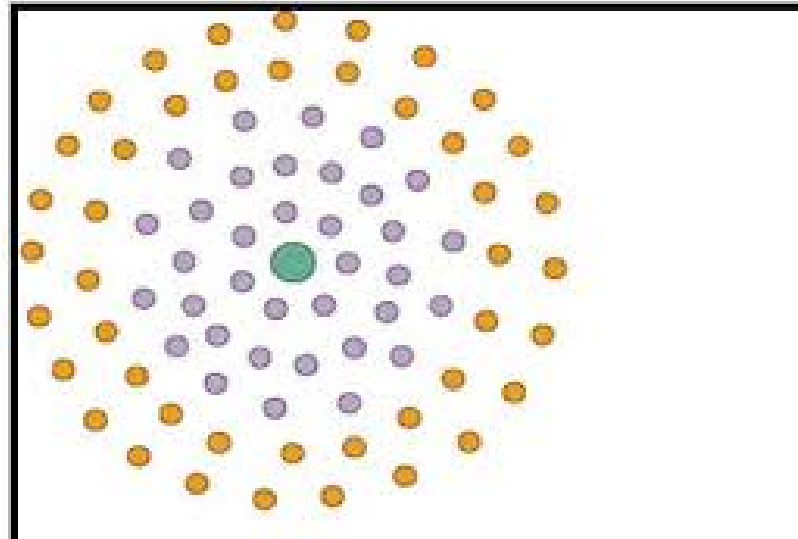
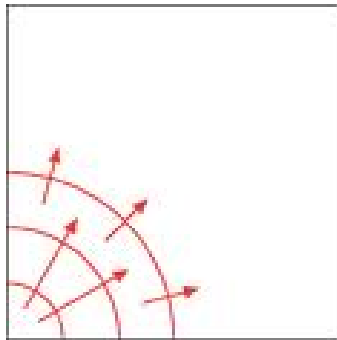
D on sõltuv molekulide lineaar-keskmisest kiirusest ja vaba tee pikkusest, kordaja $1/3$ tuleneb jällegi sellst, et liikumist vaadeldakse iga koordinaadi suunas eraldi.

Küsimus:

Difusioonikonstanti mõõdetakse ühikutes $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Mõtestage lahti tema füüsikaline sisu .

Difusioonikonstant iseloomustab difundeeriva aine pilve pindala kasvukiirust (mis punktikujulise allika puhul on kera pind).



$$W = -D \frac{(C_1 - C_2)S}{\Delta l}$$

Difusioon on üks põhilisi ainete transpordi viise rakkudes.

Kuidas muutub ajast difusioonil läbitud tee pikkus (esitage valem)?

Hinnake difusioonikonstandi väärtust rakkudes, eeldades et raku läbimõõt on 10 mikromeetrit ja difusiooniaeg ei tohiks ületada 10 millisekundit.

$$x = \sqrt{4Dt}$$

Kus x on läbitud tee pikkus, D – difusioonikonstant ja t on aeg.

Eelmiste aastate eksamiküsimusi

Kirjutage valem kontsentratsioonide erinevusest tingitud **töö** jaoks **ühe mooli aine kohta**

Milline füüsikaline tähendus on selle valemi igal liikmel?

$$E_c = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Mis on termodünaamilise süsteemi tasakaaluolek? Pange kirja kõik, mis te selle kohta teate.

Kuidas sõltub reaktsiooni tasakaal aktivatsioonienergiast? Millest sõltub reaktsiooni kiirus?

1. Milline võiks olla üherakulise organismi maht liitrites, kui raku läbimõõt on 10 mikromeetrit ja rakku võib lugeda kerakujuliseks. Oletame, et see rakk on täidetud ainult veega. Mitu vee molekuli selline rakk sisaldab?

3. (a) Vesilahuse kontsentratsioon on 0.4 M.

Mitu vee molekuli tuleb selles lahuses keskmiselt ühe molekuli lahustunud aine kohta?

3. (b) Kui palju tööd tehakse toatemperatuuril toimuvates reaktsioonides, kus kontsentratsioonide erinevus muutub 1000 korda?

$$E_c = RT \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Mis on van der Waalsi jõud? Mille vahel nad mõjuvad? **Neutraalsete molekulide vahel.**

Iseloomustage nende tugevust võrreldes teiste teile teadaolevate sidemetega.

Vedeliku eriliseks omaduseks on tema pind. Miks servale asetatud münt alati vees upub, aga hoolikalt lapiti asetatud münt mitte (vt joonist)?

19. Võrrelge pika aja jooksul Päikeselt Maale kiiratud energiahulka Maa poolt maailmaruumi kiiratud energiahulgaga. Selgitage oma mõttekäiku.

Mis on Faraday arv? 1 mooli elektronide laeng $6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C/mol}$
Millistes ühikutes teda mõõdetakse?

Nimetage termodünaamika seadusi. Tooge asjakohaseid näiteid olukordade kohta, kus nad avalduvad.

Nimetage bioloogias olulisi transpordinähtusi. **Dfusioon, voolamine**
Mida iseloomustab difusioonikonstant? Mis ühikutes teda mõõdetakse?

Mis on ühist difusiooni ja soojusjuhtivuse vahel? Mis neid eristab?

Transpordinähtusi põhjustab mingi intensiivse parameetri erinevus kahe ruumipunkti vahel.

Millise suuruse gradient põhjustab voolamist?(rõhkude erinevus)
Aga difusiooni?(kontsentratsioonide erinevus)

. Miks ei ole rakud enamasti väga suured ega väga väikesed, vaid just „paraja“ mõõduga? $S \sim r^2$, $V \sim r^3$, difusioon toimub läbi pinna
Mis suurusjärgus see paras suurus on?

3. Mis on raku energiseerimine?

Kas selle käigus **kulutatakse** / vabastatakse (vale vastus maha kriipsutada) energiat?

Raku energiseerimine seisneb ioonide ja molekulide pumpamises läbi rakumembraani vastu nende kontsentratsiooni gradienti suurema kontsentratsiooni suunas. Selleks on vajalik väline energiaallikas.

6. Mis on toit? **Kvaliteetse energia ja kasutuskõlblike molekulide allikas, mida on vaja elutegevuse läbiviimiseks**

Millistest põhimolekulidest moodustub imetajate toit? **C, H, O, N**



Kirjeldage raku energiaallikaid. **Potentsiaalide vahe membraanil**
Kuidas vaba energia rakus salvestatakse?

Meedia räägib pidevalt energia puudusest. Samas teame, et universaalselt kehtib energia jäävuse seadus.

Mis siin ei klapi? Millest me tegelikult puudust tunneme?

5. Pange kirja termodünaamika (Gibbsi) põhivõrrand. Mis on tema liikmete füüsikaline sisu?

5. Mis on vaba energia?

Mis on keemiline potentsiaal?

Milliseid ainete olekufaase te teate?

Kirjeldage nende põhilisi omadusi / erinevusi.

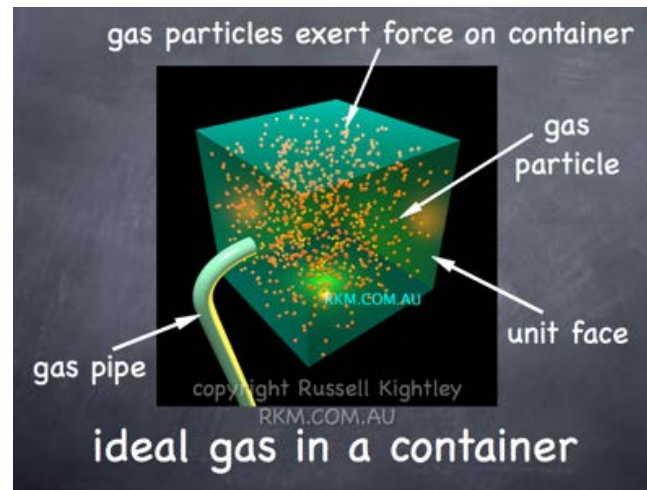
Vedelikud



**Vedelik säilitab ruumala,
kuid ei säilita kuju.
Erinevalt gaasist, vedelikul
on pind**



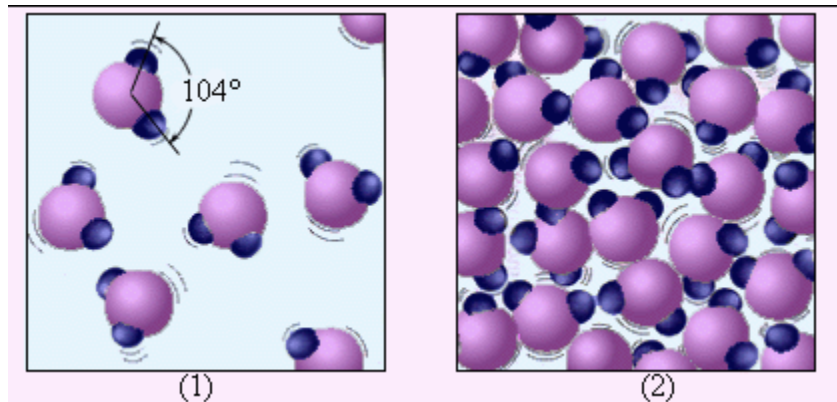
Tahke keha säilitab ruumala ja kuju



Gaas ei säilita kuju ega ruumala

Vedelike iseloomustavad nende füüsikalised omadused/parameetrid:

- molekulidevahelised tõmbejõud $> RT$, molekulid lähestikku,
- molekulid ajutiselt moodustavad domeene, kuid ei moodusta jäika struktuuri
- tihedus, väike kokkusurutavus
- agregaatoleku muutmine, jäätumine/aurustumine (aurumissoojus)
- keemine, keemise temperatuurid
- voolamine, viskoossus
- pindpinevus
- pindade märgamine, kapillaarsus
- rõhk, üleslükkejõud

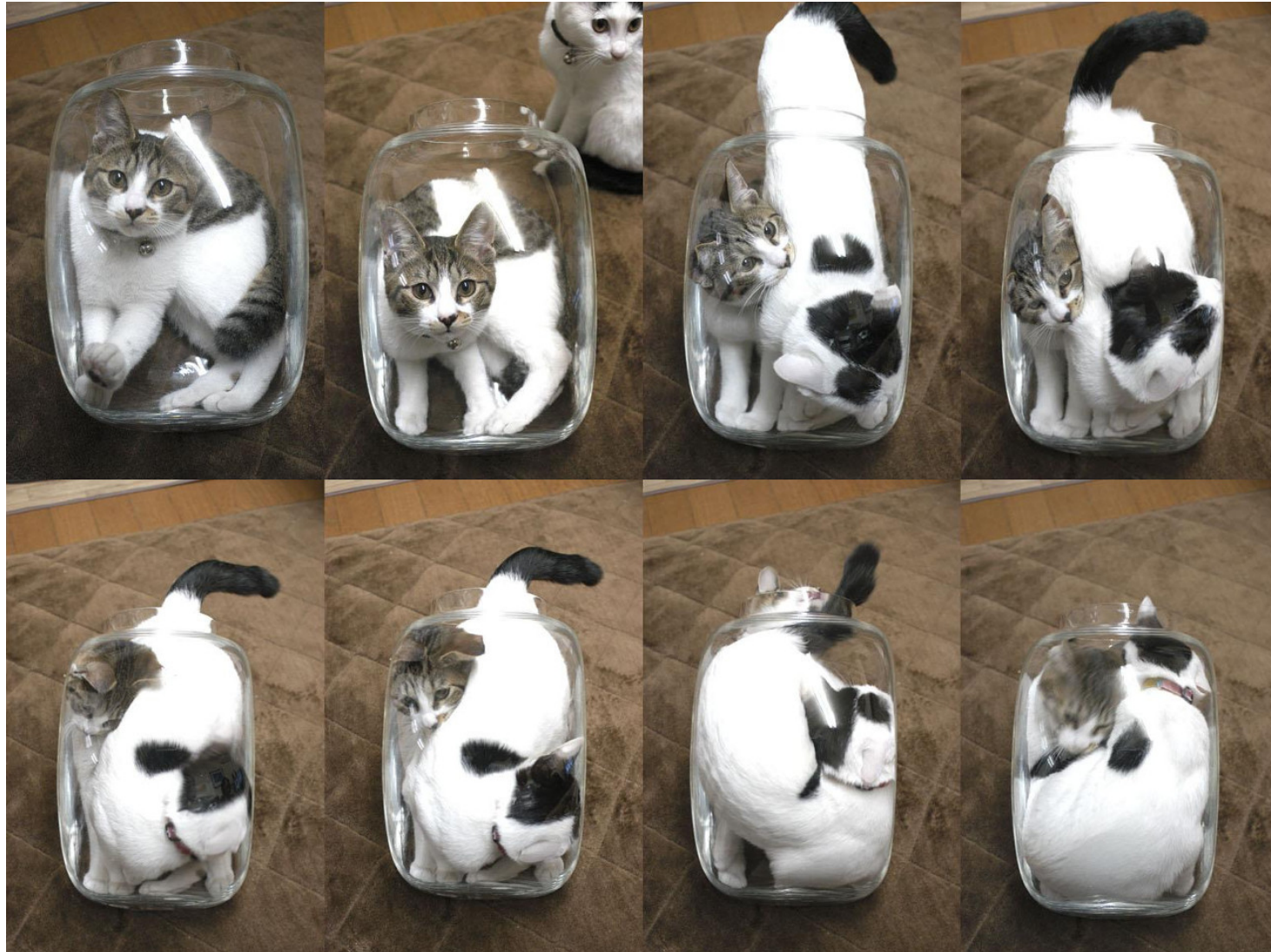


Veeaur

Vesi



Kass kui vedelik? Voolab purki ja võtab pugi kuju...
Vedelikuna on aine voolav ja selle kuju on tavaliselt piiritletud
anuma kujuga, mida ta täidab.



Kass kui vedelik? Voolab....



Mis on osmoos? Osmoos on lahusti (näiteks vee) difusioon läbi poolläbilaskva membraani. Näiteks, vesi liigub lahusesse, sest lahuses on vee kontsentratsioon madalam.

Osmootse rõhu arvutamisel kasutatakse ideaalgaasi võrrandit. $\pi = i c R T$
Millistel tingimustel on selle valemi rakendamine õigustatud? $C < 1M$

Kui suured on tüüpiliselt metaboliitide (biokeemiliste ainete) molaarsed kontsentratsioonid rakkudes? **mM** On see suur või väike kontsentratsioon? Millega tuleks seda arvu võrrelda?

$\frac{1}{2}$ kuloniline laeng liikus läbi mitokondri membraani (membraanipotentsiaal 0.1 V) potentsiaali alanemise suunas.

Kas sellel protsessil neelati või vabanes energiat?

Kui palju?

Kui 1 C läbi 1V siis tehakse tööd 1J....

41. Füsioloogiline lahus on 0.9% soolalahus, kus 1 kg lahuses on 9 g keedusoola NaCl.

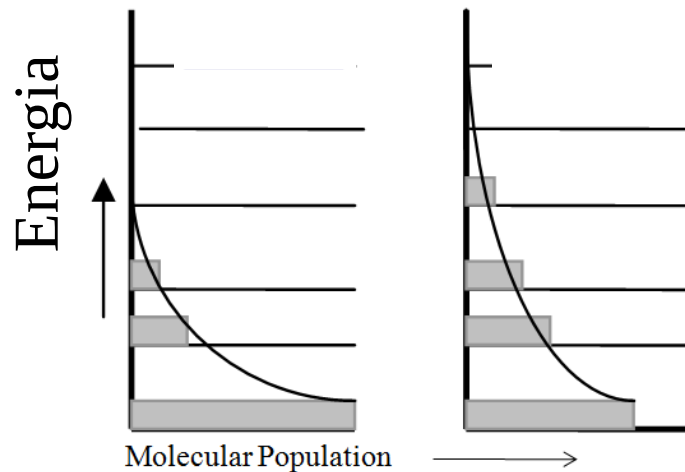
Kui suur on füsioloogilise lahuse osmootne rõhk?

NaCl molekulmass on $23 + 35 = 58 \text{ g mol}^{-1}$. Seega on füsioloogiline lahus $9/58 = 0.155 \text{ M}$. Arvestades, et Na^+ ja Cl^- dissotsieeruvad täielikult, tuleb osmootse rõhu arvutamisel arvestada mõlema iooni panusega eraldi. Seega on lahus ekvivalentselt 0.31 M .

Toatemperatuuril on niisuguse lahuse osmootne rõhk
 $2.44 \text{ kJ/mol} \times 0.31 \text{ mol/l} = 2.44 \text{ kJ/mol} \times 310 \text{ mol/m}^3 = 0.754 \text{ MPa}$

Joonisel on kaks Boltzmanni jaotusfunktsiooni.
Kuidas (millise sõltuvuse järgi) energianivoode asustatus suureneb/väheneb energiast?

Kumb graafik vastab kõrgemale temperatuurile?



a. Boltzmann thermal distribution

Vedeliku eriliseks omaduseks on tema pind. Miks servale asetatud münt alati vees upub, aga hoolikalt lapiti asetatud münt mitte (vt joonist)?



Auramine avatud ja suletud nõus. Kirjeldage, mille poolest on need olukorrad üksteisest erinevad.

Suletud nõus tekib tasakaal küllastava auruga. Avatud nõus vedelik aurustub täielikult.

Võrrelge pika aja jooksul Päikeselt Maale kiiratud energiahulka Maa poolt maailmaruumi kiiratud energiahulgaga. Selgitage oma mõttekäiku.

Soojusmasina kasuteguri valem.

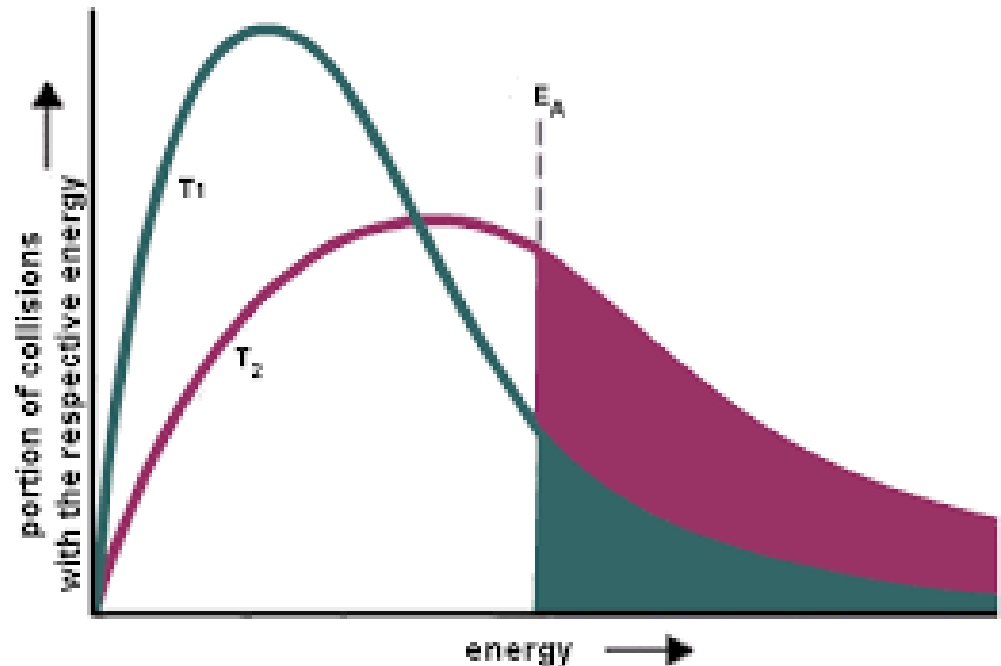
Kuidas muutub ajast difusioonil läbitud tee pikkus (esitage valem)? **Slaid!
Hinnake difusioonikonstandi väärtust rakkudes.**

Milline võiks olla üherakulise organismi maht liitrites, kui raku läbimõõt on $4\ \mu\text{m}$ ja rakku võib lugeda kerakujuliseks. Oletame, et see rakk on täidetud ainult veega. Mitu veemolekuli selline rakk sisaldab?

Graafik näitab molekulide kiiruste jaotust energia järgi kahel erineval temperatuuril.

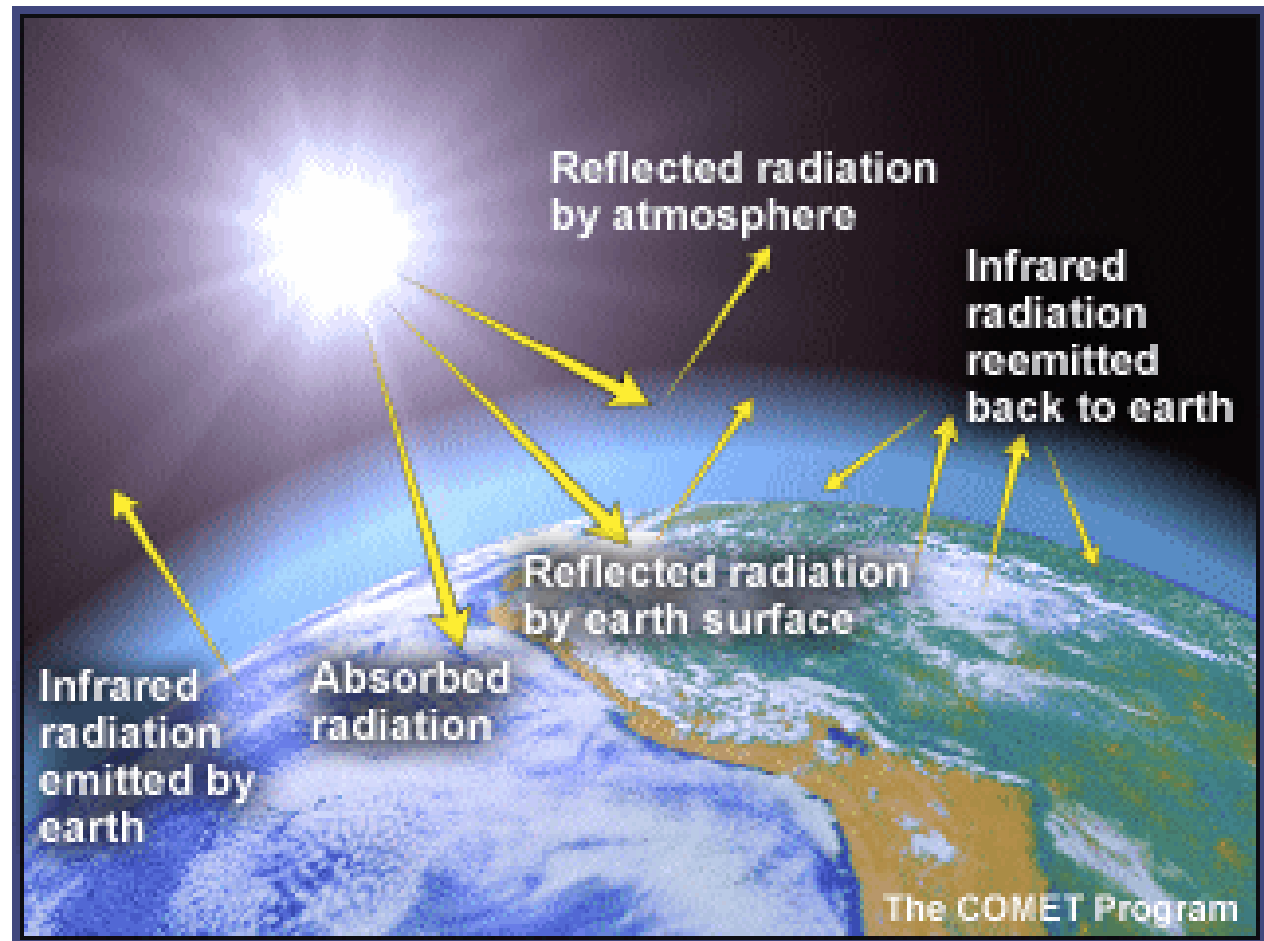
Kumb temperatuur on kõrgem? T_2

Kuidas muutub värviliste pindade omavaheline suhe temperatuuriga?



45. Miks näib päike õhtutaevas punane?

Maa raadius on 6400 km, 80% atmosfääriõhust on 10 km paksuses kihis. Õhtul ja hommikul vaatame Päikest läbi 5^x troposfääripaksuse õhukihi. Hommikul on õhk puhas, õhtul niiske ja tolmuine.





Edu eksamil!