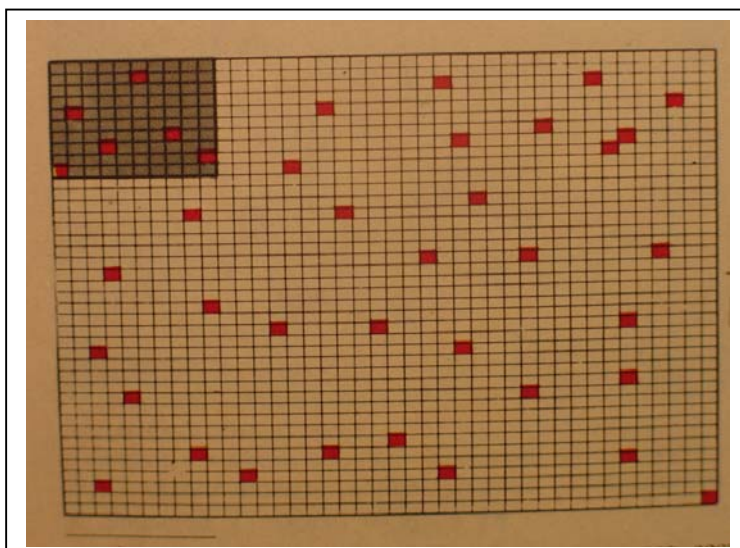
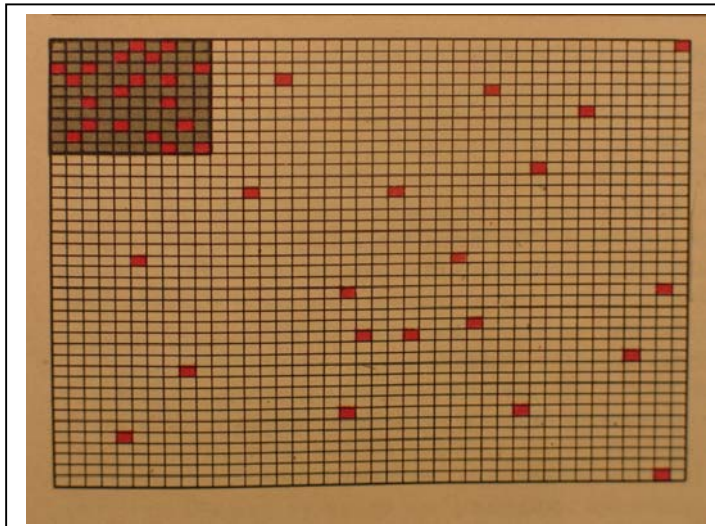
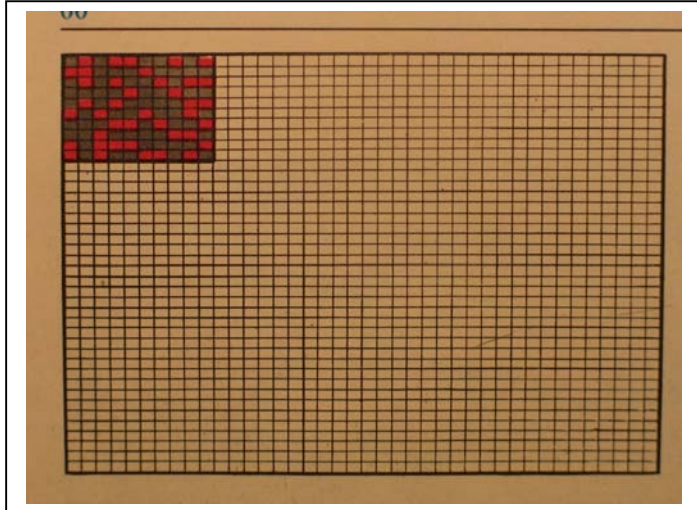


10. TERMODÜNAAMIKA JA STATISTILISE FÜÜSIKA ELEMENTE

10.1. Loomulike protsesside suund (aja telg). Termodünaamika teine seadus



Raalieksperiment ([Atkinsi järgi](#)): **1600 rakuga maailma mudel.**

Iga rakk vastab 1 aatomile tahkises, millel on vaid kaks kõdumata energeetilist seisundit: värvitu põhiseisund ja punane ergastatud (nt kõrge temperatuuriga) seisund. Aatomid nagu tahkistes ikka saavad vaid oma tasakaaluasendi ümber võnkuda. Naabritega põrgetel võib energia naaberaatomile üle kanduda.

Süsteemi koguenergia on seejuures jääv, st punaste rakkude arv meie näites ei muutu (energia jäävuse seadus kehtib).

Järgmistelt joonistelt näeme, et esialgne **ruumiliselt kontsentreeritud** seisund hajub kiiresti kuni tekib **ühtlase** energiajaotusega statsionaarne (**dünaamilise tasakaalu**) seisund. Vaatamata väikestele fluktuatsioonidele, ei taastu esialgne energiajaotus enam kunagi.

Selles väljendub loomulike e spontaansete protsesside suunatus (**aeg kulgeb minevikust tulevikku ja mitte vastupidi**) ja mille üldistuseks on **termodünaamika teine seadus**. Viimane väidab, et **kõik loomulikud protsessid pürivad võimalikult stabiilsema oleku (ehk tasakaaluasendi) poole**.

Seejuures ei oma energiaülekandeprotsesside (põrgete) detailid (mehhanism) mingit tähtsust. Oluline on vaid **energia juhuslik ülekandumine**.

Tasakaaluasendit me antud näites defineerime kui homogeenise temperatuuriga seisundit, millele vastab punaste ruutude **ühtlane ruumiline jaotus** ja mis makroskoopilises mõttes ajas ei muutu (statsionaarne olek). Tasakaaluasendit saab ka **kvantitatiivselt** kirjeldada kasutades **entroopia** mõistet, mille juurde me kohe tuleme.

Teise seaduse sisu on niisiis energia ja/või aine hajumises. Mäletame, et energia ja aine on tegelikult ühe ja sama materia erinevad avaldusvormid. Just energia/aine hajumine määrab kõikide loomulike protsesside suuna.

Seejuures tuleb energia/aine hajumist mõista **kahe aspektis**:

- kui **ruumilist hajumist** (mida me antud näites jälgisime)
- kui liikumise või ruumilise **korrapära (ehk koherentsuse) kadumist**. Näide: Langeva kivi kineetilise energia muutumine soojuseks Maaga kokkupõrkel.

Kõrge väärtusega energia/aine on **ruumis lokaliseeritud** (näiteks põlevkivi tükis või aatomituumas) **ja/või akumulbeerunud osakeste koherentse liikumise näol** (näiteks hüdroenergia või gravitatsiooniväljas langev kivi).

Me võime põlevkivitüki pulbriks jahvatada ja vastu tuult lendu lasta. Ehkki molekulide koguarv on jäänud samaks, ei oma selline laialilendunud põlevkivi meie jaoks enam mingit väärtust. Ahju kütta temaga enam ei saa ja ka keemia tooraineks ta ei kõlba.

Me võime üritada küll tolmu kokku koguda, kuid see oleks energeetiliselt mõttetult kulukas. See on põhjus, miks kaevandatakse nn rikkaid maardlaid ja jäetakse (vähemalt esialgu) vaesed maardlad maha. Nt mereveest kulla vms tootmine.

Seega võime väita, et **dispergeeritult on nii aine kui ka energia kvaliteet halvenenud, ehkki nii aine kui ka energia hulk on jäänud samaks**. Nii et energial/ainel on peale **koguse** (mille kohta käib **termodünaamika I ehk energia jäävuse seadus**) ka **kvaliteet** (mida reguleerib **termodünaamika II ehk entroopia kasvu seadus**).

Siin võime julgelt tõmmata paralleele inimühiskonnaga, kus termodünaamika seadused kehtivad täiel määral. Ilma ressursse (inimeste, raha vms) kontsentreerimata ei ole võimalik midagi suurt korda saata. Eesti Nokia saab võimalikuks kui on minimaalselt täidetud kaks tingimust

- (1) on olemas piisav kogus ressursse (sh haritud inimesi)
- (2) kui need ressursid on võimalik teatud ajaks ühte kohta koondada.

10.2. Mis on entroopia?

Nagu juba nimetatud, termodünaamika teist seadust kutsutakse ka **entroopia kasvu seaduseks**. Et seda mõista, tuleb aru saada entroopia mikrokoopilisest (molekulaarsest) olemusest.

Boltzmann defineeris entroopiat kui **korratuse** kvantitatiivset (logaritmiline) mõõtu:

$$S = k_B \ln \Omega,$$

kus Ω on süsteemile kättesaadavate **makroskoopiliselt eristamatute mikroolekute arv**. Feynmani järgi on korratus selliste sisemiste ümberkorralduste arv, mida ei ole väljastpoolt märgata. Maja sees võib mööblit väga mitmel moel ümber paigutada, ilma et tänaval olev vaateleja mingit muutust täheldaks.

Dispergeeritud või hajutatud süsteemides on Ω suur. **Entroopia saavutab maksimumi tasakaaluseisundis**.

Entroopia **muutumine** al (algus>lõpp) protsessil:

$$\Delta S_{la} = k_B \ln \Omega_l - k_B \ln \Omega_a = k_B \ln \frac{\Omega_l}{\Omega_a}.$$

Võib näidata, et gaasiga poolenisti täidetud anuma täitumisel gaasiga kasvab entroopia kui $\Delta S = k_B \ln \frac{\Omega_l}{\Omega_a} = Nk_B \ln \frac{V_l}{V_a} = Nk_B \ln 2$. ($\ln 2 = 0.69$)

Kõige tõenäolisemas seisundis on mõlemas anuma pooles täpselt pool molekulidest (vt näidet) ja **gaasi entroopia on proportsionaalne gaasi osakeste arvuga N**.

Näide (Voet & Voet, lk. 45):

Gaasiga (N molekuli) poolenisti täidetud anum. Vaheseina ära võttes on kokku 2^N **võrdväärset** võimalust N molekuli jagunemiseks kahe anuma poole vahel.

Seejuures **eristatavaid** võimalusi (arvestades, et gaasi molekulid ei ole eristatavad) on ainult $N+1$: selliseid, kus näiteks anuma vasakus pooles on $L=0, 1, 2, \dots, N-1, N$ molekuli. Igale L -le (va 0 ja N molekuli puhul, mil on ainult üks valikuvõimalus) vastab üldiselt suur arv makroskoopiliselt **eristamatuid** seisundeid.

Tõenäosusteooria ütleb, et on Ω_L eristamatut võimalust paigutada L molekuli N hulgast vasakusse anumasse: $\Omega_L = \frac{N!}{L!(N-L)!}$. Nt kui $L=1$, siis on neid seisundeid N.

Tõenäosus, et selline Ω_L olek realiseerub on $P_L = \frac{\Omega_L}{2^N}$.

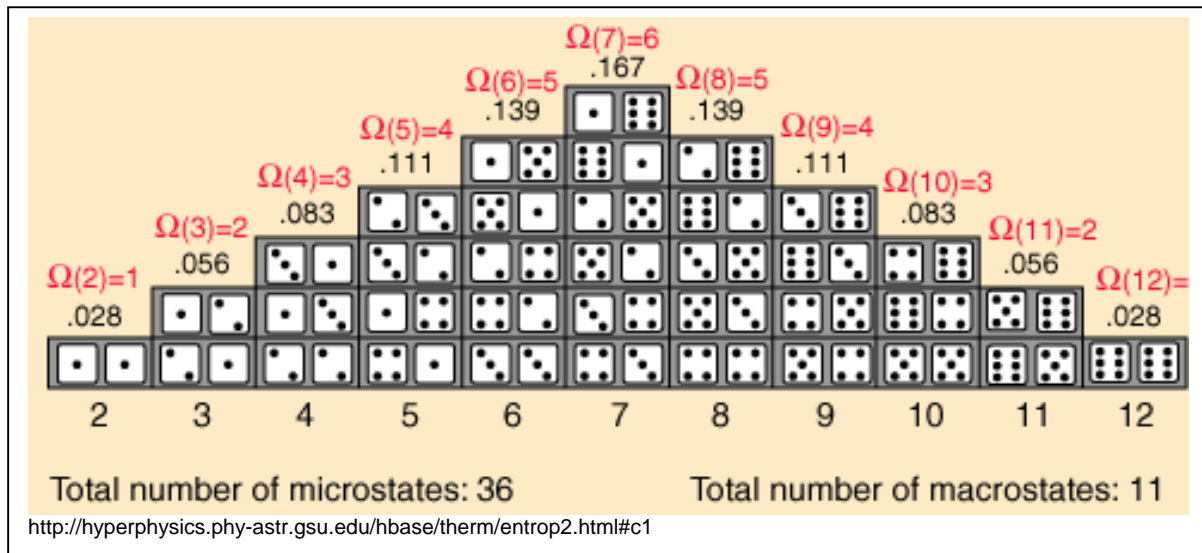
Nüüd tuleb oluline osa. Piisavalt suure N korral selgub, et mäekõrguselt kõige rohkem on selliseid eristamatuid olekuid, kus mõlemas anuma pooles on täpselt võrdne arv e $1/2N$ molekuli.

Kui $N=N_A$, siis tõenäosus, et vasakus pooles on 10^{13} molekuli rohkem (või vähem) kui paremas (suhteline erinevus 10^{-10}) on ainult 10^{-434} .

Faktoriaal $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$, aga $0! = 1$.

Tegemist on **spontaanse** protsessiga. **Ainuke põhjus molekulide arvu võrdsustumiseks on see, et siis on kogu süsteemil kõige suurem valikuvabadus** (kõige enam vabadusastmeid, mille vahel energia saab võrdtõenäoliselt jaguneda). Selles ongi **entroopia kasvu seaduse mikroskoopiline olemus**.

Vaatame veel ühte näidet:



Lahused käituvad sarnaselt gaasidega. Lahustunud ained püüdleavad alati **võrdse kontsentratsiooni poole ühenduses olevates ruumipiirkondades**.

See lubab nt lihtsalt seletada O_2 ja CO_2 gaasivahetust veres ja kopsudes. Venoosne veri rikastub kopsu läbides hapnikuga, sest viimase kontsentratsioon kopsudes on suurem. Arteriaalne veri annab selle jälle kudedes ära, sest nüüd on kontsentratsioonid vastupidised. Süsihappegaasi kontsentratsioon on jälle kudedes kõrgem ja kopsudes madalam.

Entroopia kasvu seadus niisiis väidab, et kõik areneb vaid suurema kaose suunas.

Sellega seoses võib ja tavaliselt tekibki küsimusi ning arusaamatusi. Võtame anuma veega ja paneme ta sügavkülma. Mõne aja pärast vesi külmub jääks. On selge, et jääs on molekulide paigutus korrapärasem ja nende liikumine piiratum kui vees. Järelikult on jää entroopia madalam kui samapalju molekule sisaldava vee entroopia. Kas on tegemist II seaduse rikkumisega? Muidugi mitte. Kui asja lähemalt uurida, siis külmumise käigus eraldub keskkonda soojust. See on jääs tekkivate sidemete tõttu vabanev seoseenergia. Võib näidata, et hajunud soojushulk põhjustab ümbruses rohkem korratust kui tekkis korda vee jäätumisel.

Toodud näide kinnitab, et termodünaamika teine seadus **ei keela lokaalse korra tekkimist**, kuid see **lokaalne kord saavutatakse selle arvel, et universumis tervikuna kord väheneb** (sellest reeglist erandeid ei tunta). **Isoleeritud süsteemis** aga, mis ei vaheta keskkonnaga ei energiat ega osakesi/ainet, saab entroopia vaid kasvada.

Elu kui väga kõrgelt organiseeritud (st madala entroopiaga) materia eksisteerimise vorm on võimalik üksnes tänu biosfääri avatusele. Kõik

elusorganismid tarbivad/lagundavad pidevalt suures koguses toitaineid suurendades sellega maailma korratust palju enam kui nad ise korda loovad näiteks kudede ja organite kasvamise läbi üksikutest biomolekulidest. See on õige igal elu tasandil alustades Päikese energia akumulatsioonist taimede poolt.

Energia juurdevool on seega igasuguse **iseorganiseeruva** protsessi toimumiseks hädavajalik, sest loomuldasüsteemi korrastatus aina väheneb. Selle põhjuseks, nagu me nägime, on asjaolu, et korrastamata aatomite ruumilisi paigutusi (konfiguratsioone) on peaaegu lõpmata palju rohkem kui korrastatud (huvitavaid/mõtestatud) konfiguratsioone.

Iga protsess, mis seisab vastu juhuslikele jõududele desorganiseerida asju, nõuab energiat. See on ka põhjus, miks isoleeritud süsteemid ei ole võimelised iseorganiseeruma. Nad saavad liikuda vaid tasakaalu poole e manduda. Nii juhtus nt Nõukogude Liiduga, mis oli nii majanduslikult kui ka ideoloogiliselt ja poliitiliselt ülejäänud maailmast suhteliselt isoleeritud.

Kui unustada hetkeks ära kõik eluga seotud konkreetsed ja keerulised vaheprotsessid siis näeme, et Maa saab pidevalt maailmaruumist (eelkõige Päikeselt) juurde energiat. Et ta üle ei kuumeneks ja lõpuks ära ei põleks või aurustuks, peab ta igas ajaühikus sama palju energiat maailmaruumi tagasi kiirgama. Nii see tõepoolest on, kuid huvitav on see, et Maa soojuskiirguse kvandid on keskmiselt oluliselt madalama sagedusega (~20 korda) kui Päikesekiirgusega saabunud kvandid. Nii toimub spontaanne kõrgekvaliteetse (madala entroopiaga) valgusenergia mandumine madalakvaliteetseks (kõrgema entroopiaga) soojuskiirguseks.

Iseorganiseerumiseks ja pikemaajaliseks korrastatuse säilitamiseks hädavajalikud tingimused on seega:

- Süsteem peab olema **avatud**, millest **statsionaarselt** energiat läbi pumbatakse.
- Sisendenergial peab olema **õige (kvaliteetne) vorm ja hulk** (et teda oleks parajalt, ei liiga vähe ega liiga palju). [Smolin lk 153](#) toob näite oma arvutist, mida tuleb toita teatud pingega elektrivooluga ja mida ei tohi panna kuuma ahju, ehkki viimasel juhul jääks energiat ülegi.
- Madalama kvaliteediga **energia peab saama süsteemist vajaliku kiirusega väljuda**, et vältida ülekuumenemise ohtu.

Kuidas mõõta entroopiat?

Võib näidata, et konstantsel temperatuuril (e isothermilistes protsessides), mis on aktuaalne bioloogiliste protsesside puhul:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}.$$

Entroopiat mõõdetakse seega temperatuuril T toimivas protsessis eraldunud/neeldunud soojuseenergia kaudu. Ühikuks on J/K*^{mol}. Seega entroopia mõõdab tegelikult **molaarset soojusmahtuvust**.

Aine	Entroopia (J/K* ^{mol})	Märkused
H ₂ O	41.0	jää
H ₂ O	63.2	vesi
H ₂ O	188.3	aur
C (teemant)	2.4	tugev
C (grafiit)	5.7	pehme

Tinoco, Sauer, Wang, Puglisi. Physical Chemistry.

10.3. Vaba energia

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**.

Miks?

Sest see energia on akumulieeritud molekulide soojusliku (kaootilise) liikumise näol. Niipea kui süsteemile energiat juurde lisatakse või ära võetakse ilmneb see vastavalt kas temperatuuri tõusuna või langusena. Soojusenergiat aga pole võimalik 100%-lt tööks ümber transformeerida nagu esmakordselt näitas noor prantsuse sõjaväeinsener (**Nicolas Carnot** 1796-1832)

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.

Ülaltoodud valem sisaldas entalpia muutust. Uurime seda liiget lähemalt. Rakendades jälle korrutise diferentseerimise reeglit saame:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Sinisega kirjutatud liige on **siseenergia muutus**. Avaldame selle (süsteemile lisandunud soojuse) Q ja (süsteemi poolt tehtud) töö W kaudu (mäletate, ainult nendes kahes vormis saabki energiat üle kanda!):

$$dU = Q - W = Q - (pdV + W_{other}).$$

See valem ei ole midagi muud kui **termodünaamika esimene seadus** (**energia jäävuse seadus**), milles töö liige on omakorda jaotatud kaheks: konstantsel rõhul paisumisel/kokkusurumisel tehtav töö + **teised töö vormid**.

Sellest viimasest räägime kohe allpool, aga esialgu loeme, et $W_{other} = 0$. **Konstantsel rõhul** $dp = 0$, millest saame, et:

$$dH_p = Q \quad (W_{other} = 0).$$

Näeme, et entalpia **muutus** reaktsioonil, mis toimub **ilma (välist) tööd tegemata** mõõdab energia hulka, mis kantakse üle (kiirgub või neeldub) soojuse vormis (Q).

Üldjuhul on aga õige järgmine valem

$$\Delta H_p = Q + W_{other}$$

Vaatame nüüd, mida peetakse silmas nende teiste tööde all?

Peale konstantsel rõhul paisumisel tehtava töö $W_p = pdV$ on **bioloogilistes süsteemides** olulised veel järgmised töö vormid:

- Töö, mida tehakse aine (massi) dn_i ümberpaigutamiseks **madalama kontsentratsiooniga** (öeldakse madalama **keemilise potentsiaaliga** μ) ruumi piirkonnast kõrgema kontsentratsiooniga piirkonda: $W_c = \sum_i \mu_i dn_i$. Summa on üle ainete segu sõltumatute komponentide.
- Töö, mida tehakse laengu dq ümberpaigutamiseks ruumis madalama **elektrilise potentsiaaliga** Ψ ruumi piirkonnast kõrgema potentsiaaliga piirkonda: $W_{el} = \Psi dq$

- Mehaaniline töö Maa gravitatsiooniväljas (näiteks puude veevarustuse puhul): $W_{meh} = gh(dm)$

Kokku võttes saame

$$\begin{aligned}
 W &= pdV + W_{other} \\
 W_{other} &= W_c + W_{el} + W_{meh} \\
 W_c &= \sum_i \mu_i dn_i \\
 W_{el} &= \Psi dq \\
 W_{meh} &= ghm
 \end{aligned}$$

Seega fraas ilma tööd tegemata tähendab protsessi, mis toimub konstantsel rõhul ($dp = 0$) ja kus ei kanta üle ei massi ega laengut ($W_{other} = 0$).

Paneme tähele, et töö avaldised on kõik liikmed üles kirjutatavad kujul:

intensiivne liige x ekstensiivne liige.

Ekstensiivsed (e süsteemi suurusel sõltuvad) on sellised suurused nagu

- ruumala V
- aine hulk moolides n
- laeng q
- mass m .

Intensiivsed (suurusel mittesõltuvad) liikmed on:

- rõhk p
- keemiline potentsiaal μ
- elektriline potentsiaal Ψ
- gravitatsiooniline potentsiaal gh .

Nägime, et **konstantsel rõhul** kehtib seos $\Delta H_p = Q + W_{other}$. Samal ajal entroopia definitsioonist **konstantsel T** (e isotermilistes protsessides) tuleneb, et $Q = T\Delta S$.

Pannes need seosed vaba energia muudu valemisse $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$, saame $\Delta G_{p,T} = Q + W_{other} - T\Delta S = T\Delta S + W_{other} - T\Delta S = W_{other}$. Seega **vaba energia muut mõõdab maksimaalset saadava töö hulka protsessides, kus p ja T ei muutu**. Sellest ka tema nimi-**vaba energia**.

$$\Delta G_{p,T} = W_{other}$$

Kuidas aga vaba energia muutub, kui rõhk ja temperatuur ei ole konstantsed?

Saab näidata, et:

$$dG = Vdp - SdT + W_{other}$$
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i}$$
$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}$$

Vaba energia kasvab rõhu kasvades seda kiiremini, mida suurem on süsteemi ruumala V ning kahaneb temperatuuri kasvuga seda kiiremini, mida suurem on süsteemi entroopia S . Seda võrrandit nimetatakse keemilise termodünaamika põhivõrrandiks.

Mis meil selle võrrandi teadmisest kasu on?

Tavaliselt $V(\text{vedelik}) > V(\text{tahkis})$. Seepärast rõhu suurendamisel stabiliseerub tahke faas (sulamistäpp kasvab). Peame meeles, et madalama energiaga seisund on alati stabiilsem. Erandiks on jää, mille eriruumala on suurem kui veel. Seepärast rõhu kasvades jää sulab (sulamistäpp langeb) ja meil on talvel mõnus uisutada. Niisamuti on sellest võrrandist selge, miks gaasid veelduvad rõhu all.

Mis on potentsiaal?

Potentsiaal on töö, mida peab tegema ühikulise aine hulga (või massi), laengu jne ümberpaigutamiseks lõpmatusest ruumi antud punkti.

Potentsiaalide vahe (kahe ruumipunkti vahel) on siis töö, mida peab tegema aine/laengu liigutamiseks ruumi ühest punktist teise (üldistades: ühest süsteemi olekust teise).

10.4. Osakeste energiate Boltzmanni (e kanooniline) jaotusfunktsioon

Mikroskoopiline kirjeldus Atkins 281-287

Siiani oleme vähe tähelepanu pööranud asjaolule, et kõik molekulid ei liigu mitte ühesuguse kiirusega. Gaaside rõhu ja temperatuuri vaatlemisel siiski märkisime, et keskmise energia saamiseks tuleb keskmistada molekulide kiiruste ruudud, st kasutada ruutkeskmist kiirust, difusiooniprotsesside puhul aga on tarvis kasutada lineaarkeskmi kiirust.

Kuivõrd erinevad võivad molekulide kiirused olla? See oli jälle **Ludvig Boltzmann** (1844-1906), kes märkas, et molekulide tiheduse jaotus homogeenises

gravitatsiooniväljas $N(z) = N_0 \exp\left(-\frac{mg}{k_B T} z\right)$ on seostatav gaasi molekulide

vertikaalsuunaliste kiiruste jaotusega. Paneme tähele miinusmärgi eksponendi astmenäitajas.

Tõepoolest molekulid, mis tõusevad maapinnalt lugedes kõrgusele z peavad omama kiirust, mis vastab energia jäävuse tingimusele: $\frac{mv_z^2}{2} = mgz$.

Seega **tõenäosus tihedus** leida ruumiühikus niisuguseid molekule, mille vertikaalsuunaline kiirus temperatuuril T asub vahemikus v_z ja $v_z + \Delta v_z$ on

$$\text{proportsionaalne } \exp\left(-\frac{\frac{mv_z^2}{2}}{k_B T}\right).$$

Edasi väitis Boltzmann, et selline eksponentsiaalne energiasõltuvus kehtib mitte ainult gravitatsiooniväljas asuvate osakeste ja kulgliikumise kineetilise energia puhul, vaid üldiselt (kõikides energiaväljades ja suvaliste energiatega (sh võnkumised ja pöörlemised) puhul).

Nii toodi füüsikasse nn **Boltzmanni** (või **kanooniline**) **jaotusfunktsiooni**, mis annab **tõenäosuse** (e arv 0 ja 1 vahel) **leida süsteemis osakesi/molekule, mille energia on E_i** :

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}. \quad (E, T, N = \text{const})$$

Nimetajas on summeeritud üle kõigi süsteemi energianivoode. g_i tähistab i -nda energianivoo **kõdvust**. Mäletame, et kõdunud on sama energiat, kuid erinevat lainefunktsiooni omavad seisundid (nt H aatomis on erinevate s, p, d orbitaalide arv elektronihis võrdne n^2).

Võib näha, et **madalama energiaga nivool on alati rohkem osakesi kui kõrgemal nivool**. Näeme samuti, et molekulide energia võrdlusmõõduks on kT või RT , ehk keskmine gaasi soojusliikumise kineetiline energia (toatemperatuuril $2.436 \text{ kJ mol}^{-1}$). Seda **keskmist energiat** me käsitleme allpool detailsemalt.

Molekulide suhtarv erinevatel energianivoodel arvutatakse kui

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{g_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{E_i - E_j}{k_B T}} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}}$$

Arvestades energiat alates mingist kokkuleppelisest energianivoost E_0 võrdsustades viimase 0-ga ($E_0=0$) võime kirjutada

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i - E_0}{k_B T}} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{\Delta E_{i0}}{k_B T}} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Boltzmanni jaotusfunktsioon on väga oluline kõikides füüsikalistes teadustes, sest ta kehtib igasuguste energiatega jaoks sõltumata nende päritolust (sh võnkumiste ja pöörlemiste jaoks).

Boltzmanni jaotusfunktsioon on tuletatud **klassikaliste eristuvate** osakeste jaoks, mida võib antud seisundis olla piiramata arv. Rangelt võttes pole selliseid mikroosakesi olemas. **Kvantmehaanika seisukohalt on osakesed eristamatud** Täpsed kvantosakeste jaotusfunktsioonid on **Bose-Einsteini (täisarvulise spinniga eristumatud)** osakesed, piiramata osakeste arv seisundis) ja **Fermi-Diraci (mittetäisarvulise spinniga eristumatud)** osakesed, piiratud osakeste arv seisundis) jaotused. Boltzmanni jaotusfunktsioon on aga piisavalt hea lähend nii bosonitele kui ka fermionidele nende **väikese kontsentratsiooni korral** ($n_i \ll g_i$). Boltzmanni lähendatud jaotusfunktsiooni kasutatakse eelkõige tema lihtsama kuju pärast.

EkspONENT ei kahane kunagi päris nulli. Seega säilib alati mingi (ehkki väga väike) tõenäosus leida osakesi antud energianivool, sõltumata sellest kui suur või väike on keskkonna temperatuur (ehk tasakaaluliste osakeste keskmine kineetiline energia). Väljapaistvaks erandiks on juhul $T=0$.

Miks meil jälle seda kõike tarvis on teada?

Keemiliste reaktsioonide aktivatsioonienergiad võivad ulatuda kümnetesse kJ mol⁻¹. Et hinnata vastavate reaktsioonide kulgemise võimalikkust, on meil vähemal ligikaudsu tarvis teada nende molekulide arvu, mille kineetiline energia ületab aktivatsioonienergia. Näiteks aktivatsioonienergiat 50 kJ mol⁻¹ suudab

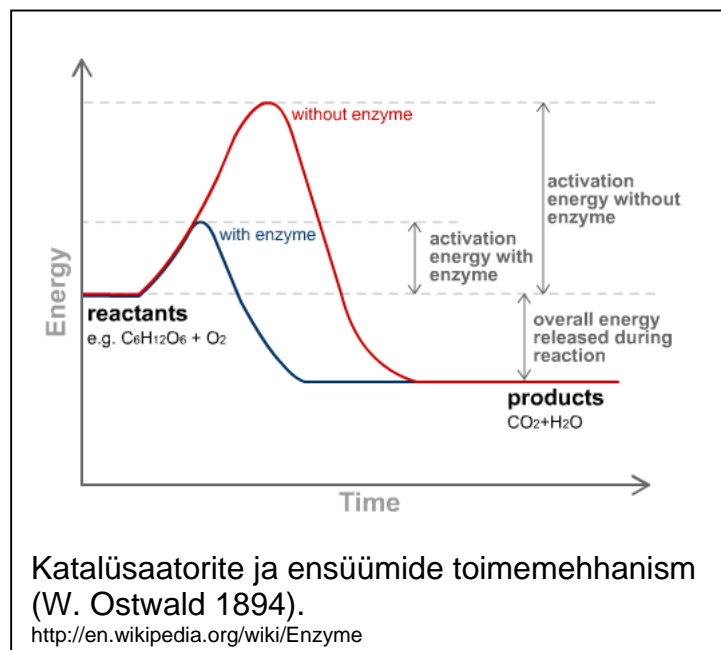
toatemperatuuril ületada vaid $e^{-\frac{50}{2.436}} = e^{-20.5} = 1.22 \cdot 10^{-9}$ osa kõigist molekulidest.

Eespool arvutasime, et 1mM kontsentratsiooni juures kohtuvad substraadi molekulid umbes 10⁸ korda sekundis. Kui aga aktivatsioonienergia ületab 50 kJ mol, mis on üsna tavaline biokeemiliste reaktsioonide puhul, siis saavad **reaktsiooni astuda** (mis ei tähenda veel reageerida) ainult 10⁸ · 1.22 · 10⁻⁹ = 0.12 molekuli sekundis.

Isegi kui reaktsioon järgneb igale pörkele pole see kuigi suur reaktsioonikiirus.

On ilmne, et organismide eksisteerimiseks on hädavajalik reaktsioonide **aktivatsioonienergia alandamine**. Seda teevad katalüsaatori, sh biokatalüsaatorid ehk **ensüümid**.

Katalüsaatorid/ensüümid ei muuda reaktsiooni kulgemise **energeetikat** (st reaktsiooni alg- ja lõppseisundite energiatega vahet), küll aga vähendavad oluliselt vahepealset



energiabarjääri, **aktivatsioonienergiat**, mõjutades selle kaudu reaktsiooni kiirust e tema **kineetikat**.

Katalüüsile (kr. k. lagundamine) andis nime rootslane **Berzelius** (1836), tema kaasaegne seletus aastast 1894 aga pärineb baltisklaselt **Wilhelm Ostwaldilt** (1853 –1932). Riias sündinud füüsikalise keemia rajaja W. Ostwald on ainuke Tartu Ülikooliga otseselt seotud olnud Nobeli preemia laureaat (1909). Ta lõpetas TÜ keemiaosakonna 1875, so 130 a tagasi, ja töötas siin 6 aastat enne kui siirdus Riia Polütehnikumi ja siis Leiptzigi Ülikooli professoriks.

Kasulik on meelde jätta suurused, mis näitavad molekulide suhtearvu, mille energia ületab RT vastavalt 1, 2, 3, 4 ja 5, 10, 100 korda.

$$e^{-1} = 0.368$$

$$e^{-2} = 0.135$$

$$e^{-3} = 0.050$$

$$e^{-4} = 0.018$$

$$e^{-5} = 0.0067 \text{ ehk } <1\%$$

$$e^{-10} = 1/22027$$

$$e^{-100} = 3.7 * 10^{-44}$$

10.5. Osakeste kiiruste Maxwelli jaotus

Maxwell tuletas Boltzmanni jaotusfunktsiooni erijuhu kulgliikumise kineetilise energia jaoks, mis on oluline (ideaal)gaasidega seoses. Gaasimolekulide kulgliikumise kineetiline energia $mv^2/2$, nagu me teame, on (kvaasi)pidev. Jättes valemi tuletuse kõrvale, esitame molekulide kiiruste Maxwelli jaotuse kujul:

$$f(v) = Av^2 e^{-\frac{Mv^2/2}{RT}},$$

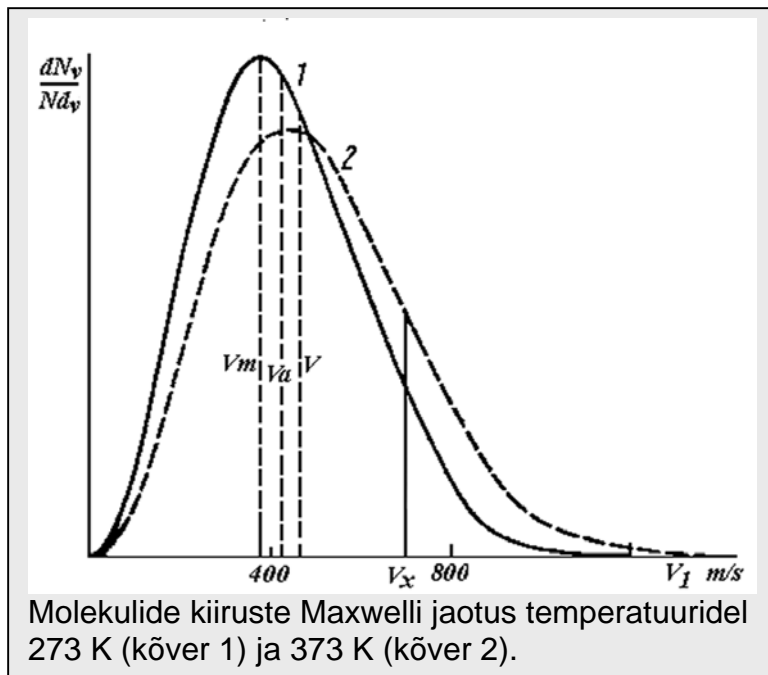
kus $A = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2}$ on kiirusest sõltumatu konstant (M on (mooli)mass).

Maxwelli jaotusfunktsiooni graafik kahel erineval temperatuuril on esitatud joonisel. Selle horisontaalteljel on molekulide kiirus ühikutes $m \text{ s}^{-1}$, vertikaalteljel

$$f(v) \text{ aga omab harjumatu dimensiooni } \frac{dN}{Ndv} = f(v).$$

Maxwelli jaotusfunktsiooni kuulub üldisse jaotusfunktsioonide klassi, mida pikemalt (ja täpsemalt) nimetatakse **tõenäosuse tiheduse jaotusfunktsioonideks**. Sõna tihedus tuleb sellest, et tõenäosus on antud teatud funktsiooni argumenti vahemiku kohta (antud juhul dv).

Maxwelli kiiruste jaotusfunktsiooni füüsikaline mõte järgmine. Et leida molekulide suhteline arv dN/N , mille kiirus asub vahemikus v kuni $v+dv$ tuleb arvutada avaldis:



$$\frac{dN}{N} = f(v)dv,$$

Ehk teiste sõnadega, leida tulba pindala, mille laius on dv ja kõrgus $f(v)$.

Tõenäosuse tiheduse määratluse kohaselt on mõistlik ainult küsimus, kui suur osa kõikidest molekulidest omab kiirusi mingis vahemikus, näiteks 400 kuni 410 m/s. Ebamõistlik on aga küsimus, kui suur osa molekulidest omab kiirust täpselt 400 m s⁻¹. Vastus sellele on 0, sest niisuguseid molekule ei ole ($dv=0$ ja iga arv korrutatud 0-ga annab 0).

Analoogilised on kõik **statistilised jaotusfunktsioonid**,

näiteks kvantide jaotus lainepikkuse järgi ehk kiirguse spekter. Ka need näitavad tulba $d\lambda$ suhtelise pindala kaudu, kui suur osa kvante omab lainepikkusi vahemikus λ kuni $\lambda + d\lambda$.

Või tuletame oma aatomite ja molekulide osast meelde kuidas arvutati elektroni leiutõenäosust teatud ruumiosas: $\Psi^2 dV$. Ψ^2 on siin tõenäosuse tihedus. Et leida elektroni leiutõenäosus kogu ruumis (=1) peame kõik elementaarsed leiutõenäosused $\Psi^2 dV$ kokku liitma ehk integreerima.

Jaotusfunktsioonide tähtsus tuleneb sellest, et nende abil on võimalik arvutada mitmesuguseid **keskmisi** füüsikalisi suurusi **statistilistes süsteemides** (näiteks keskmist energiat kasutades Boltzmanni jaotusfunktsiooni või keskmine kiirus kasutades Maxwelli jaotusfunktsiooni).

Matemaatiliselt on Maxwelli kiiruste jaotuskõver asümmeetriline maksimumi suhtes, sest ta koosneb kahest omavahel korrutatud kiirusest sõltuvast tegurist (valemis märgitud sinise ja punase värviga). Ülejäänud liikmed moodustavad normeerimisteguri. Funktsiooni kasvu väikeste kiiruste juures põhjustab liige v^2 , tema

languse suurte v väärtuste korral aga eksponentsiaalne tegur $e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} = e^{-\frac{E_{kin}}{RT}}$, mis kahaneb kiiremini kui kasvab v^2 .

Maxwelli kiiruste jaotus omab maksimumi, millele vastab **kõige tõenäolisem kiirus** v_m . Joonisel v_m -st paremale ja vasemale jäävaid pindalaid hinnates tõdeme, et neid molekule, mille kiirus on v_m -st suurem, on rohkem. Seda järeldust kinnitab ka see asjaolu, et **aritmeetiline keskmine kiirus**, mida rehkendatakse jaotusfunktsiooni kaudu kui $v_a = \int v f(v) dv$, on suurem kui v_m . **Ruutkeskmine kiirus**

$\sqrt{v^2} = \sqrt{\int v^2 f(v) dv}$ ületab ka viimase.

Kõige tõenäosem (jaotusfunktsiooni maksimumile vastav), aritmeetiline keskmine ja ruutkeskmine kiirus suhtuvad kui arvud 1.41:1.60:1.73:

$$v_m = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$v_a = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}};$$

$$\frac{Mv_m^2}{2} = RT$$

Vastavad kineetilised energiad avalduvad siis järgmiselt: $\frac{Mv_a^2}{2} = \frac{4}{\pi} RT$.

$$\frac{M \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} RT$$

Väga väikese ja väga suure kiirusega molekule on suhteliselt vähe. Ometi on olemas molekule, mille kiirus on kahe- ja isegi kolmekordne kõige tõenäolisemast kiirusest (vastavalt 800 ja 1200 m s⁻¹ lähedal). Kuna energia on võrdeline kiiruse ruuduga, siis vastavad energiad ületaksid keskmist nelja ja üheksakordselt.

Miks ei lenda kogu Maa atmosfäär maailmaruumi laiali? Kaant ju peal pole!

Atmosfääri molekulid on löksus maa gravitatsiooni potentsiaaliaugus. Tingimus

Maa külgetõmbejõust vabanemiseks on $\langle E_{kin} \rangle = E_{pot}$ ehk $\frac{3}{2} RT = k_G \frac{mM}{r}$.

Molekulide keskmine kiirus on umbes kui 10 korda väiksem II kosmilisest kiirusest 11.4 km/s. Seega tõenäosus, et molekulid omaksid sellist kiirust on $< e^{-100} = 3.7 * 10^{-44}$. Täpsematel rehkendustel tuleks arvestada ka molekulide jaotust energiatega järgi.

Mis juhtub jaotusfunktsiooniga kui temperatuuri tõsta?

(i) Jaotusfunktsiooni **maksimum nihkub** veidi paremale, st

$$\text{suuremate kiiruste suunas, } \sim v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}};$$

(ii) **Jaotusfunktsioon laieneb.**

Lainenemine on nihkest palju olulisem. Selle tulemusena kasvab oluliselt (eksponentsiaalselt) suurte energiatega molekulide osa, st **keskmise T väikesele tõusule vastab mitmekordne kõrgemate energiatega osakaalu kasv.**

Olete vast märganud seda näilist paradoksi, et kuumal suvel, kui on olnud suhteliselt palju väga kuumasid ilmasid, pole keskmine temperatuur palju kõrgem

niiõelda tavaliste suvede temperatuurist. See peegeldabki seda Maxwelli tüüpi jaotusfunktsioonide omadust, et kõrgete energiatega osakaal kasvab võrreldes keskmisega suhteliselt palju kiiremini.

Keemiliste reaktsioonide puhul ei ole niivõrd oluline, kui palju on keskmise kiirusega (energiaga) molekule, vaid eelkõige see kui palju on kõrgeenergeetilisi molekule, neid mis on võimelised ületama reaktsiooni aktivatsioonibarjääri. Reaktsioonid kiirenevad kahe- või enamgi kordselt iga 10 kraadise temperatuuri tõusu kohta. Viimane on ka põhjus, miks haiguste korral peab inimeste ja loomade temperatuuri püüdma võimalikult normi lähedal hoida, et ei tekiks soovimatuid reaktsioone/tüsistusi.

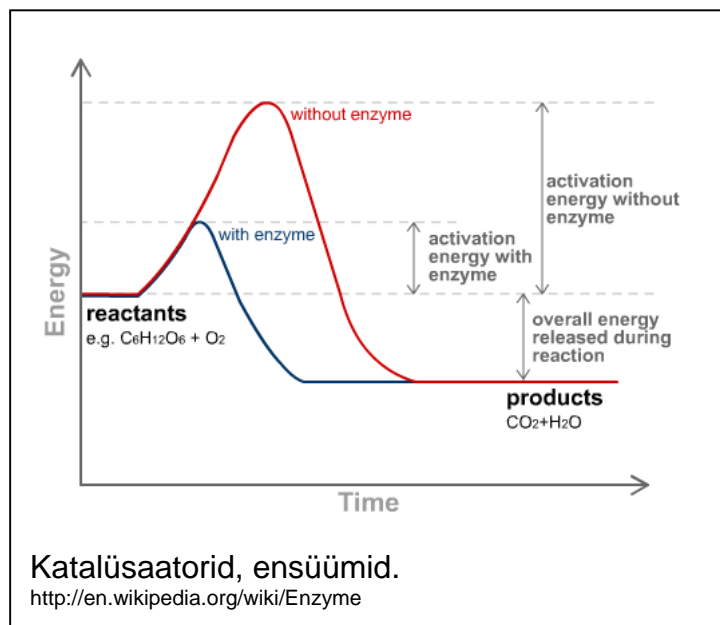
Samad seaduspärasused toimivad inimühiskonnas. Enamik on hall mass. Mõned andekad muudavad maailma. Nende arv sõltub kõvasti T-st, st töötingimuste parandamisest, finantseerimisest jne. Aktivatsioonibarjääri alandajate näiteks on diplomaadid ja suhtekorraldajad. Õnneks pole sotsiaalne jaotusfunktsioon siiski nii üheülbane. See lohutab ja annab kõigile võimalusi.

10.6. Keemiline kineetika. Keemilise reaktsiooni kiirus, suund ja tasakaal

Keemilise reaktsiooni **kiirus** ja see, millises suunas reaktsioon kulgeb ehk tema **suund** on kaks täiesti ise asja. Samal ajal on reaktsiooni **suund** ja reaktsiooni **tasakaal ehk lõppolek** omavahel tihedalt seotud.

Reaktsiooni **kiiruse** määrab **aktivatsioonenergia suhtes reagentide keskmise kineetilise energiaga** (rootslane **Svante August Arrhenius**, 1889).

Näiteks, H_2 ja O_2 segu võib toatemperatuuril eksisteerida kaua, vesinik



hapnikuga ei reageeri ning vett praktiliselt ei teki. Põhjus on selles, et kuigi selle reaktsiooni tasakaal on tugevasti nihutatud vee tekkimise suunas, on vastava reaktsiooni aktivatsioonibarjäär sedavõrd kõrge, et reaktsiooni tegelikult ei toimu. Alles kuumutamine või siis platinapinna (katalüsaatori) lisamine võimaldab reaktsiooni alustada. Edasi, kui reaktsioonist vabaneva energia tõttu temperatuur tõuseb, kiireneb reaktsioon plahvatuslikult.

Sama lugu on näiteks paberiga (tselluloos), mis põleb kogu aeg aeglaselt õhu käes. Õlised lapid. Mahl fermenteerub soojas kiiremini, kui külmkapis.

Reaktsiooni **suuna ja tasakaalu** aga määrab **reagentide ja produktide vabade energiatega vahe**. Reaktsioon toimub siis, kui väheneb reaktsioonist osavõtvate ainete (sise)energia ja/või suureneb entroopia.

Järgnevalt käsitleme reaktsiooni kiirust ja tasakaalu määravaid tegureid kvantitatiivselt.

Reaktsiooni kiirus

Reaktsiooni toimumise kiirust iseloomustav suurus on **reaktsiooni kiiruskonstant** k .

Kui aine A **kontsentratsiooni vähenemise kiirus** ehk reaktsiooni kiirus on **proportsionaalne aine suhtelise hulga/kontsentratsiooniga** $[A]$, siis võime kirjutada

$$\frac{d}{dt}[A] = -k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = d \frac{[A]}{[A]} = -k dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Näeme, et selles nn I järku kineetikas **väheneb** aine hulk ajas eksponentsiaalselt. Eksponendi (kustumis)tegur on k .

k dimensioon on 1/s ehk ta iseloomustab **ajahikus toimunud reaktsioonide arvu**.

Reaktsiooni **kiiruse** määravad **kolm** omavahel korrutatud **faktorit**:

- (i) **Aktivatsioonibarjääri E_a ületavate molekulide arv**. Tõenäosuse ($\propto \frac{N_{E_a}}{N}$) selleks, et molekulide kineetiline energia RT ületab aktivatsioonienergia E_a annab Boltzmanni jaotusfunktsioon $\frac{N_{E_a}}{N} \propto e^{-E_a/RT}$.

- (ii) **Põrkesagedus $\frac{\bar{v}_a}{\lambda}$** . kus \bar{v}_a on **keskmise** (mitte ruutkeskmise) **kiirus** ja λ on vaba tee pikkus.

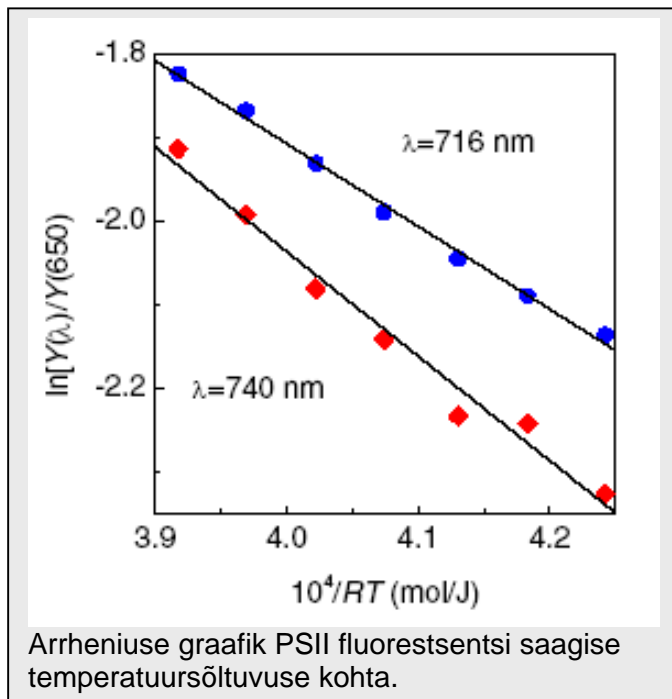
- (iii) Nn **kujutegur** Z . Z on dimensioonitu suurus, mis arvestab reaktsiooni kiiruse sõltuvust pörkivate molekulide sobivast orientatsioonist.

Kujuteguril on eriline tähtsus makromolekulide vahelistel reaktsioonidel. Bioloogilised makromolekulid on polümeerid. Polümeeride iseloomulikuks omaduseks on võime olla erinevalt ruumilisi kokku pakitud, omada erinevaid **konformatsioone**. Kõikidest võimalikest konformatsioonidest realiseerub see, millele antud tingimustes vastab madalaim vaba energia. Konformatsioonide rohkuse tõttu omandab võime ära tunda õiget konformatsiooni biomolekulide vahelistel (näiteks ensümaatilistel) reaktsioonidel erilise tähtsuse. Väikeste orgaaniliste molekulide puhul seda probleemi tavaliselt ei teki.

Kokku võttes saame:

$$k(T) = Z \frac{\overline{v(T)}}{\lambda} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Reaktsioonid on tavaliselt väga temperatuuritundlikud. See



tundlikkus tuleneb kahest faktorist. Esiteks keskmise kineetilise energia kaudu, mis suurendab kiirete molekulide suhtearvu ja teiselt poolt pörgete sageduse kaudu. Siiski, see viimane annab suhteliselt väikese efekti ja peamine on eksponent-tegur.

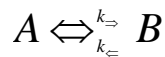
Seetõttu esitatakse keemiliste reaktsioonide temperatuursõltuvuste uurimisel need tavaliselt teljestikus logaritmi reaktsiooni kiirusest (y -telg) vs $1/RT$ (x -telg), millises esituses sõltuvus kujuneb lähedaseks **sirgele tõusuga $-E_a$** . Selline esitus on tuntud kui **Arrheniuse esitus või graafik** (vt kõrvalolevat joonist).

Muide Arrhenius esitas oma kiiruskonstandi teooria doktoritöös, mis vaevu läbis kaitsmisprotseduuri. Hiljem omistati talle sama töö eest Nobeli preemia. Siit moraal: Ärge kartke olla esimene/originaalne! Teiegi doktoritööd pole enam mägede taga.

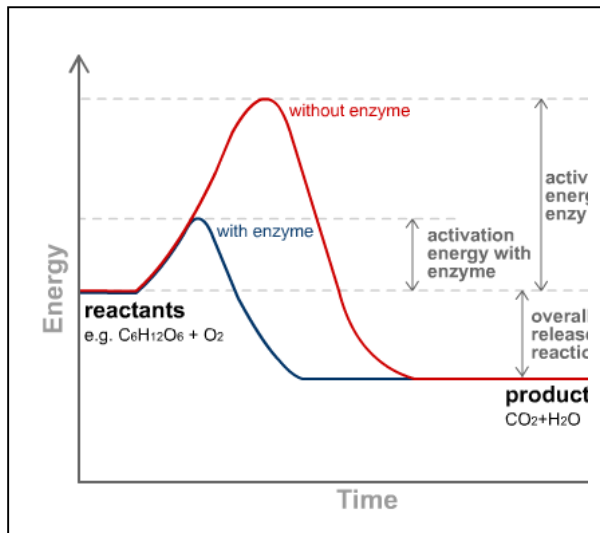
Reaktsiooni tasakaal.

Termodünaamika seisukohalt on **kõik reaktsioonid pöörduvad kui $T > 0$** , sest reaktsioonisegus esineb alati ka sellise tugevusega pörkeid (fluktuatsioone), mis on võimelised keemilisi sidemeid lõhkuma. **Keemiline tasakaal on olukord, kus reaktsiooni kiirused edasi ja tagasi suunas on võrdsed.** Reaktsiooni tasakaal on seega **dünaamiline** mõiste.

Vaatleme kõige lihtsamat reaktsiooni, kus kaks ainet, A ja B, muunduvad vastastikku teineteiseks vabastades/neelates energiat.



Olgu molekulide vaba energia konfiguratsioonides A ja B vastavalt E_A ja E_B , aktivatsioonibarjäär aga E_a .



Pärisuunaline reaktsiooni **kiirus** (aine A vähenemise kiirus) on siis

$$r_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A] = Z' e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} [A]$$

ja tagasisuunas

$$r_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [B] = Z' e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}} [B]$$

kusjuures varasema kiiruse valemiga võrreldes oleme siin lühiduse huvides asendanud kõik eksponendi ees seisnud

liikmed ühe teguriga $Z' = Z \frac{v(T)}{\lambda}$, sest

kujutegurist ja pörkesagedusest tulenevad tegurid on mõlemas suunas võrdsed.

Kui reaktsioon on tasakaalus, siis on mõlemasuunalised kiirused võrdsed:

$$r_{\rightarrow} = r_{\leftarrow}, \text{ ehk}$$

$$k_{\rightarrow} [A] = k_{\leftarrow} [B]$$

$$[A] \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} = [B] \cdot Z' e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}$$

Taandades saame:

$$[A] \cdot e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}} = [B] \cdot e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}},$$

Edasi defineerime **reaktsiooni tasakaalukonstandi** järgmiselt:

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{e^{-\frac{E_a - E_A}{RT}}}{e^{-\frac{E_a - E_B}{RT}}} = e^{-\frac{E_a - E_A}{RT} + \frac{E_a - E_B}{RT}} = e^{\frac{E_A - E_B}{RT}} = e^{-\frac{E_B - E_A}{RT}}$$

Keemilises tasakaalus olevate ainete molekulide kontratsioonide suhe on määratud alg ja lõppoleku (vabade) energiatega. Kui algoleku energia on kõrgem, siis läheb protsess energia vähenemise suunas ja tekib rohkem ainet B (reaktsioon on paremale suunatud) ning vastupidi.

NB! Tasakaalukonstant ei sõltu aktivatsioonienergiast. Küll aga sõltub aktivatsioonibarjääri kõrgusest see, kui **kiiresti** reaktsioon saavutab tasakaaluseisundi. Enamik bioloogilisi reaktsioone omavad kõrget

aktivatsioonibarjääri ja vabalt lahuses praktiliselt ei toimu. Kuivõrd tasakaalukonstant ei sõltu aktivatsioonienergiast, siis on selge, et ensüümid küll võimaldavad reaktsioonidel toimuda ja kiirendavad neid, kuid ei muuda nende tasakaaluseisundit.

Logaritmides mõlemad pooled ja viies RT logaritmi ette saame

$$E_A - E_B = RT \ln \frac{[B]}{[A]} = RT \ln K = RT \ln \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$$

- Kui algolek on kõrgema energiaga, ehk kui reaktsioonis vabaneb energiat (**eksotermiline reaktsioon**, $E_B < E_A$) siis on seisus B molekule rohkem kui seisus A ja lõpp- ja algseisus tasakaalus olevate molekulide arvud/kontsentratsioonid suhtuvad logaritmiliselt, nagu valem näitab.
- Kui reaktsioonis kulub energiat (**endotermiline reaktsioon**), siis on energiatega vahe negatiivne ja seisundis B on vähem molekule kui seisundis A.
- Kui $E_A = E_B$, siis on molekulide arvud seisundites A ja B võrdsed ($\ln 1 = 0$).

Antud valemit võib interpreteerida ka nii, et **igasuguse kontsentratsioonide vahe hoidmiseks/tekitamiseks tuleb kulutada energiat**. $[B] = [A]$ vaid siis, kui $E_A = E_B$. Kontsentratsioonide vahetega seotud energeetilised efektid on membraanidel toimuva bioenergeetika aluseks.

Reaktsiooni tasakaalu sõltuvus temperatuurist

Temperatuuri tõus suurendab logaritmi ees olevat kordajat. $E_A - E_B$ aga temperatuurist ei sõltu. Järelikult peab ainete B ja A kontsentratsioonide suhe vähenema ehk molekulide hulk seisundis A suurenema. Teiste sõnadega, **eksotermilistel** reaktsioonidel **suureneb vastupidiste reaktsioonide tõenäosus**, reaktsiooni tasakaal liigub vasakule. **Endotermilistel** reaktsioonidel aga vastupidi, **suureneb päripidise reaktsiooni tõenäosus**. Igal juhul nihkub tasakaal kõrgema energiaga ainete suunas.

Kui tegu on **mitme aine vahelise reaktsiooniga**, näit. $A + B \rightarrow C + D$, siis esinevad vastavas murrus reaktsiooni *produktide kontsentratsioonide korrutised lugejas ja substraatide kontsentratsioonide korrutised nimetajas*.

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

$$k_{\rightarrow} [A][B] = k_{\leftarrow} [C][D]$$

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \exp(-\Delta G_{f-i} / kT)$$

Tulemust nimetatakse **massitoime seaduseks** (*the law of mass action*), mille esimesena tuletasid 1863. a Norra rakendusmatemaatik **Cato Maximilian Guldberg** ja keemik **Peter Waage**. **Lewis** (1901) hiljem täpsustas, et kontsentratsioonide asemel peavad üldjuhul olema **aktiivsused**.