



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL
ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

V. LOODMAA
A. KOORITS

FÜÜSIKALISE KEEMIA JA
KOLLOIDKEEMIA ALUSED

TARTU  1971

KESSÕNA.

"Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia alused" on mõeldud kasutamiseks abimaterjalina vastavate teoreetiliste kursuste omandamisel. Esitatud materjal haarab põhilise osa farmaatsia-, ravi-, kaubandus-, bioloogia- ja geoloogiaosakonna füüsikalise keemia ning kolloidkeemia programmidest. Füüsikalise keemia teoreetilised alused, mille tundmine on vastavate osakondade üliõpilastele hädavajalik, on esitatud kokkusurutult. Puudub küsimuste detailne käsitus ja faktiline materjal on esitatud ainult osaliselt. Kuna sobivad kolloidkeemia õpikud ka venekeelsetena pole üliõpilastele kättesaadavad, on kolloidkeemia materjal esitatud mõnevõrra üksikasjalikumalt.

Käesoleva kursuse esimese osa koostas V.Loodmaa, teise - A.Koorits. Soovitatava kirjanduse loetelu on esitatud kursuse lõpus.

I o s a.

F Ü Ü S I K A L I N E K E E M I A.

SISSEJUHATUS.

Keemilised reaktsioonid on alati seotud mitmesuguste füüsikaliste protsessidega. Nii kaasneb oksüdeerimisreaktsioonidele soojuse eraldumine. Elektroodidel kulgevad reaktsioonid on galvaanilistest elementidest ja akumulaatoritest saadava elektrivoolu allikaks. Fotoemulsioonis neeldunud valgus kutsub seal esile varjatud kujutise tekke. Näiteid, kus füüsikalised ja keemilised protsessid on omavahel seotud, võib tuua väga palju, ning mitmed nähtused on oma loomult füüsikaliste ja keemiliste vahepeal.

Teadust, mis uurib materia liikumise keemilise liigi seadusi, keemilise ja füüsikalise liikumisvormi seost ning nende teineteiseks üleminekut, nimetatakse füüsikaliseks keemiaks. Ta uurib üldfüüsikaliste seaduspärasuste kasutamist keemiliste protsesside jaoks, et tunnetada keemiliste nähtuste atomaarset mehhanismi ning keemiliste reaktsioonide suundade, kiiruste ja piiride seadusi seoses aine struktuuri ja molekulide ning kristallide sisemise liikumisega. Füüsikaline keemia ei tegele niivõrd üksikute objektidega, kui võrd ainete muundumise üldiste seaduspärasustega. Seetõttu võivad

tema uurimisobjektideks olla mitmesugused koordineeritud või subordineeritud keemilise liikumise vormid. Seega on füüsikaline keemia teoreetiliseks aluseks mitmesuguste keemiliste ja bioloogiliste protsesside mõistmisel.

Füüsikaline keemia kasutab nii füüsika kui ka keemia eksperimentaalsete uurimismeetodeid, kuid tal on ka oma spetsiifilised meetodid. Eksperimentaalsete andmete lähtimõtestamine toimub teoreetilise füüsika termodünaamiliste, statistiliste ja kvantmehaaniliste meetodite alusel.

Termodünaamiline meetod lubab siduda omavahel mitmesuguseid aine makroskoopilisi omadusi ja arvutada ühte neist teiste eksperimentaalselt määratud väärtuste alusel. Statistilise füüsika meetod võimaldab arvutada aine (makroskoopilisi) omadusi tema koostisse kuuluvate osakeste (molekulide) omaduste alusel. Kvantmehaaniline (lainemehaanika) meetod on aluseks aatomite ja molekulide ehituse ning nende vastastikuse toime mõistmisel.

Keemia ja füüsika areng on tihedalt seotud juba keskajast alates. Klassikalise füüsika seadused, mis formuleeriti ajalooliselt varem, said esimesteks lähtekohtadeks keemia faktilise materjali selgitamisel. Mõlema teadusega tegelesid sel ajal sageli samad teadlased. Füüsika ja keemia kokkupuutealal asuvat teadust nimetas esmakordselt füüsikaliseks keemiaks M.V.Lomonossov 1752.a. Kulus aga veel terve sajand, enne kui keemikuid ja füüsikuid ühiselt huvitavate probleemide ring kasvas niivõrd laialaks, et neid oli vaja iseseisvatena käsitada - füüsikaline keemia muu-

tus iseseisvaks distsipliiniks.

Füüsikalise keemia edasine areng on seotud mitmete kuulsate teadlaste töödega, nagu M.Faraday (1791-1867), D.I.Mendelejev (1834-1907), N.N.Beketov (1826-1911), J.W.Gibbs (1839-1903), J.H.van't Hoff (1852-1911), W.Ostwald (1853-1932), S.Arrhenius (1859-1927) ja W.Nernst (1864-1941).

Füüsikaline keemia tekkis esialgu keemia abiteadusena ja tegeles peamiselt keemilise staatikaga (keemilise tasakaaluga), keemilise dünaamikaga (keemilise kineetikaga), reaktsioonide soojusefektide ning keemilise afiinsuse (suguluse) küsimustega. Hiljem tekkisid füüsikalise keemia eriharud, nagu elektrokeemia, fotokeemia, kolloidkeemia jt. Kuna füüsikaline keemia tegeles ainete muundumise üldiste seaduspärasustega, muutus see koordineerivaks teaduseks teiste keemiateaduse harude hulgas. Nii sai esialgsest abistavast teadusest iseseisev teadus.

Iseseisva õppeainena hakkas füüsikalist keemiat möödunud sajandi kuuekümnendate aastate lõpul õpetama N.N. Beketov Harkovi ülikoolis ja kümnekond aastat hiljem W.Ostwald Tartu ülikoolis. 1887.a. rajas W.Ostwald Leipzgis füüsikalise keemia instituudi ning hakkas välja andma ajakirja "Zeitschrift für physikalische Chemie".

Seoses moodsa füüsika arenguga 19. saj. lõpust alates on keemia ja füüsika piir ikka enam kadunud. Näiteks aine ehituse probleemid, mis esialgses jaotuses kuulusid keemia valdkonda, on tänapäeval muutunud füüsika probleemideks.

Kui probleemi lahendamiseks rakendatakse samaaegselt füüsika ja keemia meetodeid, võib seda pidada füüsikalise keemia valdkonda kuuluvaks. Arvestades vastastikuste seoste ja mõjutuste dialektikat, käsitleb füüsikaline keemia kui piirteadus probleeme mitmekülgselt, ning suudab seega avada materiaalse maailma keerukate nähtuste olemust. Selles suhtes on füüsikalise keemiaga analoogilises olukorras sellised kiiresti arenevad piirteadused nagu biofüüsika, biokeemia jt.

Nagu teised loodusteadused, nii areneb ka füüsikaline keemia tihedas seoses tehnika ning tööstuse arenguga. Füüsikalise keemia areng teenib nii maailmatunnetamise kui ka praktilise tootmise huve, olles paljude tehnoloogiliste protsesside teoreetiliseks aluseks.

Kogu füüsikalise keemia kursuse võib jagada järgmisteks peatükkideks:

- 1) üldine ja keemiline termodünaamika;
- 2) õpetus lahustest;
- 3) elektrokeemia;
- 4) keemiline kineetika ja katalüüs.

Peale nimetatud nelja peatüki eraldatakse füüsikalise keemia kursuses sageli eri peatükkidena veel õpetust agregaatolekutest ning pindnähtustest. Kuna õpetust agregaatolekutest käsitletakse füüsikas ning pindnähtuste ja adsorptsiooni probleeme kolloidkeemias, siis käesolevas füüsikalise keemia kursuses puudutatakse neid vastavalt vajadusele teistes peatükkides.

I p e a t ü k k .



TERMODÜNAAMIKA ALUSED.

Käesolevas peatükis vaatleme kõigepealt üldise termodünaamika põhimõisteid ja -seadusi ning alles siis nende rakendusi keemilistes protsessides.

Termodünaamika jälgib mitmesuguseid protsesse energia seisukohalt. Ta uurib materjali liikumise soojusliku vormi seaduspärasusi ja käsitleb nähtusi, mis on tingitud väga suure hulga pidevalt liikuvate osakeste (molekulide) ühisest toimest. Seejuures vaatleb ta protsesse ainult nende kulgemise suuna, liikumapanevate jõudude ja resultaaside seisukohalt, tungimata kineetika ja mehhanismi probleemidesse.

Termodünaamika on fenomenoloogiline teadus. Kõik järeldused tulenevad deduktiivselt lihtsatest kogemuslikult püstitatud põhiseadustest. See asjaolu annab termodünaamikale eeliseid, kuid samal ajal piirab tema tulemuste rakendatavust.

Termodünaamika tekkis õpetusena soojuslikest protsessidest ja nendest saadud tööst. Esimesed uurimused olid pühendatud soojusmasinate töötamise teoreetiliste aluste loomisele (S.Carnot 1824). Peale termodünaamika põhiseadus-

te avastamise on selle arengus eriline koht J.W.Gibbsi töodel (1873-78), kes lõi termodünaamiliste potentsiaalide meetodi, püstitas termodünaamilise tasakaalu üldised tingimused ja andis keemilise termodünaamika teoreetilised alused.

Termodünaamika uurimisobjektiks on termodünaamiline süsteem, milleks võib olla igasugune makroskoopiline ruumi osa, mis on ümbritsevast maailmast kas füüsikaliselt või mõtteliselt eraldatud. Süsteemi oleku all mõistetakse selle füüsikaliste ja keemiliste omaduste kogu. Olekut määravad vahetult mõõdetavaid suurusi nimetatakse o l e k u - p a r a m e e t r i t e k s. Sõltumatute olekuparameetritena, mis määravad üheselt kõik süsteemi makroskoopilised omadused, mõistetakse tavaliselt temperatuuri (T), rõhku (p) ja komponentide (üksteisest sõltumatute keemiliste ühendite) moolide arvu (n_i).

Süsteemi olekuparameetrite funktsionaalne sõltuvus on olekuvõrrand ja see ei tulene termodünaamika põhiseadustest. Seni tuntakse vaid suhteliselt lihtsa ehitusega süsteemide (gaaside) olekuvõrrandeid.

Suurusi, mis samuti kirjeldavad üheselt süsteemi olekut, kuid pole vahetult mõõdetavad, nimetatakse o l e k u - f u n k t s i o o n i d e k s (siseenergia jt.). Olekufunktsiooni väärtus ei sõltu oleku saavutamise viisist. Kui süsteem protsessi lõppedes jõudis tagasi esialgsesse olekusse, omandavad ka olekufunktsioonid esialgse väärtuse. Matemaatiliselt tähendab see, et olekufunktsiooni lõpmata väike

muutus on täisdiferentsiaal, millise tunnuse järgi oleku-
funktsioone tõestataksegi.

③ Igat süsteemis toimuvat protsessi, mis toob kaasa kas
või ühe olekuparameetri muutuse, nimetatakse t e r m o -
d ü n a a m i l l i s e k s p r o t s e s s i k s. Protses-
si, mille lõpul süsteem jõuab tagasi esialgsesse olekusse,
nimetatakse r i n g p r o t s e s s i k s e. t s ü k -
l i k s. Termodünaamilised protsessid jagatakse p ö ö r -
d u v a t e k s j a m i t t e p ö ö r d u v a t e k s.
Pöörduvateks nimetame protsesse, kus oleku lõpmata aegla-
sel muutmisel süsteem läbib otseses- ja pöördprotsessis täp-
selt samad vahestaadiumid ning on igal ajamomendil tasakaa-
luolekus. Pöörduva protsessi teostamisel vastassuunas saame
süsteemi viia algolekusse, ilma et väliskeskkonnas toimuks
mingeid muutusi, kuna pöördaval protsessil saadud maksimaalne
töö on võrdne minimaalse kulutatud tööga. Pöörduv prot-
sess pole reaalne, kuna see kulgeb lõpmata aeglaselt, kuid
on vajalik termodünaamikas ideaalse olukorrana, mille seadu-
sed on tunduvalt lihtsamad mittepöörduvate protsesside sea-
dustest.

① T a s a k a a l u o l e k u k s nimetatakse süsteemi
olekut, mis ei muutu ajas ja mille püsivus pole tingitud
mingitest välistest protsessidest. Tasakaaluolek püsib kons-
tantsete välistingimuste puhul, nende muutumisel see muutub
samuti. Kui süsteemi olekuparameetrite ajaline konstantsus
on tingitud väliskeskkonnas toimuvatest protsessidest, on
süsteem s t a t s i o n a a r s e s olekus.

Süsteemi ja seda ümbritseva keskkonna vastastikuse toime iseloomu järgi, mis seisneb energia- või ainevahetuses, jaotatakse süsteeme isoleerituteks, suletuteks ja avatuteks. I s o l e e r i t u d s ü s t e e m i l puudub keskkonnaga nii energia- kui ka ainevahetus. Suletud süsteemil on keskkonnaga ainult energiavahetus, avatud süsteemil nii energia- kui ka ainevahetus. Avatud süsteemi näiteks on elav organism.

Süsteemi eri punktides (makroskoopilises mõttes) võib esineda omaduste erinevus. Kui omadused üleminekul ühest süsteemi punktist teise muutuvad pidevalt, siis nimetatakse süsteemi h o m o g e e n s e k s. Kui üleminekul ühest süsteemi osast teise omaduste muutumise pidevus katkeb, nimetame süsteemi h e t e r o g e e n s e k s. Heterogeense süsteemi osi, mille piires koostis ja omadused on igas punktis samad või muutuvad pidevalt üleminekul punktist punkti, nimetame f a a s i d e k s. Faas on süsteemi osa, mis on teistest osadest eraldatud lahutuspinnaga ja erineb nendest termodünaamiliste omaduste poolest. Näiteks süsteem "tahke sool - soola vesilahus - küllastatud veeaur" on kolmefaasiline. Faaside eralduspindadel soolalahus ja lahus-aur muutuvad koostis ja omadused hüppeliselt.

②

1. Termodünaamika esimene seadus.

Termodünaamika I seadus on üldise energia jäävuse ja muunduvuse seaduse kvantitatiivse külje väljenduseks. See

on avastatud ja arendatud H.Helmholtzi, J.P.Joule ja R. Mayeri poolt (1840-1850). Termodünaamika I seaduse võib sõnastada järgmiselt:

isoleeritud süsteemi koguenergia on konstantne ega saa muutuda süsteemis toimuvate protsesside tulemusena.

Termodünaamika I seadus postuleerib esimest liiki perpetuum mobile võimatuse, s.o. sellise jõumasina võimatuse, mis teeb tööd, kuid ei kuluta energiat.

Süsteemi energia on tema oleku üheseks funktsiooniks. Isoleeritud süsteemis kulgevad protsessid ei saa muuta süsteemi energia koguhulka, energia muundumine ühest liigist teise on võimalik ainult rangelt ekvivalentsetes vahetades. Mitteisoleeritud süsteemi energia muutub süsteemi ja ümbritseva keskkonna omavahelise toime tõttu, mis avaldub kahe energia ülekandevormina - soojusena ja tööna. Süsteemi ja ümbriku kontakti korral esineb osakeste soojusliikumise energia ülekande - soojusvahetus. Väliskeskkonna jõudude mõju süsteemile avaldub süsteemi oleku muutumisena ja energia ülekandmisena töö kujul.

Oletame, et süsteem saab väljastpoolt soojushulga Q ja teostab saadud soojuse arvel töö A . Kui süsteem on protsessi lõppedes samas olekus, milles see oli enne protsessi (ringprotsess), siis kulutati kogu saadud soojus tööks: $Q = A$. Termodünaamikas mõõdetakse soojust ja tööd sageli ka samades ühikutes, näiteks kalorites.

Kui süsteem teostas mitteringprotsessi, siis osa saa-

dud soojusest kulus süsteemi oleku muutmiseks, süsteemi siseenergia (U) muutmiseks:

$$Q = \Delta U + A$$

$$\text{või } \oint Q = dU + \oint A. \quad (I,1)$$

Võrrandid (I,1) ongi termodünaamika I seaduse matemaatiliseks väljenduseks.

Siseenergia on süsteemi üldine sisemine energiatagavara, mille moodustavad molekulide, aatomite, tuumade ja elektronide energia kõik liigid. U on olekufunktsioon. Soojus ja töö on energia ülekande viisid, mis iseloomustavad protsesse ja ühtlasi sõltuvad nende kulgemise teest. Q ja A ei ole olekufunktsioonid. Nende lõpmata väikesed muutused ei ole täisdiferentsiaalid (tähistame \oint). See on soojuse ja töö ühine omadus. Nende vahel on aga ka olulisi erinevusi. Soojus on aine osakeste korrastamata (mikrofüüsikaline) liikumine, mis võib täielikult muutuda ainult siseenergiaks. Töö on aine osakeste korrastatud (makrofüüsikaline) liikumine, mis võib muutuda energia igaks liigiks. Töö vormid võivad olla mitmesugused, kuid alati saab neid avaldada liikumapaneva jõu ja koordinaadi (tee) korrutisena ning ümber arvutada mehhaaniliseks raskuse tõstmiseks.

Süsteemi tööd välisrõhu vastu ruumala suurenemisel nimetatakse paisumistööks, mis pöörduva protsessi korral avaldub seostes

$$\oint A = p dV,$$

$$A = \int_1^2 p dV. \quad (I,2)$$

Süsteemi poolt teostatud tööd ning süsteemile antud

soojust loetakse leppeliselt positiivseteks, välisrõhu tööd süsteemi kallal (kokkusurumistööd) ning süsteemilt võetud soojust aga negatiivseteks.

Üldjuhul koosneb töö kahest osast:

$$\delta A = p dV + \delta A', \quad (I,3)$$

kus $p dV$ on paisumistöö, A' - kasulik töö (elektriliste, magnetiliste jt. jõududega seotud töö).

Võrranditest (I,1) ja (I,3) saame

$$\delta Q = dU + p dV + \delta A'. \quad (I,4)$$

Kui süsteem on allutatud ainult välise rõhu toimele, siis $\delta A' = 0$ ja

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (I,5)$$

Kui vaadeldav protsess kulgeb isokooriliselt ($V = \text{konstant}$), siis

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U \quad \text{ja} \quad A = 0. \quad (I,6)$$

Isobaarilise protsessi ($p = \text{konstant}$) puhul võime võrrandile (I,5) anda kuju

$$\delta Q_p = d(U + pV), \quad (I,7)$$

millest nähtub, et δQ_p on funktsiooni $U + pV$ täisdiferentsiaaliks. Seda funktsiooni nimetatakse *e n t a l p i a k s* (H):

$$H = U + pV. \quad (I,8)$$

H on süsteemi olekuga seotud üldine energia, liige pV väljendab väliskeskkonna potentsiaalset energiat, mis on seotud süsteemi asetsemisega selles keskkonnas. Isobaarilise protsessi soojusefekt $Q_p = \Delta H$ ja paisumistöö $A = p(V_2 - V_1)$.

Adiabaatilisel protsessil ei toimu soojusvahetust süs-

teemi ja keskkonna vahel ($Q = 0$). Võrrandist (I,5) järeldub sel juhul:

$$\int \delta A = -dU \quad \text{ja} \quad A = -\Delta U, \quad (I,9)$$

s.o. kogu töö teostatakse siseenergia arvel.

Isotermilise protsessi puhul ($pV = \text{konstant}$) saame paisumistöö avaldise lõplikul kujul ja lihtsalt anda ainult ideaalsete gaaside puhul:

$$A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (I,10)$$

$$Q = A; \quad \Delta U = 0.$$

(2) Soojusmahtuvused.

Süsteemi soojusmahtuvuseks nimetatakse temale antud soojushulga suhet selle poolt esilekutsutud temperatuuri tõususse, kusjuures välistatakse keemiliste reaktsioonide ja faasiliste üleminekute võimalus. Kuna soojusmahtuvus on temperatuuri funktsiooniks, siis tehakse vahet tõelise ja keskmise soojusmahtuvuse vahel:

$$C_{\text{tõel.}} = \frac{\int \delta Q}{dT}; \quad C_{\text{keskm.}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (I,11)$$

Kuna δQ on täisdiferentsiaaliks ainult isokoorilise ja isobaarilise protsessi korral, siis kasutatakse termodünaamikas eelistatult isokoorilise (C_V) ja isobaarilise (C_P) soojusmahtuvuste mõisteid:

$$C_V = \frac{\int \delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad C_P = \frac{\int \delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (I,12)$$

Ideaalse gaasi siseenergia mingil temperatuuril on võrdne molekulide kineetiliste energiatega ja siseenergia absoluutsel nulltemperatuuril (U_0) summaga

$$U = \frac{3}{2} RT + U_0, \quad (I,13)$$

millest järeldub, et selle isokooriline moolsoojus avaldub valemis

$$C_v = \frac{3}{2} R. \quad (I,14)$$

Entalpia avaldisele saame ideaalse gaasi puhul anda kuju $H = U + RT$, millest isobaariline soojusmahtuvus avaldub

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + R = C_v + R, \quad (I,15)$$

kuna ideaalse gaasi siseenergia on ainult temperatuuri funktsiooniks, s.o. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$.

Nüüd võime anda uue kuju ka adiabaatilise protsessi avaldisele (I,9):

$$A = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2). \quad (I,16)$$

2 3. Keemilise reaktsiooni soojusefekt.

Igasugusele keemilisele reaktsioonile kaasneb kas soojuse eraldumine või neeldumine. Keemilised reaktsioonid kulgevad praktiliselt alati kas püsival rõhul või püsival ruumalal. Nendes tingimustes avaldub protsessi soojusefekt olekufunktsiooni muutuse kaudu (I,6). Selle tõsiasja avastas katseliselt H.Hess 1836.a. veel enne termodünaamika I seaduse üldist formuleerimist. Vastav seaduspärasus kannab Hessi seaduse nime.

Keemilise reaktsiooni soojusefekt ei sõltu reaktsiooni kulgemise teest, vaid ainult reaktsiooni alg- ja lõpp-produktidest.

Reaktsioonide soojusefektidega tegelevat teadust nimetatakse termokeemiaks. Hessi seadus on termokeemia põhiseadus. Termokeemilistes arvutustes kasutatakse sageli soojusefektide märkimiseks vastupidiseid märke kui termodünaamikas:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_v &= -Q_v = -\Delta U, \\ \bar{Q}_p &= -Q_p = -\Delta H, \end{aligned} \quad (\text{I}, 17)$$

kus kaetud tähised on termokeemilised. Reaktsioone, mille puhul eraldub soojust, nimetatakse eksotermilisteks ($\bar{Q} > 0$) ja reaktsioone, mis kulgevad soojuse neeldumisega, endotermilisteks ($\bar{Q} < 0$).

Soojusefektide Q_p ja Q_v erinevus ilmneb praktiliselt ainult siis, kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained. Sel juhul

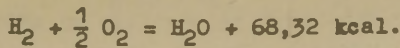
$$Q_p = Q_v + p(V_2 - V_1), \quad (\text{I}, 18)$$

kus V_1 ja V_2 on vastavalt reaktsiooni gaasiliste lähteainete ja produktide ruumalad. Ideaalse gaasi olekuvõrrandi kehtimisel

$$p(V_2 - V_1) = \Delta n RT, \quad (\text{I}, 19)$$

kus Δn on gaasiliste ainete moolide arvu muutus reaktsioonis.

Reaktsiooni soojusefekt arvutatakse tavaliselt reageeriva aine ühe mooli kohta kilokalorites. Termokeemilistes võrrandites lisatakse keemilise reaktsiooni võrrandile soojusefekt



Hessi seaduse alusel on võimalik arvutada reaktsioonide soojusefekte, mis praktiliselt on raskesti määratavad või isegi määramatud. Reaktsioonide soojusefektide arvutamisel kasutatakse termodünaamilistes tabelites toodud ainete tekke- või põlemissoojuste väärtusi. Tekkesoojuseks nimetatakse aine tekkimisel lihtainetest eralduvat või neis neelduvat soojushulka, kui vastav reaktsioon on läbi viidud standardtingimustes (rõhk 1 at, temperatuur 25°C). Põlemissoojuseks nimetatakse orgaanilise aine täielikul põlemisel standardtingimustes eralduvat soojushulka. Reaktsiooni soojusefekti arvutamiseks tuleb produktide tekkesoojuste summast lahutada lähteainete tekkesoojuste summa ehk lähteainete põlemissoojuste summast lahutada produktide põlemissoojuste summa. Seejuures tuleb arvestada stöhhiomeetrilisi koefitsiente reaktsiooni võrrandis:

$$Q = \sum n_2 Q_{\text{tekke}} - \sum n_1 Q_{\text{tekke}}, \quad (1,20)$$

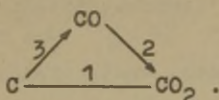
$$Q = \sum n_1 Q_{\text{põlemis}} - \sum n_2 Q_{\text{põlemis}},$$

kus n_1 ja n_2 tähistavad vastavalt lähteainete ja produktide moolide arvu.

Vaatleme näiteks CO tekkereaktsiooni soojuse arvutamist. Nimetatud reaktsiooni soojusefekti ei saa otseselt (kalorimeetriliselt) määrata. Termodünaamilistest standardtabelitest leiame järgmiste reaktsioonide soojusefektide (ΔH) väärtused:

- 1) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 - 94,03 \text{ kcal,}$
- 2) $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2 - 67,64 \text{ kcal.}$

Skemaatiliselt võime neid reaktsioone kujutada järgiselt:



Nüüd saame arvutada reaktsiooni 3 soojusefekti:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -94,03 - (-67,64) = -26,39 \text{ kcal } (\bar{Q}_p = 26,39).$$

Teades reaktsioonide soojusefekte, saame koostada protsesside energiabilansse. Kui reaktsioon toimub lahuses, tuleb arvesse võtta ka lahustumisprotsessi soojusefekt.

Ainete lahustumine võib olla eksotermiline või endotermiline protsess. Soojusefekti väärtus sõltub lahusti ja lahustatud aine iseloomust, samuti nende hulkade suhtest. Termokeemilistes tabelites antakse lahustumissoojuste väärtused lõpmatul lahjendusel, s.t. lahusti hulk valitakse nii suur, et edasine lahuse lahjendamine enam soojusefekti ei anna. Praktiliselt rahuldab seda tingimust juba lahustatud aine ja lahusti moolide arvu suhe 1:200 kuni 1:300.

Lahustumissoojus (\bar{Q}) koosneb kahest komponendist: lahustunud aine agregaatoleku muutumise efektist (\bar{Q}_1) ja solvatatsioonisoojusest (\bar{Q}_2). Tahkete ainete puhul on $\bar{Q}_1 < 0$ (kristallvõre sulamissoojus), gaaside puhul $\bar{Q}_1 > 0$ (kondensatsioonisoojus). Solvatatsioon on eksotermiline protsess.

4. Reaktsiooni soojusefekti sõltuvus temperatuurist.

Keemilise reaktsiooni soojusefekti sõltuvust temperatuurist väljendab G.R.Kirchhoffi poolt 1858.a. tuletatud seadus.

Reaktsiooni soojusefekti temperatuurikoefitsient on võrdne süsteemi soojusmahtuvuse muutusega reaktsiooni vältel.

Reaktsiooni $A \rightarrow B$ puhul saame (I,6) alusel kirjutada $Q_v = U_B - U_A$. Diferentseerides saadud avaldise temperatuuri järgi ning arvestades (I,12), saame

$$\frac{\partial Q_v}{\partial T} = \left(\frac{\partial U_B}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_A}{\partial T}\right)_v = C_{v,B} - C_{v,A} = \Delta C_v, \quad (\text{I,21})$$

mis ongi Kirchhoffi seaduse matemaatiliseks väljenduseks.

Reaktsiooni soojusefekt temperatuuril T_1 avaldub integraalina:

$$Q_1 = Q_0 + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_v dT. \quad (\text{I,22})$$

ΔC leidmisel tuleb arvestada stöhhiomeetrilisi koefitsiente ja üldjuhul ka soojusmahtuvuste muutumist seoses temperatuuriga, mis on mõõdukatel ja kõrgetel temperatuuridel küllalt hästi edasi antav empiiriliste astmeridadega

$$C = a + bT + cT^2$$

või

$$C = a + bT + c' T^{-2}, \quad (\text{I,23})$$

kus a , b , c ja c' on konstandid.

Kasutades esimest antud astmeridadest, saame ΔC ja Q_1 jaoks avaldised

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

$$Q_1 = Q_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3. \quad (I, 24)$$

5. Termodünaamika teine seadus.

Termodünaamika esimene seadus ei näita, millises suunas ja millistel tingimustel toimub energia üleminek. Mikrofüüsikalise, osakeste liikumist mittekorrastava energia ülekande vormina ei saa soojus täielikult muunduda tööks, makrofüüsikaliseks osakeste liikumist korrastavaks energia ülekande vormiks. Katse näitab, et soojuse muundumine tööks on paratamatult seotud kompensatsiooniga, kuid vastupidi: töö on piiramatult muundatav soojuseks. Kompensatsiooninõue tähendab, et soojuse tööks muutmisel on ringprotsessis hädavajalik kolmanda keha - jahutaja - olemasolu, millele töötav keha annab pidevalt üle osa soojendajalt saadud soojusest. Jahutaja puudumisel muutub töötava keha termodünaamiline olek protsessis ja ringprotsess on võimatu.

Ülalkäsitletud kompensatsiooninõue moodustabki termodünaamika teise seaduse sisu. Seadusel on mitmesuguseid formuleeringuid. R.Clausius sõnastas termodünaamika II seaduse 1850.a. järgmiselt:

soojus ei või isevooluliselt üle minna külmemalt kehalt soojemale.

W.Thomson-Kelvin andis seadusele 1951.a. järgmise sõnastuse:

pole võimalik perioodiliselt töötav masin, mille tege-

vuse ainsaks resultaadiks oleks töö saamine soojenda-
jalt võetud soojusest (II liiki perpetuum mobile on
võimatu).

Termodünaamika teisest seadusest järeldub isevoolulis-
te protsesside ühesuunalisus. I s e v o o l u l i s -
t e k s nimetatakse protsesse, mis kulgevad nii, et pole
vaja kulutada välist tööd. Vastupidi, sellistest protsessi-
dest just saame tööd.

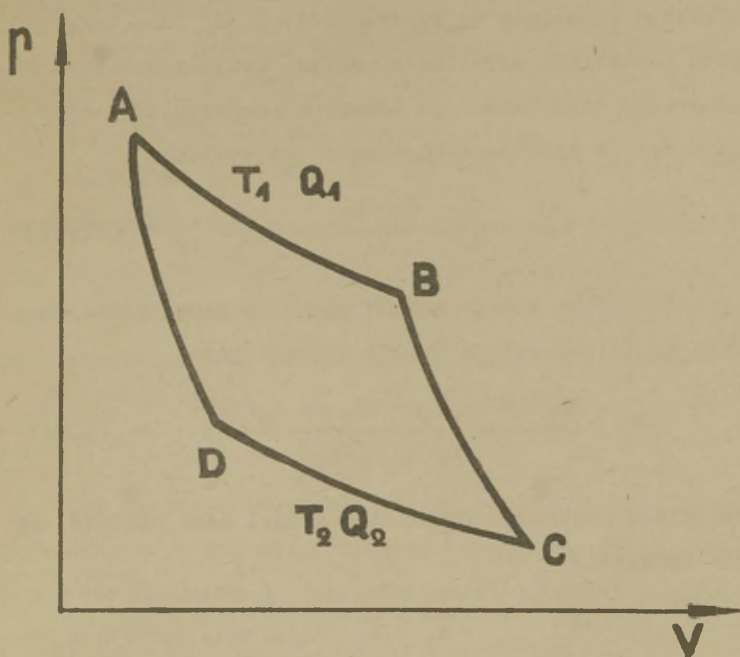
Igasugust energiat saame vaadelda kahe suuruse - in-
tensiivsuse ja ekstensiivsuse faktorite korrutisena. Inten-
siivsuse faktorid väljendavad energia potentsiaali, nivood
(rõhk, temperatuur, pinge jt.) ja ei sõltu süsteemi suuru-
sest. Ekstensiivsuse faktorid sõltuvad aine hulgast (mass,
ruumala, siseenergia jt.). Isevoolulised ehk spontaansed
protsessid vähendavad alati süsteemi potentsiaalset võimet
teha tööd, vähendavad energia intensiivsuse faktorite väärt-
tust. Näiteks on soojusjuhtivuse protsess suunatud kõrgema
temperatuuriga kehalt madalama temperatuuriga kehale. Süs-
teemi külmemale keha soojus ei saa seega olla töö allikaks.

Kõige üldisem termodünaamika teise seaduse määratlus
antakse ühese olekufunktsiooni - entroopia - kaudu.

6. Carnot' ringprotsess.

Termodünaamika teine seadus tuletati esmakordselt soo-
jusmasinate töötamise teoreetiliste aluste analüüsist.
S.Carnot vaatles soojusmasina töötsükli ideaalse vastena
erilist ringprotsessi, mis koosneb vaheldumisi üksteisele

järgnevatest kahest isotermilisest ja kahest adiabaatilisest protsessist (vt. joon. 1). Ringprotsessi vältel ei välju süsteem tasakaaluolekust, s.t. kõik protsessid on pöörduvad.



Joonis 1. Carnot' ringprotsess.

Pöörduva Carnot' tsükli neli osa oleksid järgmised:

- 1) süsteem, saanud soojushulga Q_1 , paisub isotermiliselt temperatuuril T_1 ;
- 2) süsteem paisub adiabaatiliselt ja jahtub temperatuurini T_2 ;

- 3) süsteem surutakse isotermiliselt kokku temperatuuril T_2 , eraldub soojus Q_2 ;
- 4) süsteem surutakse adiabaatilisel kokku algolekusse ja ta soojeneb temperatuurini T_2 .

Tsükli adiabaatilistel osaprotsessidel (2 ja 4) saadud ja kulutatud tööhulgad on võrdsed (vt. I,16) ning langevad seetõttu tsükli töö arvestusest välja. Soojusmasinana töötav keha teeb tööd saadud ja äraantud soojushulkade vahe $Q_1 - Q_2$ arvel ja protsessi kasutegur η avaldub:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (I,25)$$

Kui töötavaks kehaks valida ideaalne gaas, saame töö avaldada (I,10) alusel ja (I,25) esitada kujul

$$\eta = \frac{RT_1 \ln V_B/V_A - RT_2 \ln V_C/V_D}{RT_1 \ln V_B/V_A}. \quad (I,26)$$

Adiabaatilise protsessi võrrandite alusel saab näidata, et Carnot' tsükliks

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

ning võrrandist (I,26) saame:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (I,27)$$

Seoses Carnot' ringprotsessiga tõestatakse järgmised teoreemid.

1) Carnot' ringprotsessi kasutegur ei sõltu töötava keha ainest, vaid ainult soojendaja ja jahutaja tempera-

tuuridest (Carnot'-Clausiusse teoreem).

2) Samade temperatuuride vahemikus töötavatest soojusmasinatest omab Carnot' tsükli järgi töötav masin suurimat kasutegurit (Carnot' teoreem). Pöörduvalt töötava soojusmasina kasutegur on alati suurem mittepöörduvalt töötava masina kasutegurist.

Viimast teoreemi võib matemaatiliselt väljendada avaldisega

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (I, 28)$$

mis on termodünaamika teise seaduse üheks võrrandiks.

Võrrandite (I, 25, I, 27 ja I, 28) alusel on lihtne põhjendada absoluutset ehk termodünaamilist temperatuuriskaalat. Nimelt selgub, et kui $T_2 = 0$, siis $\eta = 1$.

7. Entroopia.

Kui masin on töötsükli vältel kokkupuutes paljude väliskeskkonna kehadega, millistega temperatuuril T_1 vahetakse soojushulgad Q_i , siis saame selle tsükli jaoks võrrandile (I, 28) anda kuju

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_1} \leq 0. \quad (I, 29)$$

Igasuguse ringprotsessi võime jaotada väga paljudeks Carnot' tsükliteks, kus töötav keha igas lõpmata väikeses isotermilises tsükli osas vahetab väliskeskkonnaga soojushulgad dQ temperatuuril T . Võrrandi (I, 29) saame nüüd asendada integraalavaldisega

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (I,30)$$

Võrrandist (I,30) järeldub, et avaldisel $\frac{dQ}{T}$ on pöörduva protsessi korral täisdiferentsiaali tähendus ning temale vastav funktsioon peab olema süsteemi olekufunktsiooniks. Seda olekufunktsiooni nimetatakse e n t r o o - p i a k s (S) ja pöörduva protsessi puhul avaldub ta järgmiselt:

$$\frac{dQ}{T} = dS; \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S. \quad (I,31)$$

Entroopia oleme nüüd defineerinud pöörduva protsessi kaudu. Kuna meil aga on tegemist olekufunktsiooniga, siis ei saa selle väärtus sõltuda protsessi teest. Võrrandi (I,30) alusel saame mittepöörduva protsessi jaoks

$$\frac{dQ_{m.p.}}{T} < \frac{dQ_p}{T} = dS, \quad (I,32)$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{dQ_{m.p.}}{T} .$$

Seega on igal süsteemil olemas ühene olekufunktsioon S, mille muutus dS on võrdne suhtega $\frac{dQ}{T}$, kui protsess on pöörduv, või suurem suhtest $\frac{dQ}{T}$, kui protsess on mittepöörduv. Suurus $\frac{dQ}{T}$ on täisdiferentsiaal ainult pöörduva protsessi korral.

Isol. eritud süsteemis, kus kõik süsteemi olekut muutvad protsessid on adiabaatilised ($dQ = 0$), on entroopia muutus võrrandite (I,31) ja (I,32) alusel määratud seostega

$$dS \geq 0; \quad \Delta S \geq 0. \quad (I,33)$$

Seega isoleeritud süsteemi entroopia ei saa väheneda. Kui süsteem on tasakaaluolekus ja selles on võimalikud ainult pöörduvad protsessid, jääb entroopia konstantseks. Mittepöörduvad protsessid kulgevad alati suunas, kus süsteemi entroopia kasvab. Isoleeritud süsteemis on keelatud protsessid, mis vähendaksid süsteemi entroopiat. See nn. entroopia kasvu seadus on isevooluliste protsesside suuna kriteeriumiks. Mitteisoleeritud süsteemides on entroopia vähenemine võimalik.

Entroopia muutumise seaduspärasused isoleeritud süsteemis väljendavad reaalsete makroskoopiliste protsesside pöördumatust ja ühesuunalisust. Mittepöörduval protsessil osa süsteemi energiast, mida näiliselt võiks muuta tööks, tegelikult tööks ei muutu ja eraldub soojusena. Entroopia muutus mõõdabki süsteemi energia "töötamisvõime" langust protsessi pöördumatuse tõttu. Arvutustes opereeritakse sageli entroopia muutusega ΔS , mida saame leida mis tahes protsessis süsteemi alg- ja lõppolekute entroopiate vahest, kasutades selleks pöörduva protsessi entroopia muutuse võrrandeid. ΔS arvutamisel lähtutakse termodünaamika esimese ja teise seaduse ühendatud võrrandist (I,35). Kehade absoluutse entroopia arvutamisel on aluseks M. Plancki postulaat (vt. tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist).

8. Termodünaamika teise seaduse statistiline iseloom.

Teatud siseenergia väärtusega iseloomustatud süsteemi

olek võib realiseeruda mitmesuguse energia jaotuse juures üksikute molekulide vahel, s.t. süsteemi makro-olekule vastab suur arv mikro-olekuid. Mikro-olekute arvu, mille kaudu võib teostuda antud makro-olek, nimetatakse **t e r m o - a ü n a a m i l l i s e k s t õ e n ä o s u s e k s W**.

Seose termodünaamilise tõenäosuse ja entroopia vahel esitab võrrand

$$S = k \ln W, \quad (I,34)$$

kus k on Boltzmanni konstant. Seega võib süsteemi entroopiat pidada antud oleku termodünaamilise tõenäosuse mõõduks. Entroopia iseloomustab süsteemi mittekorrastatuse astet.

Entroopia funktsioon on tähtsal kohal informatsiooni-teoorias. Entroopiat võib vaadelda informatsiooni puudumise mõõduna, informatsioon on seega sisuliselt negatiivne entroopia.

Termodünaamika teise seaduse statistiline iseloom avaldub selles, et ta peegeldab vaid protsessi kõige tõenäolisemat kulgemist. Küllalt suurest arvust osakestest koosnevates isoleeritud süsteemides on protsessid entroopia kahanemisega väga väikese tõenäosusega. Mikrosüsteemide korral võib protsessi tegelik suund olla täiesti erinev sellest suunast, mida lubavad termodünaamika teise seaduse vanad (mittestatistilised) formuleeringud. Seega kaotab fenomenoloogiliselt tuletatud termodünaamika teine seadus statistilises tõlgenduses oma absoluutse tähenduse ja muutub tõenäosuse seaduseks.

Termodünaamika teise seaduse kehtivus pole piiratud

mitte ainult "altpoolt" (mikrosüsteemid), vaid ka "ülalt-poolt" (universum). R.Clausiuuse poolt absolutiseeriti termodünaamika teist seadust ning entroopia kasvu printsiipi, mis viis välja "soojusliku surma teooriani". Ta vaatles universumit isoleeritud süsteemina, milles mittepöörduvate protsesside kulgemise tõttu entroopia pidevalt kasvab ja selle tõttu vähenevad võimalused töö saamiseks energia ülekande protsessis. Mittepöörduvate protsesside ühesuunalisuse tulemusena peaks universum lõpuks saavutama absoluutse termilise tasakaalu ("soojusliku surma") oleku. Kui kogu universumi temperatuur ühtlustuks, siis lõpeksid kõik protsessid. See tähendab energia liikide kvalitatiivset hävimist, mis on vastuolus üldise energia jäävuse ja muunduvuse seadusega.

Soojusliku surma idealistlik teooria on saanud hävitava kriitika paljude filosoofide ja teadlaste poolt. Clausiuuse vaadete ebaõigsust on näidanud F.Engels "Looduse dialektikas" ja V.I.Lenin "Filosoofilistes vihikutes".

9. Termodünaamilised funktsioonid.

Mis tahes füüsikaliste, keemiliste, tehniliste jt. probleemide termodünaamiliseks käsitlemiseks on kaks meetodit. Ajalooliselt vanem on ringprotsesside meetod, kus nähtuse seaduspärasuse leidmiseks lastakse uuritava süsteemil teostada sobivalt valitud ringprotsess. Seejuures rakendatakse süsteemile termodünaamika esimest ja teist seadust ringprotsesside korral.

Tänapäeval on kasutusel J.W.Gibbsi rajatud termodünaamiliste potentsiaalide (iseloomulike funktsioonide) meetod, mille järgi valitakse esmalt uuritava süsteemi jaoks iseloomulik funktsioon. Selle diferentsiaalavaldistest, mis tuletatakse termodünaamika seaduste diferentsiaalvõrranditest, koostatakse konkreetse nähtuse analüüsimiseks vajalik võrrand.

Võrrandite (I,1), (I,3) ja (I,31) ühendamisel saame kirjutada termodünaamika esimese ja teise seaduse ühendatud avaldise pöörduvate protsesside puhul:

$$pdV + \delta A' = TdS - dU. \quad (I,35)$$

Juhul kui paisumistöö pdV või kasulik töö $\delta A'$ on võrdne nulliga, võtab võrrand (I,35) vastavalt lihtsama kuju.

Võrrandist (I,35) järeldub, et peavad eksisteerima termodünaamilised olekufunktsioonid, milliste kahanemine pöörduval protsessil kahe määratud parameetri konstantsuse puhul on võrdne protsessi maksimaalse kasuliku tööga. Kui valime konstantseteks T ja V , siis (I,35) võtab kuju

$$\delta A' = - (dU - TdS) = - d(U - TS).$$

Kuna $d(U - TS)$ on täisdiferentsiaal, siis $(U - TS)$ peab olema olekufunktsioon. Tähistame selle funktsiooni

$$F = U - TS \quad (I,36)$$

ja nimetame ta isotermiliseks-isokooriliseks termodünaamiliseks potentsiaaliks ($F_{T,V}$). F kujutab süsteemi siseenergia seda osa, mis on võimeline isokoorilises-isotermilises protsessis kasulikuks tööks muutuma:

$$dA' = -dF; \quad A' = -(F_2 - F_1) = -\Delta F. \quad (I,37)$$

F nimetataksegi seetõttu isokoorilise protsessi vabaks energiaks (Helmholtzi vaba energia). TS kujutab nn. seotud energiat, s.o. siseenergia osa, mis pole võimeline tööks muutuma.

Konstantse T ja p puhul saame võrrandi (I,35) alusel seose

$$dA' = -d(U + pV - TS) = -d(H - TS), \quad (I,38)$$

kus sulgudes oleva olekufunktsiooni tähistame

$$Z = U + pV - TS = H - TS. \quad (I,39)$$

$Z_{T,p}$ nimetatakse isotermiliseks-isobaariliseks termodünaamiliseks potentsiaaliks ehk lihtsalt isobaariliseks potentsiaaliks. Kasutatakse samuti Gibbsi vaba energia mõistet. Isotermilis-isobaarilise protsessi korral kehtivad seosed

$$dA' = -dZ; \quad A' = -(Z_2 - Z_1) = -\Delta Z. \quad (I,40)$$

Isoentroopiliste protsesside ($S = \text{konst.}$) puhul saame avaldada veel kaks termodünaamilist potentsiaali: $U_{S,V}$ ja $H_{S,p}$.

Kuna termodünaamiliste potentsiaalide definitsioonivõrrandites (I,36) ja (I,39) olevad suurused U, H ja S on ekstensiivsed (massist sõltuvad), siis on seda ka termodünaamilised potentsiaalid ise. Seetõttu ei ole väljend "potentsiaal" nende jaoks mitte kõige õnnestunud.

Iseloomulikuks funktsiooniks nimetatakse olekufunktsiooni, mille kaudu või mille tuletis-

te kaudu on võimalik selgelt väljendada kõiki teisi antud süsteemi iseloomustavaid termodünaamilisi suurusid. Iseloomulikeks funktsioonideks on tavaliselt termodünaamilised potentsiaalid ja entroopia.

Süsteemi termodünaamiliste omaduste iseloomustamisel ja parameetritevaheliste seoste tuletamisel võetakse aluseks iseloomulike funktsioonide diferentsiaalavaldised, mis tuletatakse võrranditest (I,35), (I,36) ja (I,39). Vaatleme seoseid lihtsa süsteemi puhul, kus esineb ainult paisumistöö ($\Delta' = 0$) ja kus kulgevad pöörduvad protsessid. Entroopia muutus avaldub sel juhul otseselt võrrandist (I,35):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (I,41)$$

Diferentseerides termodünaamiliste potentsiaalide definitsioonavaldised (I,36) ja (I,39) kõikide muutujate järgi ning asendades saadud avaldistes dU väärtuse võrrandist (I,35), saame

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV, \\ dZ &= -SdT + Vdp. \end{aligned} \quad (I,42)$$

Teiselt poolt saame mitme muutuja funktsiooni täisdiferentsiaali avaldada osatuletiste kaudu:

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV, \\ dZ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T dp. \end{aligned} \quad (I,43)$$

Võrreldes võrrandite (I,42) ja (I,43) koefitsiente, saame rea seoseid iseloomulike funktsioonide tuletiste kohta:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p; \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S; \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = V. \quad (\text{I,44})$$

Asendades entroopia võrrandites (I,36) ja (I,39) vastavate osatuletistega (I,44), saame seosed

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (\text{I,45})$$

$$Z = H + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p.$$

Võrrandeid (I,45) ja nende teisendusi (I,46), (I,47) nimetatakse Gibbs - Helmholtzi võrranditeks. Termodünaamiliste potentsiaalide muutuste korral võtavad võrrandid (I,45) kuju

$$\Delta F = \Delta U + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V, \quad (\text{I,46})$$

$$\Delta Z = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T}\right]_p.$$

Rakendades võrrandeid (I,46) keemilisele reaktsioonile, saadakse seosed reaktsiooni maksimaalse kasuliku töö ja soojusefekti vahel:

$$A'_{T,V} = Q_V + T \frac{(\partial A')_{T,V}}{\partial T}, \quad (\text{I,47})$$

$$A'_{T,p} = Q_p + T \frac{(\partial A')_{T,p}}{\partial T}.$$

10. Keemiline potentsiaal.

Senises käsitluses me eeldasime süsteemi komponentide masside konstantsust. Kui aga süsteemis toimuvad keemilised reaktsioonid, siis komponentide massid muutuvad ja tuleb arvestada süsteemi keemilise koostise muutumise mõju iseloomuliku funktsiooni üldisele muutusele. Termodünaamilised

potentsiaalid sõltuvad sel juhul komponentide moolide arvust n_1 ja nende diferentsiaalavaldistesse (I,42) tuleb sisse täiendav liige

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i, \quad (I,48)$$

$$dZ = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i,$$

kus n_j tähistab süsteemi ülejäänud komponentide moolide arvu ja k üldist komponentide arvu süsteemis.

J.W.Gibbsi poolt toodi termodünaamikasse keemilise potentsiaali mõiste. Antud komponendi **k e e m i l l i s e k s p o t e n t s i a a l i k s** (μ_i) nimetatakse süsteemi termodünaamilise potentsiaali muutust, kui selle komponendi mass süsteemis muutub ühe mooli võrra ja vastavad parameetrid ning kõigi teiste komponentide massid jäävad konstantseteks:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_j}. \quad (I,49)$$

Keemiline potentsiaal on termodünaamilise potentsiaali muutuse mõõduks antud komponendi sisalduse muutmisel süsteemis. Ta on intensiivsuse faktor ja iseloomustab keemilise energia nivood. Teda võib nimetada ka partsiaalseks molaarseks termodünaamiliseks potentsiaaliks.

Võrrandite (I,48) ja (I,49) alusel saame kirjutada avaldise

$$dZ = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (I,50)$$

See Gibbsi võrrand (I,50) on väga üldise tähendusega, sest ta ühendab endas termodünaamika esimese ja teise seaduse.

Seda tüüpi võrrandid on aluseks keemilise ja faasilise tasakaalu termodünaamika käsitlemisel. Võrranditest (I,50) ja (I,40) tuleneb keemilise reaktsiooni kasuliku töö avaldis

$$\int A' = - \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (I,51)$$

Seega määrab keemiline potentsiaal maksimaalse kasuliku töö, mida võib anda ühe mooli antud aine läbireageerimine, kui teiste komponentide massid seejuures praktiliselt ei muutu (neid on võetud suures ülehulgas).

11. Termodünaamiline tasakaal.

Süsteemi olekuparameetrite ajaline konstantsus tõelise termodünaamilise tasakaalu puhul pole tingitud süsteemi ja väliskeskkonna omavahelisest toimest. Tasakaaluolek sõltub välistingimustest ja nende muutudes tasakaal nihkub.

Püsiva tasakaalu tunnused.

1. Tasakaaluolek on paratamatu. Sellesse olekusse läheb iseveoluliste protsesside tulemusena ajajooksul iga isoleeritud süsteem ega suuda sellest väliste mõjutusteta väljuda. Tasakaaluolekust väljaviidud süsteem tuleb sellesse kui kõige tõenäolisemasse olekusse iseenesest tagasi.
2. Tasakaal on dünaamiline. Tasakaaluolekusse võib jõuda kahelt poolt, otsese või pöördprotsessi abil. Tasakaaluolekus protsessid ei katke, vaid otsene ja pöördprotsess kulgevad ühesuguste kiirustega.

3. Tasakaalul on transitiivsuse omadus: kui süsteem A on tasakaalus nii süsteemiga B kui ka süsteemiga C, siis B ja C on omavahel samuti tasakaalus.

Kuna tasakaalus olevas süsteemis on võimalikud ainult pöörduvad protsessid, ei ole süsteemilt sel juhul võimalik saada kasulikku tööd. Sellest tuleneb, et püsiva tasakaalu vajalikuks ja piisavaks tingimuseks on vastava iseloomuliku funktsiooni absoluutne ekstreemum - entroopia maksimaalne ning termodünaamiliste potentsiaalide minimaalne väärtus

$$dS = 0 \quad (\text{kui } U, V = \text{konst.}),$$

$$dF = 0 \quad (\text{kui } T, V = \text{konst.}), \quad (I, 52)$$

$$dZ = 0 \quad (\text{kui } T, p = \text{konst.}).$$

Keemiliste ja faasiliste üleminekute puhul on iseloomuliku funktsiooni muutumine tingitud ainete kontsentratsiooni muutumisest. Võrrandite (I,50) ja (I,52) alusel saame avaldada süsteemide üldise tasakaalutingimuse keemiliste ja faasiliste üleminekute korral

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0. \quad (I, 53)$$

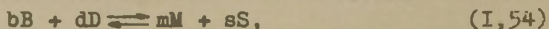
Välise mõjutuste poolt esilekutsutud tasakaalu nihkumine süsteemis on kokkuvõtlikult väljendatav Le Chatelier' printsiibiga: välise toime või teiste protsesside poolt esilekutsutud protsessid kulgevad tasakaalus olevas süsteemis selliselt, et nad vähendavad välist toimet ja viivad süsteemi olekusse, kus välistegurite mõju on nõrgem. See tasakaalu nihkumise printsiip tuleneb termodünaamika teisest seadusest.. Selle abil pole võimalik arvutada välise toime poolt esile-

kutsutud muutuste suurust, kuid muutuste suunda on võimalik fikseerida ilma täiendavate andmeteta.

12. Keemiline tasakaal.

Keemiline tasakaal on termodünaamilise tasakaalu üheks esinemisvormiks. Püsiva termodünaamilise tasakaalu tunnused ja üldised tingimused (I,53) jäävad keemilise tasakaalu korral täiel määral kehtima. Konkreetsed keemilise tasakaalu seadused väljenduvad massitoime seaduses (tasakaalukonstandis). Massitoime seaduse esitas N.N.Beketov (1865) ning seda üldistasid C.M.Guldberg ja P.Waage (1867).

Vaatleme üldkujulist reaktsiooni



kus B,D,M,S tähistavad reaktsioonist osavõtvaid aineid ning b,d,m,s vastavaid stöhhiomeetrilisi koefitsiente.

Kuna moolide arvu muutus dn_i on võrdeline reaktsiooni võrrandi stöhhiomeetrilise koefitsiendiga, saame tasakaalutingimuse (I,53) üldkujulise reaktsiooni (I,54) jaoks

$$m\mu_M + s\mu_S - b\mu_B - d\mu_D = 0.$$

Eeldusel, et reaktsioon toimub gaasifaasis ja reageerivad ained käituvad ideaalsete gaasidena, saab nende keemiliste potentsiaalide väärtused avaldada võrrandiga

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (I,55)$$

kus p_i tähistab komponendi partsiaalrõhku ja μ_i° standardset keemilist potentsiaali (partsiaalrõhust mittesõltuvat keemilise potentsiaali osa).

Lähtudes võrrandist (I,55), saame üldise tasakaalutingimuse reaktsiooni (I,54) jaoks väljendada kujul

$$\sum \mu_i dn_i = (m\mu_M^0 + s\mu_S^0 - b\mu_B^0 - d\mu_D^0) + RT(m \ln p_M + s \ln p_S - b \ln p_B - d \ln p_D) = 0,$$

mille teisendamisel jõuame massitoime seaduse kaudu defineeritud tasakaalukonstandi avaldiseni (I,56)

$$\ln \frac{p_M^m p_S^s}{p_B^b p_D^d} = \frac{1}{RT} (m\mu_M^0 + s\mu_S^0 - b\mu_B^0 - d\mu_D^0) = \ln K_p,$$

$$K_p = \frac{p_M^m p_S^s}{p_B^b p_D^d}. \quad (I,56)$$

Kuna gaasi partsiaalarõhk on proportsionaalne kontsentratsiooniga, siis saame (I,56) analoogilise avaldise esitada ka reageerivate ainete kontsentratsioonide ning aktiivsuste (vt. ptk. II) kaudu.

13. Reaktsiooni isotermi võrrand.

Kui vaadeldav reaktsioon pole tasakaalus, saame, lähtudes samadest eeldustest nagu (I,56) tuletamisel, avaldise

$$\Delta Z = RT \ln \frac{p_M^m p_S^s}{p_B^b p_D^d} - RT \ln K_p, \quad (I,57)$$

kusjuures $p_i^i \neq p_i$, s.o. p_i^i ei ole komponendi partsiaalarõhk tasakaalu puhul. Kui valime sellised standardtingimused, et $p_i^i = 0$, saame avaldada reaktsiooni standardse isobaarilise potentsiaali muutuse

$$\Delta Z^0 = - RT \ln K_p. \quad (I,58)$$

Võrrandeid (I,57) ja (I,58) nimetatakse reaktsiooni isoter-
mi võrranditeks ja need tuletas J.H. van't Hoff 1886.a.

ΔZ väärtus määrab reaktsiooni kulgemise suuna ja mõõ-
dab keemilist afiinsust, mis väljendab ainete reageerimis-
võimet (reaktsiooni "liikumapanevat jõudu"). Tasakaaluole-
kus saab afiinsus võrdseks nulliga.

Füüsikalise keemia arengus oli tähtis M.Berthelot' printsii-
p, mille järgi protsessid kulgevad ilma välise ener-
gia kuluta suunas, kus eraldub maksimaalselt soojust. Keemi-
lise afiinsuse mõõduks on Berthelot' printsii-
bi järgi reakt-
siooni soojusefekt. Printsii-
p ei suuda aga seletada endoter-
miliste reaktsioonide spontaan-
set kulgemist.

Kaasaegne afiinsuse teooria on loodud J.W.Gibbsi,
H.Helmholtzi ja J.H. van't Hoffi poolt. Keemilise afiinsuse
mõõduks on siin süsteemi termodünaamilise potentsiaali muu-
tus reaktsioonil (reaktsiooni maksimaalne kasulik töö). See-
ga sõltub reaktsiooni isevoolulise kulgemise võimalikkus
mitte ainult soojusefektist, vaid ka entroopia muutumisest.
Entroopiafaktori ($T\Delta S$) mõju reaktsiooni kulgemisele on suu-
rem kõrgetel temperatuuridel ja eriti nendel juhtudel, kus
toimub gaaside neeldumine või eraldumine.

14. Tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist.

Diferentseerides (I,58) ning asendades saadud $\frac{\partial(\Delta Z^0)}{\partial T}$
väärtuse ja ΔZ^0 väärtuse (I,58) võrrandisse (I,46), saame
pärast teisendusi

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (I,59)$$

Avaldist (I,59) nimetatakse reaktsiooni isobaari võrrandiks. See kirjeldab reaktsiooni tasakaalukonstandi sõltuvust temperatuurist. Võrrandist (I,59) on näha, et eksotermilise reaktsiooni puhul ($\Delta H < 0$) väheneb tasakaalukonstandi väärtus temperatuuri tõusuga ($\frac{\partial \ln K}{\partial T} < 0$), s.o. reaktsiooni lähteainete kontsentratsioonid suurenevad.

Praktiliste arvutuste teostamiseks tuleb võrrandile (I,59) anda lõplik kuju. Kitsas temperatuuride vahemikus võib lugeda ΔH temperatuurist sõltumatuks ning

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (I,60)$$

Üldisemal juhul tuleb arvesse võtta soojusefekti sõltuvust temperatuurist. Kui see väljendub astmereaga (I,24), osutub reaktsiooni maksimaalne kasulik töö määramatuks:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I. \quad (I,61)$$

Integreerimiskonstandi I esinemise tõttu pole võimalik tasakaalukonstandi arvutusi viia numbriliste väärtusteni, kui meie käsutuses pole katseandmeid K väärtuste kohta erinevatel temperatuuridel. I väärtust pole termodünaamika esimese ja teise seaduse alusel võimalik teoreetiliselt leida. Analogilised raskused esinevad ka entroopia absoluutväärtuse määramisel. Siit tekkis vajadus uue termodünaamika seaduse järele.

1906.a. püstitas W.Nernst hüpoteesi, mille põhjal piiriliselt madalatel temperatuuridel reaktsiooni soojusefekt

ja maksimaalne kasulik töö muutuvad temperatuurist sõltumatuks ja saavad omavahel võrdseteks:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta Z}{\partial T} = 0, \quad (I,62)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta Z - \Delta H) = 0.$$

Katseandmed kinnitavad Nernsti hüpoteesi õigsust kondenseeritud süsteemis kulgevate reaktsioonide korral ja seda nimetatakse õigustatult termodünaamika kolmandaks põhiseaduseks. Nernsti soojusteoreemi alusel saab ΔZ ja $\ln K$ esitada üheselt määratud temperatuuri funktsioonidena. Tingimusest (I,62) tuleneb, et $I = 0$ ja $a = 0$.

Võrrandist (I,62) tuleneb samuti, et

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (I,63)$$

ja

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0.$$

Seega kulgevad väga madalatel temperatuuridel protsessid muutumatu soojusmahtuvuse ja muutumatu entroopia juures. Süsteem teeb sel juhul kasulikku tööd oma siseenergia arvel, sest ta käitub adiabaatselt ($S = S_0 = \text{konst.}$).

Süsteemi entroopia konstantsusest ja spontaansete endotermiliste reaktsioonide võimatusest piiriliselt madalatel temperatuuridel tuleneb absoluutse nulltemperatuuri saavutamatus.

M. Planck postuleeris (1911): absoluutsel nulltemperatuuril saab kõikide tasakaaluolekus olevate ainete entroopia nulliks, s.o.

$$S_0 = 0.$$

Tehtud oletuse õigsust puhaste kristalsete ainete korral kinnitavad katseandmed.

15. Faaside tasakaal.

Üldistest termodünaamilistest tasakaalutingimustest (I,52), (I,53) tulenevad faaside tasakaalutingimused heterogeenses süsteemis. Viimaseid võib sõnastada järgmiselt: süsteem on tasakaalus, kui kõikide faaside temperatuurid ja rõhud ning iga komponendi keemilised potentsiaalid kõikides faasides on võrdsed. Süsteemi lähenemisel tasakaaluolekule toimub aine isevooluline üleminek ühest faasist teise selle aine keemilise potentsiaali vähenemise suunas.

Faaside tasakaal allub J.W.Gibbsi poolt tuletatud faaside tasakaalu seadusele (faaside reeglile), milline on lihtsalt tuletatav üldisest tasakaalutingimusest (I,53).

Tähistame sõltumatute komponentide arvu k , faaside arvu süsteemis f ja vabadusastmete arvu v . **V a b a d u s - a s t m e t e** all mõistetakse siin süsteemi oleku sõltumatute parameetrite arvu, milliseid võib vabalt muuta (teatud piirides), ilma et sellele kaasneks faaside arvu muutus süsteemis (süsteem jääks tasakaaluolekusse).

Süsteemi kirjeldamiseks on vaja teada $k-1$ komponendi kontsentratsioone kõikides faasides ja rõhku ning temperatuuri. Seega on vaja andmeid $f(k-1)+2$ parameetri kohta. Kõik need parameetrid pole aga üksteisest sõltumatud. Parameetrid seob antud komponendi keemilise potentsiaali võrdsuse nõue kõikides faasides, nad peavad rahuldama järgmisi seo-

seid

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} & \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(3)} & \dots & \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(f)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} & \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(3)} & \dots & \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(f)} \\ & \dots & & & & & \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} & \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(3)} & \dots & \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(f)} \end{aligned}$$

Seoste arv on $k(f-1)$. Selle võrra väheneb sõltumatute muutujate arv:

$$v = f(k-1) + 2 - k(f-1) = k - f + 2. \quad (I,65)$$

Saadud võrrand (I,65) ongi faaside reegli matemaatiline väljendus. Faaside reegel määrab üheaegselt tasakaalus olevate faaside maksimaalse hulga ning vabadusastmete arvu.

Süsteeme klassifitseeritakse komponentide, faaside ja vabadusastmete arvu järgi. Kui $v = 0$, on süsteem nonvariantne, kui $v = 1$, siis monovariantne jne.

16. Individuaalse aine faaside tasakaaluvõrrand.

Aine faasilisele muutumisele (agregaatoleku või kristallvormide muutumisele) kaasnevad soojus- ja ruumalaefektid. Matemaatiliselt iseloomustab muutujate T ja p omavaheelist sõltuvust aine kahe faasi tasakaalu korral Clausius-Clapeyroni võrrand.

* Ülemise indeksiga on tähistatud faasi number, alumisega komponendi number.

Faaside a ja b jaoks saame (I,42) alusel kirjutada

$$dZ^{(a)} = -S^{(a)}dT + v^{(a)}dp, \quad (I,66)$$

$$dZ^{(b)} = -S^{(b)}dT + v^{(b)}dp.$$

Tasakaalu puhul $dZ^{(a)} = dZ^{(b)}$ ning võrranditest (I,66) järgneb

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(b)} - S^{(a)}}{v^{(b)} - v^{(a)}} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}. \quad (I,67)$$

Aurustumise või sublimatsiooni korral võib ülaltoodud täpse võrrandi asemel kasutada ligikaudset

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (I,68)$$

millise tuletamisel on tehtud lisaeldused: $\Delta V = V_{\text{gaas}}$, kuna kondenseeritud faasi ruumala on suhteliselt väike ja gaasilisele faasile on rakendatavad ideaalsete gaaside seadused.

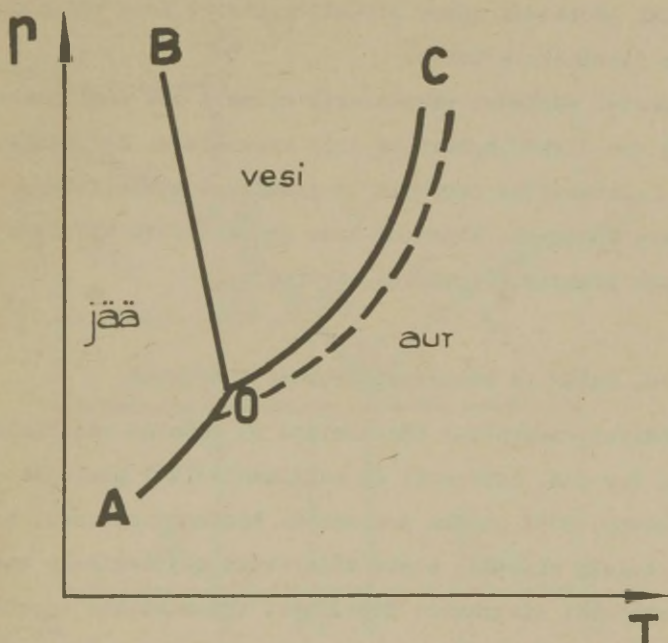
Eraldades võrrandis (I,68) muutujad ja eeldades, et $\Delta H = \text{konst.}$, on võimalik teda otseselt integreerida, kusjuures saadakse vedeliku või tahke aine aururõhu temperatuurist sõltuvuse avaldis

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (I,69)$$

Kahe faasi tasakaaluvõrrandi graafiliseks vasteks p, T - tasapinnal on kõver, mille kulgemine sõltub ΔH ja ΔV väärtustest (vt. joon. 2).

17. Ühekomponentsed süsteemid.

Ühekomponentse süsteemi puhul on faaside tasakaaluvõrrand $v = 3 - f$. Kuna maksimaalne sõltumatute muutujate arv on 2, lasevad need süsteemid ennast graafiliselt kujutada p, T -tasapinnal. Individuaalse aine olekudiagrammi iseloomustab pind ühe faasi eksisteerimise ala. Kõveratele diagrammil vastab kahe faasi tasakaaluolek, kõverate lõikepunktile aga kolme faasi üheaegne tasakaal. Indivi-



Joonis 2. Vee olekudiagramm.

viduaalse aine olekudiagrammi näitena on joonisel 2 esitatud vee oleku diagramm väikestel rõhkudel.

Kõver OA (joon. 2) kujutab jää aururõhu sõltuvust temperatuurist, kõver OC vee aururõhu sõltuvust temperatuurist ja kõver OB jää sulamistemperatuuri sõltuvust välisrõhust. Punktiiriga on joonisel näidatud lahuse aururõhu sõltuvus temperatuurist. Punkt O on kolmiktäpp. Siin eksisteerib koos kolm faasi ja süsteem on nonvariantne. Kui tahke aine sulamisel esineb ruumala suurenemine, siis vastavalt võrrandile (1,67) peab rõhu tõstmise tõstma aine sulamistemperatuuri (vee puhul on olukord vastupidine). Analoogilisi järeldusi saame olekudiagrammist teha kõigi faasiliste üleminekute kohta.

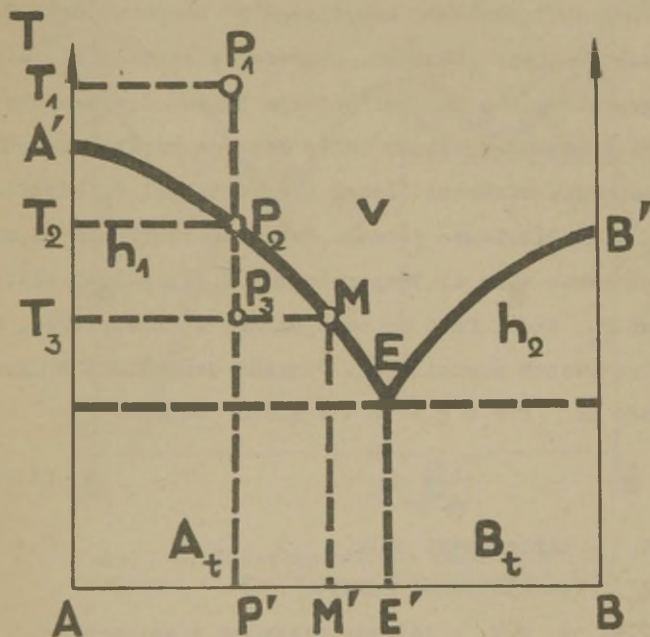
Suurtel rõhkudel eksisteerib mitmeid jää modifikatsioone ja vee olekudiagramm on siis keerulisem. Ka tahkete faaside omavaheline tasakaal on graafikul kirjeldatav täiendava kõverana. Niiviisi saab graafiliselt kujutada polümorfset muundumist (väävel, fosfor).

18. Kahe- ja kolmekomponentsed süsteemid.

Kahekomponentsetes süsteemides on faaside tasakaalu võrrand $v = 4 - f$. Süsteemil on maksimaalselt 3 muutujat - temperatuur, rõhk ja ühe komponendi kontsentratsioon, seepärast tuleks süsteemi oleku täielikuks kujutamiseks kasutada ruumilisi diagramme. Tavaliselt rakendatakse ruumiliste diagrammide tasapinnalisi lõikeid, kus $p = \text{konst.}$ või $T = \text{konst.}$ Tasapinnalisel graafikul on vabadusastmete arv võrdne $v = 3 - f$. Vedelate kahe- ja enamkomponentsete süsteemide käitumist vaatleme järgmises peatükis. Käesolevas

punktis käsitleme kahekomponentseid kondenseeritud süsteeme (binaarseid sulameid), kus faasilise ülemineku ΔV on väike. Seetõttu rõhk praktiliselt ei mõjuta ülemineku temperatuuri tahke ja vedela faasi vahel ning võime selle muutumise arvestamata jätta.

Kahekomponentse kondenseeritud süsteemi olekut iseloomustatakse tavaliselt sulamistemperatuuri sõltuvusega koostisest. Sellise diagrammi lihtsaim juhus on kujutatud joonisel 3. Punktidega A' ja B' on joonisel tähistatud indivi-



Joonis 3. Kahekomponentse lihtsa eutektikaga süsteemi olekudiagramm.

duaalsete ainete A ja B sulamistemperatuurid. Punkti E nimetatakse eutektiliseks täpiks ja vastava koostisega segu

e u t e k t i k a k s . Eutektilise koostisega segu käitub sulamisel ja tahkumisel individuaalse ainena ja tema sulamistemperatuuri nimetatakse eutektiliseks temperatuuriks. Kõveraid A'E ja EB' nimetatakse l i k v i d u s e j o o n t e k s , mis eraldavad diagrammil heterogeenseid alasid h_1 ja h_2 vedela faasi alast v. Joont, mis vastab eutektilisele temperatuurile, nimetatakse s o l i d u s e j o o n e k s ja see eraldab tahkete faaside alasid A_t ja B_t vastavatest heterogeensetest aladest.

Võtame nüüd süsteemi koostisega P' temperatuuril T_1 ja hakkame süsteemi jahutama. Süsteemi algolekut kirjeldab diagrammil punkt P_1 . Kui süsteem jahtub temperatuurini T_2 , siis hakkab eralduma tahke faas ja süsteem muutub heterogeenseks. Süsteemi olekut temperatuuril T_2 kirjeldab punkt P_2 asub likviduse joonel. Eralduv tahke faas on antud juhul puhas aine A. Temperatuuril T_3 kirjeldab süsteemi olekut P_3 . Vedel faas on nüüd ainest A vaesustunud, tema koostis vastab punktile M'. Faaside suhtelised hulgad saab leida nn. k a n g i r e e g l i abil

$$\frac{G_t}{G_v} = \frac{\overline{P_3 M}}{\overline{P_3 T_3}}, \quad (I, 70)$$

kus G_t - tahke faasi hulk,

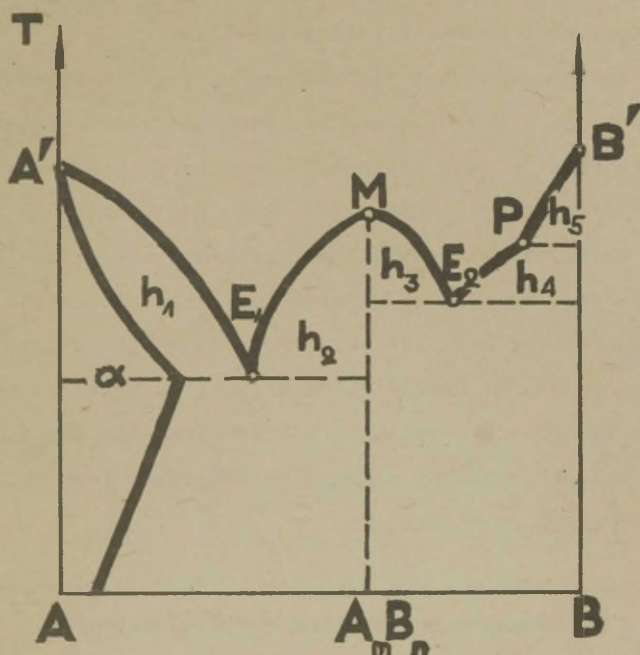
G_v - vedela faasi hulk,

$\overline{P_3 M}$ ja $\overline{P_3 T_3}$ - lõikude pikkused diagrammil.

Süsteemi edasisel jahutamisel jõuame olukorrani, kus vedel faas on punktile E' vastava koostisega. Eutektilise koostisega vedel faas tahkub tervikuna konstantsel tempe-

ratuuril. Kirjeldatud diagrammile allub näiteks sulam Cd-Bi.

Võivad esineda olukorrad, kus komponentide vahel tekib keemiline ühend, tahkes faasis esineb komponentide piiratud lahustuvus üksteises jne. Kõik need nähtused kajastuvad ka süsteemi olekudiagrammil. Üks selline komplitseeritum juhtum on kujutatud joonisel 4. Joonisel on viis heterogeenset ala,



Joonis 4. Kahekomponentse kondenseeritud süsteemi olekudiagramm keerulisemal juhul.

esineb aine B tahke lahus aines A (α) ja keemiline ühend ainete A ja B vahel, mis vastab punktile M. Tekkinud keemiline ühend käitub individuaalse keemilise ainega ja moodustab mõlema komponendiga eutektikad. Kui punktis M esineb

terav maksimum (nn. singulaarne täpp), siis vastav keemiline ühend on püsiva koostisega - d a l t o n i i d . Lamedale maksimumile vastab vedelas faasis osaliselt dissotsieeruv, muutuva koostisega ühend - b e r t o l l i i d . Kõveral E_2PB' esineb murdepunkt (P), mis on tingitud kas ebapüsiva keemilise ühendi esinemisest süsteemis või aine B modifikatsiooni muutusest vastaval temperatuuril.

Kolmekomponentsetes süsteemides on faaside tasakaaluvõrrand $v = 5-f$. Kolmekomponentse kondenseeritud süsteemi kirjeldamiseks on vaja teada kahe komponendi kontsentratsiooni ja temperatuuri. Süsteemide oleku geomeetrilisel kujutamisel on kasutusel ruumilised diagrammid või nende lõiked tasapindadega. Ruumiliste diagrammide aluseks võetakse tavaliselt süsteemi koostist väljendav võrdkülgne kolmnurk (koostise kolmnurk), mille pinnaga risti on asetatud temperatuuritelg. Et oleks võimalik töötada tasapinnalisel diagrammil, projekteeritakse ruumilise diagrammi isothermilised lõiked koostise kolmnurgale.

19. Füüsikalise-keemilise analüüsi meetod.

Sulamistemperatuuri koostisest sõltuvuse diagrammid koostatakse termilise analüüsi meetodi abil, mille teaduslikud alused rajasid N.S.Kurnakov (1900) ja G.Tammann (1903). Termilises analüüsis selgitatakse muutused süsteemi faasilises koostises temperatuuri ajast sõltuvuse kõverate põhjal. Süsteemi temperatuuri langus jahtumisel on ühtlane, kui ei esine faasilisi muundumisi. Faasi-

lised üleminekud ilmnevad aeg-temperatuur kõveratel temperatuuri muutumise aeglustumises või täielikus lakkamises teatud ajaks, mis on tingitud faasiliste muundumiste soojus-efektide olemasolust.

Termilise analüüsi baasil rajasid N.S.Kurnakov ja G.Tamm üldise füüsikalise-keemilise analüüsi meetodi, mille aluseks on pidevuse ja vastavuse printsiibid. Pidevuse printsiibi järgi muutuvad süsteemi olekut määravate parameetrite ühtlasel muutmisel ka faaside omadused ühtlaselt. Kogu süsteemi omadused muutuvad ühtlaselt ja pidevalt ainult niikaua, kuni ei muutu faaside arv või iseloom. Vastavuse printsiibi järgi vastab igale süsteemi faasile, faaside kompleksile ja faasilisele muundumisele diagrammil oma kindel geomeetriline kujund.

Füüsikalise-keemiline analüüs võimaldab süsteemi omaduste uurimise põhjal selgitada selle ehitust ja selles kulgevaid protsesse, kusjuures selleks kasutatakse omaduste koostisest sõltuvuse diagramme. Lisaks eespool käsitletud tahkumise- (sulamis-) temperatuurile (joon. 3 ja 4) uuritakse veel mitmesuguste teiste omaduste (elektrijuhtivuse, viskoossuse, murdumisnäitaja, tiheduse, aururõhu jne.) sõltuvust süsteemi koostisest. Diagrammide geomeetriline analüüs võimaldab kindlaks teha uute faaside või keemiliste ühendite moodustumist ja selgitada nende eksisteerimise tingimusi. Seejuures uuritakse füüsikalise-keemilise analüüsi meetodil süsteemi kui tervikut ja meetod on palju tundlikum ning mitmekülsem võrreldes keemilise analüüsi meetoditega. Praktiliselt ra-

kendatakse meetodit laialdaselt metallide sulamite uurimisel.

20. Bioloogiliste protsesside termodünaamikast.

Organismide elu ja areng on määratud bioloogiliste seaduspärasustega, kuid bioloogilised protsessid peavad rahuldama ka füüsika ja keemia seadusi. Teiselt poolt omandavad füüsika ja keemia põhiseadused bioloogilistes protsessides ise sageli uusi aspekte.

Termodünaamika esimene seadus on eluprotsesside jaoks üldkehtiv. Eksperimentaalse kinnituse sai see tõsiasi juba möödunud sajandi teisel poolel organismi ainevahetuse energiabilansi mõõtmisel, mis näitas, et organism ei ole uue energia allikaks, vaid eksisteerib toiduga saadud energia arvel.

Küsimus termodünaamika teise seaduse ning entroopia osast organismi elu ja arengu probleemides on aga diskussiooniline. Elav organism pole isoleeritud süsteem ja protsessid temas pole tasakaalulised. Kuigi bioloogilised protsessid üldjoontes alluvad termodünaamika teisele seadusele ja organism ei saa olla teist liiki perpetuum mobile, ei määra entroopia kasvu printsiip ainevahetusprotsesside suunda.

Kuna valdav enamus looduslikke nähtusi ja tehnilisi protsesse on mittepöörduvad, siis ei ole võimalik nende igakülgne analüüs tasakaaluliste protsesside termodünaamika (nn. klassikalise termodünaamika) baasil. See tingiski käesoleva sajandi kolmekümnendatel aastatel uue termodünaamika

- m i t t e p ö ö r d u v a t e p r o t s e s s i d e
t e r m o d ü n a a m i k a - t e k k e . M i t t e p ö ö r d u v a t e p r o t -
s e s s i d e t e r m o d ü n a a m i k a k a s u t a b k ü l l k l a s s i k a l i s e t e r m o d ü -
n a a m i k a f u n k t s i o o n e j a p ö h i s e a d u s i , k u i d a r e n e b i s e s e i s -
v a l t . S u u r i t e e n e i d u u e t e r m o d ü n a a m i k a l o o m i s e l o n e e s k ä t t
h o l l a n d i j a b e l g i a t e a d l a s t e l (S . R . d e G r o o t , I . P r i g o g i n e
j t .) .

Uue termodünaamika uurimisobjektiks on mittepöörduvad protsessid, nende kiirused ja omavaheline seos. Süsteemile, kus toimuvad mittepöörduvad protsessid, on iseloomulikud mitmesugused vood (aine voog, soojuse voog jne.). Voo mõiste klassikalises termodünaamikas puudub. Voo põhjuseks on mingi omaduse gradient (soojuse voo põhjuseks on temperatuuri gradient jne.).

Mittepöörduva protsessi kirjeldamisel on oluliseks suuruseks süsteemi oleku ajaline muutus, mingi olekufunktsiooni tuletis aja järgi. Kesksel kohal mittepöörduvate protsesside termodünaamikas on entroopia kasvukiirus ($\frac{dS}{dt}$). Kui voo kiirus on konstantne ja süsteemi oleku parameetrid ajas ei muutu, on tegemist statsionaarse olekuga.

Avatud süsteemide statsionaarse oleku termodünaamika põhjal on võimalik selgitada mitmeid elusorganismide arengu küsimusi.

Organismi kasvuprotsess seisneb tema järkjärgulises üleminekus statsionaarsesse olekusse. Elusorganismile on iseloomulik püsivus väliste ärritajate suhtes: välise toime reaktsiooniks süsteemis on alati selline protsess, mis muu-

dab keskkonda süsteemi püsivuse suurendamise suunas. Analoo-
giliselt käituvad statsionaarsed süsteemid.

Ainevahetusprotsessis toodab organism ümbritsevale keskkonnale entroopiat. Organismi kasvamisel ja arenemisel entroopia kasvukiirus väheneb, lähenedes miinimumile. Organismi enda entroopia statsionaarsesse olekusse üleminekul väheneb, kuid süsteemi organism + keskkond entroopia ikkagi kasvab. Statsionaarse oleku eelse perioodi selgitamiseks, mis etendab organismide arenguloos äärmiselt tähtsat osa, suudab mittepöörduvate protsesside termodünaamika praegu anda ainult üldise põhimõtte.

II p e a t ü k k .

LAHUSED.

Lahused on kahe või enama aine homogeenised segud. Nad säilitavad homogeensuse komponentidevahelise suhte muutmisel. Lahuse komponentide vahel pole kindlat stöhhiomeetriilist vahekorda, lahustumine on piiratud ainult küllastatud lahuse tekkega.

Lahused võivad olla gaasilised, vedelad ja tahked. Madalatel rõhkudel segunevad gaasid igas vahekorras ja küllastatud lahuseid sel juhul ei esine. Tahkete lahuste puhul moodustavad mõlema komponendi aatomid ühise kristallvõre. Ühte lahuse komponentidest nimetatakse lahustiks, teisi lahustatud aineteks. Kui üks lahuse komponentidest on vedelik, siis on tegu vedela lahusega ja seda komponenti peetakse antud juhul lahustiks. Käesolevas peatükis vaadeldakse eeskätt vedelaid lahuseid.

Tähtsaimaks lahuseid iseloomustavaks suuruseks on kontsentratsioon. Kontsentratsiooni võib väljendada dimensioonita suuruste (protsent, moolosa) või dimensiooniga suuruste (molaarsus, normaalsus, molaalsus) abil. Enamkasutatavaks kontsentratsiooni väljendusviisiks füüsikalises keemias on moolosa (N), mille all mõistame ühe komponendi

moolide arvu (n) suhet lahuse kõikide komponentide moolide summasse. Kahekomponentse lahuse korral avalduvad komponentide moolosad järgmiselt:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} ; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} . \quad (\text{II},1)$$

Indeksiga 1 tähistatud komponenti loetakse lahustiks, indeksiga 2 tähistatud komponenti lahustatud aineks.

Lahustumisprotsess on isevooluline protsess, mis kulgeb süsteemi entroopia kasvuga ja vabaenergia vähenemisega. On kasutusel ideaalse lahuse mõiste, mille lihtsaimaks näiteks on ideaalsete gaaside segu. Ideaalses lahuses puudub segunevate osakeste omavaheline toime, lahuse tekkimisele ei kaasne soojusefekti ($\Delta U = \Delta H = 0$).

Lahuste käitumine ja osakeste vastastikune toime lahuses on üldjuhul küllalt keerulised. Seetõttu tekkisid esialgu lihtsustatud lahuste teooriad. Esmaseks selgituseks oli J.H. van't Hoffi poolt esitatud lahuste füüsikaline teooria, mille järgi aineosakeste vahel lahuses puudub spetsiifiline toime ja lahuseid võib käsitleda analoogiliselt gaaside segudega. Teist äärmust esindab D.I.Mendelejevi lahuste keemiline teooria, mis lähtub reaalsete lahuste tekkele kaasnevatest soojusefektidest ja eeldab keemilist toimet lahusti ja lahustatud aine osakeste vahel. Tänapäevased lahuste teooriad arvestavad neid mõlemaid seisukohti.

1. Lahuste üldised omadused.

Lahuse omadused sõltuvad lahusti ja lahustatud ainete omadustest ning nende omavahelisest toimest. Lahuse mingi ekstensiivne omadus, näiteks vaba energia, muutub pidevalt lahuse koostise pideval muutmisel. Kui me lisame väga suurele hulgale lahusele ühe mooli komponenti 1, siis võime oletada, et lahuse koostis sellest ei muutu. Ühe mooli lahusesse viidud aine ekstensiivse omaduse G muutus avaldub nüüd konstantse p, T ja ülejäänud komponentide moolide arvu n_j korral:

$$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} \quad (\text{II}, 2)$$

\bar{G}_1 nimetatakse partsiaalseks molaarseks suuruseks ja see väljendab vastava omaduse muutust aine ühe mooli viimisel lahuse väga suurde kogusesse. Partsiaalne moolruumala \bar{V}_1 väljendab näiteks lahuse ruumala muutust, kui vastava komponendi hulk lahuse väga suures koguses muutub ühe mooli võrra. Ühega partsiaalsetest molaarsetest suurustest (keemilise potentsiaaliga) oleme juba varem tutvunud (vt. I, 49). Kui individuaalse aine termodünaamilises võrrandis asendada ekstensiivsed suurused partsiaalsete molaarsetega, on võrrandid rakendatavad mitmekomponentsete süsteemide korral.

Kui meil on mitmest komponendist koosnev lahus ja me muudame komponentide hulka dn_1 võrra, siis üldine ekstensiivse omaduse (olekufunktsiooni) muutus avaldub kujul

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots \quad (\text{II}, 3)$$

Kui teostasime lisamise nii, et komponentide moolide arvu

suhe lahuses ei muutunud, siis on $\bar{G}_1 = \text{konst.}$ ja saame (II,3) integreerida

$$G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + n_3 \bar{G}_3 + \dots \quad (\text{II},4)$$

Üldjuhul, kui lahuse koostis võib muutuda, saame (II,4) diferentseerimisel ekstensiivse omaduse muutuse

$$dG = n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + n_3 d\bar{G}_3 + \dots + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots \quad (\text{II},5)$$

dG avaldiste (II,3) ja (II,5) võrdsusest tuleneb seos

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + n_3 d\bar{G}_3 + \dots = 0, \quad (\text{II},6)$$

milline on tuntud Gibbs-Duhem'i võrrandina.

Kui meil on k komponendist koosnev lahus ning võrrandis (II,6) asendame $\bar{G}_i = \bar{Z}_i = \mu_i$, saame Gibbs-Duhem'i võrrandile anda kuju

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (\text{II},7)$$

Kahekomponentse lahuse korral esitatakse võrrand (II,6)

$$N_1 \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right)_{p,T} = - N_2 \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_1} \right)_{p,T}, \quad (\text{II},8)$$

millest nähtub, et partsiaalsete molaarsete suuruste tule-tised moolosa järgi omavad vastupidiseid märke, seega koostisomaduse kõverad kulgevad selliselt, et ühe maksimumi-le vastab teise miinimum.

Kui võrrandis (II,8) asendada $\partial \bar{G}_i = \partial \mu_i = \partial \ln p_i$ ja arvestada, et $(\partial N_1 = -\partial N_2)$, saame binaarse segu aururõhkusi siduva avaldise

$$N_1 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial N_1} \right) = N_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial N_2} \right), \quad (\text{II},9)$$

mis kannab Duhem-Margulise võrrandi nimetust.

2. Ideaalsed lahused ja piiriliselt lahjendatud lahused.

Ideaalne lahendus moodustub lähedaste omadustega ainete vahel. Sellise lahuse korral on kehtivad ideaalsete gaaside segu termodünaamilised võrrandid:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \\ \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln N_i.\end{aligned}\tag{II,10}$$

Võrranditest (II,10) tuleneb F.M.Raoult'i seadus (1886)

$$p_i = p_i^\circ N_i,\tag{II,11}$$

mida sõnastatakse järgmiselt:

ideaalse lahuse komponendi partsiaalne aururõhk on võrdne puhta komponendi küllastatud aururõhu ja komponendi moolosa korrutisega vedelas faasis.

Võrrandile (II,11) antakse kahekomponentse lahuse puhul sageli kuju

$$\frac{\Delta p}{p_0} = N_2,\tag{II,12}$$

kus $\frac{\Delta p}{p_0}$ tähistab lahusti aururõhu suhtelist langust ja N_2 lahustatud aine moolosa.

Piiramatult (lõpmata) lahjendatud lahustena võime vaadelda mitteelektrolüütide lahjendatud lahuseid (kus $N_2 \leq 0,01$). Lõpmata lahjendatud lahused on ideaalsed lahusti suhtes. Kui oletame, et lahustatud aine käitub ideaalsena auru faasis, saame tule-

tada võrrandi

$$p_2 = k \cdot N_2, \quad (\text{II}, 13)$$

kus k on koefitsient, millel puudub aururõhu tähendus. Võrrandile (II,13) vastab W.Henry seadus (1803):

vedelikus lahustunud gaasi hulk on proportsionaalne gaasi partsiaalrõhuga lahuse kohal.

3. Reaalsed lahused.

Reaalse lahuse komponentide segunemisel esineb nende osakeste vahel vastastikune toime. Kui see toime seisneb mõne komponendi molekulide omavaheliste komplekside lagunemises, siis esineb lahuse omaduste positiivne kõrvalekalle ideaalsete lahuste omadustest, s.o. aururõhu ja keemilise potentsiaali väärtused on suuremad võrrandite (II,11) ning (II,10) järgi arvatatud suurustest. Kui osakeste omavaheline toime avaldub lahustunud aine ning lahusti ühinemistendentsina, esineb negatiivne kõrvalekalle ideaalsete lahuste omadustest. Seega pole N_1 sobiv suurus komponendi omaduste väljendamiseks reaalsetes lahustes.

Kõrvalekaldeid ideaalsete gaaside segu omadustest märkame ka reaalsete gaaside korral. Väga kõrgetel rõhkudel gaaside omadused lähenevad vedelike omadustele ja nad ei segune siis alati isevooluliselt igasuguses vahekorras.

Selleks et reaalsetele gaasidele oleksid rakendatavad ideaalsete gaaside termodünaamilised võrrandid, soovitas G.N.Lewis 1901.a. kasutada abifunktsiooni f u g a t i i v s u s t . Fugatiivsus on süsteemi oleku parameetrite funk-

sioon, mis on valitud nii, et ideaalsete gaaside termodünaamilised võrrandid jäävad jõusse ka reaalsete gaaside korral, kui neis võrrandis partsiaalrõhk p_1 asendada fugatiivsusega f_1 . Reaalsete gaaside segu komponendi keemiline potentsiaal avaldub järelilikult võrrandis

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln f_1. \quad (\text{II,14})$$

Ideaalsel gaasil on igasugustes tingimustes $f = p$, reaalsel gaasil on see nii ainult väga madalatel rõhkudel.

Kui ideaalsete lahuste termodünaamilistes võrrandites asendada kontsentratsioon aktiivsusega a_1 , saab neid rakendada reaalsetele süsteemidele, näiteks

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1. \quad (\text{II,15})$$

Aktiivsus $a_1 = \gamma_1 N_1$, kus γ_1 on aktiivsuskoeffitsient.

Aktiivsuse erinemine kontsentratsioonist on tingitud osakeste omavahelisest toimest lahuses. See toime vähendab osakeste aktiivsust lahuses, osakestevaheliste jõudude nõrgenemine tähendab aga aktiivsuse tõusu. Osakestevahelised mõjutused vähenevad lahuse lahjendamisel: kui $N_1 \rightarrow 0$, siis $\gamma_1 \rightarrow 1$.

Aktiivsus on funktsioon süsteemi kõikide komponentide kontsentratsioonidest, nende omadustest, temperatuurist ja rõhust. Aktiivsuse teoreetiline arvutamine on kaasajal võimalik ainult üksikutel juhtudel (elektrolüütide lahjendatud lahused). Aktiivsust ja fugatiivsust on aga võimalik määrata eksperimentaalsetest andmetest lähtudes.

4. Kahe vedeliku segu.

Kahe omavahel keemiliselt mittereageeriva vedeliku segamisel võib esineda nende täielik lahustuvus (segunemine igas vahekorras), osaline lahustuvus või praktiline mitte-lahustuvus.

Vaatleme kõigepealt kahe teineteises igas vahekorras lahustuva vedeliku A ja B segu. Kui segu allub Raoult'i seadusele, siis vastavalt võrrandile (II,11) väljenduvad komponentide aururõhud järgmiselt:

$$p_A = p_A^0 N_A; \quad p_B = p_B^0 N_B = p_B^0 (1 - N_A). \quad (\text{II},16)$$

Kui aurude segu käitub ideaalsete gaaside seguna, siis avaldub üldrõhk vastavalt Daltoni partsiaalrõhkude seadusele

$$p = p_A + p_B = (p_A^0 - p_B^0)N_A + p_B^0. \quad (\text{II},17)$$

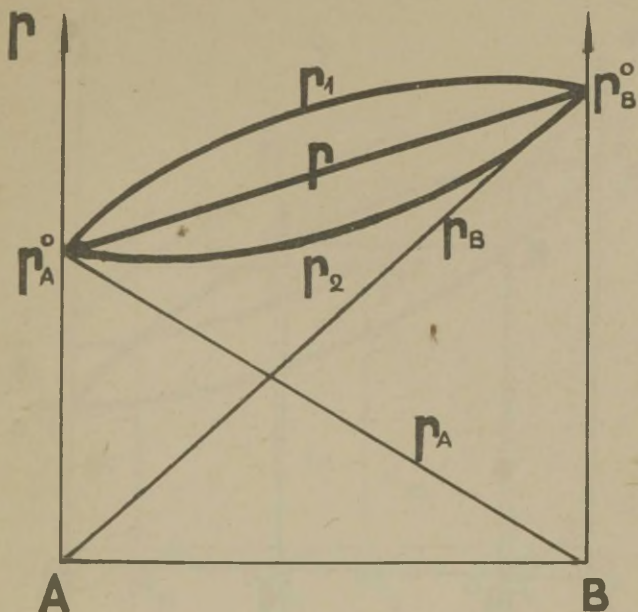
Võrranditele (II,16) ja (II,17) vastavad sirged on kujutatud joonisel 5. Joontega p_1 ja p_2 on joonisel näidatud positiivsete ja negatiivsete kõrvalekallete avaldumine reaalsete lahuste puhul.

Kui vedelike aururõhud antud temperatuuril on erinevad, siis pole ka ideaalsete lahuste puhul vedela faasi koostis ja sellega tasakaalus oleva aurufaasi koostis võrdsed. Seda tõsiasja väljendab D.P.Konovalovi esimene seadus (1881):

aurufaas on rikkam selle komponendi poolest, mille lisamine segule tõstab üldist aururõhku või antud rõhu korral alandab segu keemistemperatuuri.

Joonisel 5 on üldine aururõhk lahuse kohal esitatud funktsioonide

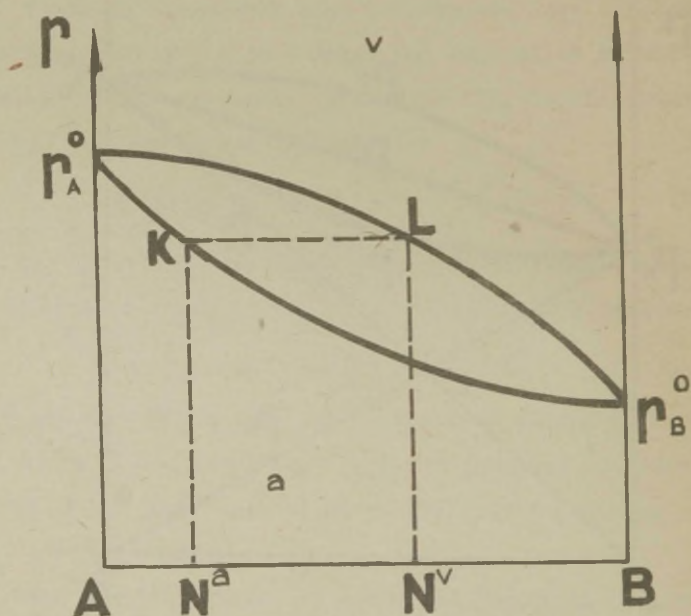
sioonina vedela lahuse koostisest, kuid argumendina võime kasutada ka auru koostist. Nii saame sama omaduse (aururõhu) kohta kaks kõverat, millised kirjeldavad faaside tasakaalu antud süsteemis.



Joonis 5. Kahe vedeliku segu aururõhk-koostis diagramm konstantsel temperatuuril.

Kuna kahekomponentsetel süsteemidel on maksimaalselt kolm vabadusastet, siis tasapinnalise olekudiagrammiga opereerimiseks tuleb eeldada isotermilisi või isobaarilisi tingimusi. Joonisel 6 on esitatud binaarse süsteemi lahuse-aur tasakaaludiagramm konstantse temperatuuri puhul.

Aururõhu kõverate vaheline pind kujutab heterogeenset süsteemi, kõveratest ülalpool on vedela ja allpool aurufaasi alad. Küllastamata auru (koostisega N^a) isothermilisel kokkusurumisel figuratiivne täpp olekudiagrammil liigub vertikaalselt üles ja punktile K vastava asendi puhul hakkab

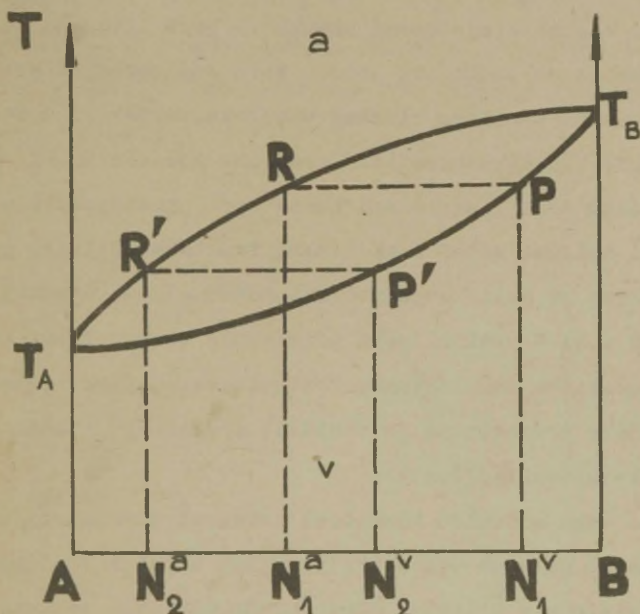


Joonis 6. Vedela lahuse ja auru tasakaaludiagramm kahe vedelikusegu puhul konstantsel temperatuuril.

tekkima vedel faas koostisega N^v . Isothermilisel rõhu alandamisel hakkab vedelik koostisega N^v punktis L aurustuma, kusjuures esimeste auruhulkade koostis on N^a , s.o. nad on rikkamad komponendi A poolest.

Vedeliku ja auru tasakaaludiagrammid võib aga esitada lahuse keemistemperatuuri sõltuvusena koostisest konstant-

sel rõhul. Keemistemperatuur-koostise kõverad (joon. 7) võib koostada eksperimentaalsete andmete alusel või lähtudes rea erinevate temperatuuride puhul esitatud aururõhk-koostise diagrammide isobaarilistest lõigetest (lõik \overline{KL} joonisel 6).



Joonis 7. Vedela lahuse ja auru tasakaaludiagramm kahe vedeliku segu puhul konstantsel rõhul.

Kuna komponendi A aururõhk p_A on suurem komponendi B aururõhust, siis on tema keemistemperatuur T_A madalam teise komponendi keemistemperatuurist T_B ning joonis 7 on joonise 6 peegelpildiks (sarnasus on ainult kvalitatiivne).

Vedelike segu komponentide eraldamiseks kasutatakse

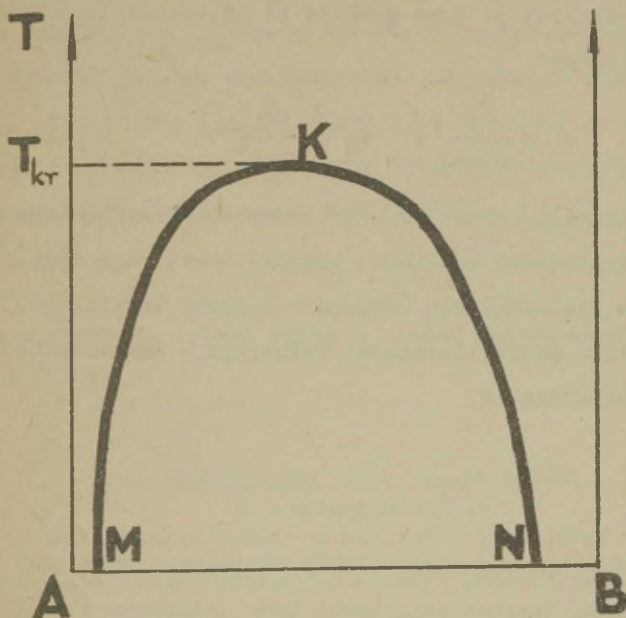
destillatsioonil. Destillatsioonil käiku saame jälgida joonisel 7. Olgu meil lähtesegu koostisega N_1^V . Sellega tasakaalus oleva auru koostis on N_1^A . Kui auru süsteemist eemaldada, siis aurustuvad järjest uued vedeliku hulgad, faasid vaesustuvad komponendist A ja segu keemistemperatuur tõuseb. Süsteemi olekut kirjeldavad punktid P ja R liiguvad vastavatel kõveratel punkti T_B poole. Auru kondenseerimisel saame komponendi A suhtes rikkama vedeliku. Lõpetame destillatsioonil, kui kondenseeritud vedeliku koostis on N_2^V . Selle vedeliku destilleerimisel saame auru esialgseks koostiseks N_2^A . Sellist võtet nimetatakse fraktsioneerivaks destillatsiooniks ja selle korduval rakendamisel on võimalik komponendid A ja B praktiliselt täielikult teineteisest eraldada. Tööstuses rakendatakse fraktsioneerivat destillatsioonil pideva protsessina ja vastavat aparatuuri nimetatakse rektifikatsioonil kolonniks.

Kui segu aururõhu kõveratel esinevad maksimumid või miinimumid, siis on vastavate vedelike täielik eraldamine destillatsioonil võimatu. Ekstreemumpunktile vastava koostisega segu käitub destillatsioonil individuaalse ainenal. Selliseid segusid nimetatakse a s e o t r o o p s e t e k s . Aseotroopsete segude käitumist üldistab D.P.Konovalovi teine seadus:

aururõhu või keemistemperatuuri ekstreemumpunktides vedeliku ja auru koostised ühtivad.

Kui positiivsed kõrvalekalded Raoult'i seadusest on väga suured, siis ei segune vedelikud igas vahekorras ja

esineb nende piiratud lahustuvus üksteises. Reeglina vedelike lahustuvus üksteises kasvab temperatuuri tõusuga (lahus läheneb ideaalsele lahusele) ja teatud temperatuurist alates saavutatakse täielik lahustuvus. Seda temperatuuri nimetatakse lahustuvuse kriitiliseks temperatuuriks T_{kr} . Joonisel 8 on näidatud tüüpiline faaside tasakaalu diagramm kahe teineteises piiratult lahustuva vedeliku korral. Kõveraga MKN



Joonis 8. Faaside tasakaaludiagramm kahe teineteises piiratult lahustuva vedeliku korral.

ja koostise teljega piiratud ala vastab heterogeensele süs-

teemile. Piiratud lahustuvusega vedelikepaarid on näiteks vesi-aniliin või heksaan-aniliin.

Kui vedelike vastastikune lahustuvus üksteises on väga väike, on iga komponendi aururõhk segu kohal lähedane tema aururõhule puhta komponendi kohal ja üldrõhk

$$p = p_A^{\circ} + p_B^{\circ}. \quad (\text{II}, 18)$$

Sellise segu keemistemperatuur on madalam kui vastavatel puhastel vedelikel ja auru koostis ei sõltu vedelike suhtelistest hulkadest

$$N_A = \frac{p_A^{\circ}}{p_A^{\circ} + p_B^{\circ}}; \quad N_B = \frac{p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} + p_B^{\circ}}. \quad (\text{II}, 19)$$

Seega on võimalik aurustada vähelenduvat vedelikku tema keemistemperatuurist madalamal temperatuuril, kui teda kuumutada koos mitteseguneva kergemalt lenduva vedelikuga. Sellist võtet - destillatsiooni veeauruga - kasutatakse praktikas laialdaselt.

5. Jaotusseadus.

W.Nernsti jaotusseadus (1891) väljendab lahustunud aine jaotamise tasakaalutingimust kahe teineteises praktiliselt mittelahustuva vedeliku vahel. Kahe faasi vahel jaotunud aine tasakaalutingimuseks on tema keemiliste potentsiaalide võrdsus mõlemas faasis $\mu' = \mu''$. Väljendades keemilised potentsiaalid võrrandist (II, 15) ning arvestades, et rõhk ja temperatuur on konstantsed, saame

$$\mu^{0'} + RT \ln a' = \mu^{0''} + RT \ln a'',$$

millest

$$\frac{a'}{a''} = e^{-\frac{\mu^{0'} - \mu^{0''}}{RT}} = K. \quad (\text{II}, 20)$$

Jaotusseaduse järgi määrab lahustunud aine jaotumise faaside vahel individuaalne jaotuskonstant K sõltumatult lahustunud aine üldhulgast. Arvestades, et lahuste omadused on lähedased ideaalsetele, saame aktiivsused võrrandis (II,20) asendada kontsentratsioonidega.

Kui teises faasis esineb aine osakeste assotsiatsioon, s.o. aine esineb m korda suuremate osakestena kui esimeses faasis, siis võtab seadus kuju

$$K = \frac{N_1^m}{N_2}.$$

Jaotusseaduse alusel saame arvutada ekstraheerimise tingimusi.

6. Temperatuuri mõju lahustuvusele.

Küllastatud lahuse puhul peab lahustunud aine vaba energia väärtus lahuses ja sellega tasakaalus olevas puhtas aines olema võrdne. Temperatuuri muutusele dT kaasneb kontsentratsiooni muutus dN_2 . Konstantse rõhu puhul saame ülalöeldust lähtudes

$$\left(\frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial T}\right)_{P, N_2} dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2}\right)_{P, T} dN_2. \quad (\text{II}, 21)$$

Võttes arvesse seosed termodünaamiliste funktsioonide va-

hel (võrrandid I,44 ja I,31), saame võrrandile (II,21) anda kuju

$$\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H_2}{T \left(\frac{\partial N_2}{\partial N_2}\right)_{T,P}} \quad (\text{II,22})$$

Võrrandist (II,22) järeldub, et lahustuvuse sõltuvuse temperatuurist määrab lahustumissoojus ΔH_2 , kuna T ja $\left(\frac{\partial N_2}{\partial N_2}\right)_{T,P}$ on alati positiivsed suurused. Kui $\Delta H_2 > 0$ (endotermiline protsess), siis lahustuvus temperatuuri tõusuga kasvab. Nii on see enamiku tahkete ainete puhul. Gaaside lahustumisel on $\Delta H < 0$ ja nende lahustuvus väheneb temperatuuri kasvades.

Ideaalsete lahuste puhul saame võrrandist (II,10) läh- tudes anda üldisele võrrandile (II,22) kuju

$$\left(\frac{\partial \ln N_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_2}{RT^2}, \quad (\text{II,23})$$

milline on tuntud I.F.Schröderi võrrandina (1890). Võrrand (II,23) on muutujate eraldamise teel integreeritav.

Lahustuvuse sõltuvust rõhust kirjeldavad analoogilised võrrandid. Oluliseks suuruseks on sel juhul ΔV (ruumala muutus lahustumisprotsessis). Tahkete ainete lahustumisel on ΔV väike ja seega nende lahustuvus oluliselt rõhust ei sõltu.

7. Lahuste külmumine ja keemine.

Lahuse aururõhu temperatuurist sõltuvuse graafikute analüüs (vt. joon. 2) võimaldas F.M.Raoult'il avastada seaduspärasuse: lahuse külmumistemperatuuri langus ja keemis-

temperatuuri tõus on võrdelised lahustunud aine moolosaga lahuses.

Lõpmata lahja lahuse tasakaalu tahke lahusega või lahusti aurudega iseloomustab võrrand

$$\left(\frac{\partial \ln N_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_1}{RT^2}, \quad (\text{II},24)$$

mis kujutab endast Schröderi võrrandit lahusti jaoks. Võrrandi (II,24) integreerimisel radades lahusti sulamistemperatuur (T_0) - lahuse sulamistemperatuur (T_1), saame

$$\ln N_1 = \frac{\Delta H_1}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right). \quad (\text{II},25)$$

Lõpmata lahja lahuse puhul kehtib ligikaudne seos $\ln N_1 \approx -N_2$. Tähistame $T_0 - T_1 = \Delta T$ ning anname võrrandile (II,25) kuju

$$\Delta T = \frac{RT_0 T_1}{\Delta H_1} N_2 = K_k m, \quad (\text{II},26)$$

milles K_k on k r ü o s k o o p i l i n e k o n s t a n t ja m - lahustunud aine molaalne kontsentratsioon. Võrrandi (II,26) tuletamisel on eeldatud veel, et $T_0 T_1 \approx T_0^2$ ja $N_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$. K_k on formaalselt võrdne 1 m lahuse külmumistemperatuuri langusega ja tema väärtus sõltub ainult lahustist. Andes suurustele võrrandis (II,26) arvulised väärtused, saame vesilahuste puhul $K_k = -1,86$.

Meetodit, kus ΔT mõõtmistest arvutatakse lahustunud aine molekulaal, dissotsiatsiooniate jne., nimetatakse k r ü o s k o o p i a k s. Avaldades lahuse kontsentratsiooni (m) lahusti hulga (G) ning lahustatud aine hulga (g)

kaudu, saame võrrandist (II,26) lähtudes kirjutada lahustunud aine molekulaalu arvutamise valemi

$$M = \frac{K_k \cdot 1000 \text{ g}}{G \cdot \Delta T} \quad (\text{II},27)$$

Integreerides võrrandit (II,24) radades lahusti keemistemperatuur - lahuse keemistemperatuur, saame võrranditele (II,26) ja (II,27) analoogilised võrrandid, kus K_k asemel on ebullioskoopiline konstant K_e . Ebullioskoopiaks nimetatakse meetodit, kus lahustunud ainet iseloomustavaid suurusi arvutatakse lahuse keemistemperatuuri tõusu andmetest lähtudes. Vesilahuste puhul on $K_e = 0,52$.

8. Osmoos.

Osmoos on lahusti spontaanne üleminekuprotsess lahustist ja lahusest (või kahest erineva kontsentratsiooniga lahusest) koosnevas kahefaasilises süsteemis, kus faasid on teineteisest eraldatud poolläbilaskva membraaniga. Poolläbilaskvast membraanist pääsevad läbi lahusti molekulid, kuid ei pääse lahustatud aine osakesed. Poolläbilaskva membraani omadused on eelkõige orgaanilistel kiledel. See tõttu selgitab osmoos paljusid vedelike (vee) liikumisega seotud küsimusi elavates organismides. Osmoosi põhjuseks on lahusti keemiliste potentsiaalide erinevus erinevate kontsentratsioonidega lahustes. Lahusti liigub isevooluliselt lahjemast lahusest (või puhtast lahustist), kus selle keemiline potentsiaal on kõrgem, enam kontsentreeritud la-

husesse. Rõhku, mida on vaja rakendada osmoosi peatamiseks (tasakaalustamiseks), nimetatakse osmootseks rõhuks (π).

Osmootse rõhu empiirilised seaduspärasused võttis 1887.a. kokku J.H. van't Hoff üldisesse seadusesse.

Osmootne rõhk on võrdne rõhuga, mida avaldaks lahustunud aine, kui ta ideaalse gaasina täidaks samal temperatuuril lahusega võrdse ruumala.

Matemaatiliselt väljendab osmootse rõhu sõltuvust lahuse kontsentratsioonist (c) ja temperatuurist võrrand

$$\pi = cRT. \quad (\text{II}, 28)$$

Võrrandi (II,28) termodünaamiline tuletus esitati 1906.a. C. van Laari poolt. Võrrand on kehtiv mitteelektrolüütide lahjendatud lahuste puhul.

Lahuseid, millel on sama osmootse rõhu väärtus, nimetatakse isotoonilisteks. Meditsiinis kasutatav füsioloogiline lahus on isotooniline inimese verega ($\pi = 7,7 \text{ atm}$). Kui kahe lahuse osmootse rõhu väärtused erinevad, siis kõrgema osmootse rõhuga lahust nimetatakse hüpertooniliseks ja madalama osmootse rõhuga lahust hüpotooniliseks. Kui rakk asetada tema vedeliku suhtes hüpertoonilisse lahusesse, siis hakkab vesi läbi raku membraani välja tungima ja rakk tõmbub kokku. Seda nähtust nimetatakse plasmolüüsiks. Hüpotoonilisest lahusest tungib vesi eelistatult raku, mis võib viia raku lõhkemiseni. Erütrotsüütide lagunemist hüpotoonilises lahuses nimetatakse hemolüüsiks.

III p e a t ü k k .

ELEKTROKEEMIA.

Elektrokeemia on füüsikalise keemia osa, milles käsitletakse elektrolüütide lahuseid ning protsesse, mis kulgevad ionide osavõtul lahuse ja tahke faasi (elektroodi) piirpinnal. Elektrolüütideks nimetame aineid ja süsteeme, milles elektri ülekanne toimub ionide liikumise tulemusena. Elektri ülekandumisele läbi lahus-elektrood eralduspinna kaasnevad aine keemilised muundumised.

Eksperiment näitas, et võrrandid (II,26) ja (II,28) pole kõikide ainete puhul kehtivad isegi mitte lahjendatud lahustes. Eksperimentaalsed ΔT ja π väärtused olid suuremad kui vastavate võrrandite järgi arvutatud suurused. Et saada eksperimendiga kokkulangevaid tulemusi, tõi van't Hoff võrranditesse paranduskoefitsiendi i , mida nimetatakse isotooniliseks koefitsiendiks. Ilmnes, et ainete lahused, mille $i > 1$, juhivad suhteliselt hästi elektrit ja vastavaid aineid hakatigi nimetama elektrolüütideks.

1. Klassikaline elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria.

Elektrolüütide elektrijuhtivuse ning isotoonilise koefitsiendi selgitamiseks lõi S. Arrhenius (1883-87) dissotsi-

atsiooniteooria, mille põhilised seisukohad on järgmised.

1. Elektri kandjateks lahustes on ioonid, mis tekivad lahustumisprotsessis.

2. Kõrvuti ioonidega esineb lahuses alati ka elektrolüüdi molekule. Dissotsiatsiooni iseloomustavaks suuruseks on dissotsiatsiooni aste α , mis on defineeritud kui dissotsieerunud molekulide arvu n suhe kõikide elektrolüüdi molekulide arvusse n_0 lahuses. Lahuse lõpmatul lahjendamisel $\alpha \rightarrow 1$.

3. Dissotsiatsioonile võib rakendada massitoime seadust - ioonide ja dissotsieerumata molekulide vahel on tasekaal.

4. Elektrolüüdi elektrijuhtivus sõltub ioonide kontsentratsioonist ja nende liikumiskiirusest elektriväljas. Ioonide omavahelist mõju võib mitte arvestada.

Dissotsiatsiooni põhjuseks on lahusti (vee) polaarsete molekulide toime. Ioonid on lahuses solvatiseerunud. Kaasaja seisukohalt koosnevad paljud ained juba tahkes (kristallilises) olekus ioonidest. Sel puhul ei teki ioonid lahustumisel, vaid lähevad ainult kristallvõrest üle lahusesse.

S.Arrheniuse elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria alusel on lihtne mõista isotoonilise koefitsiendi olemust. Nii osmootne rõhk kui ka lahuse külmumistemperatuuri langus peavad sõltuma lahustatud aine osakeste üldisest hulgast lahuses, milline avalduks elektrolüütide puhul järgmiselt:

$$\sum n_i = (n_0 - n) + \nu n = n_0 [1 + \alpha(\nu - 1)],$$

kus ν näitab mitmeks iooniks laguneb molekul dissotsiatsioo-

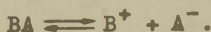
nil. Nüüd saame avaldada i ja α seose

$$i = \frac{\sum n_1}{n_0} = 1 + \alpha(\nu - 1); \quad \alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \quad (\text{III}, 1)$$

2. Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid.

Elektrolüüdid jagatakse tugevateks ja nõrkadeks nende võime järgi dissotsieeruda. Nõrkade elektrolüütide ($\alpha < 1$) katseline uurimine andis Arrheniuse teooriale veenva kinnituse.

Binaarse nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonivõime vaadelda reaktsioonina



Kirjutades antud reaktsiooni tasakaalukonstandi K avaldise ning avaldades ionide kontsentratsioonid selles dissotsiatsioonistatuse kaudu, saame

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

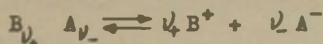
kus c on elektrolüüdi üldkontsentratsioon lahuses. Võrrandit (III,2) nimetatakse W.Ostwaldi lahjenduseaduseks. Nõrgad elektrolüüdid on mitmed alused ja happed (CH_3COOH jt.).

Tugevate hapete ja aluste ning soolade lahuste omadusi polnud Arrheniuse teooria aga võimeline seletama. Nimelt selgus, et massitoime seadusest arvutatud dissotsiatsioonikonstant sõltub kontsentratsioonist ja elektrolüüdi elektrijuhivus sõltub peamiselt tema valentsitüübist. Optilised, termokeemilised jt. uurimused näitasid, et tugevad elektrolüü-

did esinevad lahustes ainult ioonidena ja et Arrheniuse postulaadid mittetäielikust dissotsiatsioonist ning ioonide omavahelise toime puudumisest pole sel puhul õiged.

Arvestades täielikku dissotsiatsiooni ja intensiivset ioonidevahelist toimet, võib oletada tugevate elektrolüütide isegi väga lahjade lahuste omaduste märgatavat kõrvalekaldumist ideaalsete lahuste omadustest. See tegi hädavajalikuks aktiivsusefunktsiooni rakendamise tugevate elektrolüütide omaduste uurimisel. Tavaliselt kasutatakse ioonide keskmise aktiivsuse mõistet.

Oletades tasakaalu ioonide ja mittedissotsieerunud elektrolüüdi (ioonide assotsiaatide) vahel, võime reaktsiooni



jaoks kirjutada termodünaamilise tasakaalutingimuse kujul

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{B^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-} \quad (\text{III,3})$$

Ioonide keskmine aktiivsus a_{\pm} ja keskmine aktiivsuskoeffitsient f_{\pm} avalduvad ülalöeldust lähtudes järgmiselt:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} ; \quad f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (\text{III,4})$$

kus $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Elektrolüütide aktiivsuskoeffitsiente f_{\pm} on võimalik määrata lahuse omaduste eksperimentaalsetel uurimistel (aururõhu mõõtmised, krüoskoopilised mõõtmised, elektromotoorsete jõudude mõõtmised jne.). Empiirilistest andmetest lähtudes esitasid G.N.Lewis ja M.Randall 1921.a.ioonjõu

reegli, mille järgi tugeva elektrolüüdi aktiivsuskoeffitsient on ühesugune püsivaioonjõuga lahustes. Ioonjõud (I) on lahuses ionide olemasolust tingitud elektrivälja intensiivsuse mõõduks, mis arvestab kõikide ioniliikide tõelist kontsentratsiooni lahuses c_i ja nende valentsi z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (\text{III},5)$$

Ioonjõu reegel on õige ainult küllalt lahjade lahuste korral.

Tugevate elektrolüütide aktiivsuskoeffitsiente on võimalik arvutada ka teoreetiliselt. Tugevate elektrolüütide klassikalise teooria esitasid 1923.a. P. Debye ja E. Hückel. Nad leidsid suhteliselt lihtsa tee ionide omavahelise elektrostaatilise toime arvestamiseks, võttes kasutuseleioonatmosfääri mõiste. Igat iooni võib nimelt vaadelda ümbritsetuna vastasioonide atmosfäärist. Tsentraalioon jaioonatmosfäär omavad võrdvastupidist laengut. Ioonide omavaheline toime taandub nüüd tsentraaliooni jaioonatmosfääri vastastikusele toimele.

Esiialgne teooria andis binaarse elektrolüüdi aktiivsuskoeffitsiendi jaoks avaldise

$$\log \gamma_{\pm} = - A z_+ z_- \sqrt{I}, \quad (\text{III},6)$$

kus suurus A on lahustile iseloomulik konstant. Võrrand (III,6) annab teoreetilise põhjenduseioonse jõu reeglile. Tugevate elektrolüütide teooria areneb kaasajal intensiivselt edasi.

Raskesti lahustuvate soolade lahustuvuse hindamiseks kasutatakse lahustuvuskorrutist L , mis

on soola ionide kontsentratsioonide korrutis. Küllastatud tahke soolaga tasakaalus oleva lahuse korral ja konstantsel temperatuuril on see konstantne suurus. Olgu meil sool B_2A_3 , siis selle lahustuvuskorrutis oleks

$$L = a_{B^{3+}}^2 a_{A^{2-}}^3 \quad (\text{III},7)$$

Kasutades võrrandis (III,7) aktiivsuste asemel kontsentratsioone c , saame $AgCl$ lahustuvuskorrutise väljendada

$$L_{AgCl} = c_{Ag^+} c_{Cl^-}$$

Kui nüüd $AgCl$ küllastatud lahusele lisada samanimelise iooniga soola, näiteks KCl , siis korrutise $c_{Ag^+} c_{Cl^-}$ konstantsuse tõttu peab c_{Ag^+} vähenema. Seega väheneb $AgCl$ lahustuvus. Üldjuhul mõjuvad ka erinimelist iooni sisaldavad soolad, kuna nende lisamine muudab I ja \mathcal{K}_\pm väärtusi.

3. Lahuste elektrijuhtivus.

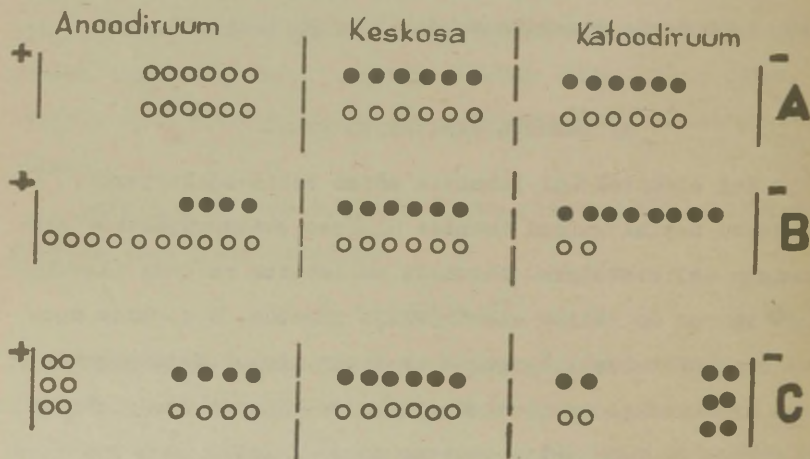
Kui elektrolüüdi lahusele mõjub välis-elektriväli, muutuvad teatud suunad ionide üldises ebakorrapärases liikumises eelistatuteks. Suundade eelistatus on seda ilmsem, mida suurem on välise elektrivälja tugevus, s.o. mida suurem on potentsiaali langus 1 cm kohta. Iooni liikumiskiiruseks nimetatakse eelistatud liikumise kiirust ühe elektroodi suunas ja seda väljendatakse $cm \cdot s^{-1}$. Iooni absoluutseks liikumiskiiruseks nimetatakse tema kiirust, kui potentsiaali gradient on 1 volt $\cdot cm^{-1}$. Ioonide absoluutsed liikumiskiirused on üsna väikesed

($0,0005 - 0,003 \text{ cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Suhteliselt suured on H^+ (H_3O^+) ja OH^- ionide liikumiskiirused vesilahustes, mis on selgitatav vesinik- ja hüdroksiidioonide pideva vahetusega vee molekulide vahel.

Kuna katiooni ja aniooni liikumiskiirused (u_+ ja u_-) pole üldjuhul võrdsed, siis on tarvis teada suurusi, mis iseloomustavad antud liiki ionide poolt ülekantud elektri hulka. Neid suurusi nimetatakse ülekandearvudeks (t):

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (\text{III},8)$$

Erinevus ionide liikumiskiirustes tingib küll erinevuse ülekantavates elektrihulkades, kuid ei riku lahuse elektro-neutraalsust. Sellisele järeldusele jõuame joonisel 9 esi-



● kation ○ anioon

Joonis 9. Ülekandearvude määramise skeem.

tatud skeemi analüüsimisel. Ülekandearvude määramist kirjeldatakse detailselt füüsikalise keemia praktikumi raamatutes ja see põhineb kontsentratsioonide erinevuse määramisel katoodi- ja anoodiruumis.

Aine võimet juhtida elektrivoolu iseloomustatakse erijuhtivusega või eritakistusega. Juhi takistust elektrivoolule (R) väljendab võrrand

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (\text{III},9)$$

kus ρ - eritakistus, aine (lahuse) 1 cm pikkuse servaga kuubi takistus,

l - juhi pikkus (elektroodidevaheline kaugus),

S - juhi ristlõike pindala (elektroodide pind).

Takistuse pöördväärtust nimetatakse elektrijuhtivuseks (L):

$$L = \alpha \frac{S}{l}, \quad (\text{III},10)$$

kus $\alpha = \frac{1}{\rho}$ on erijuhtivus.

Lahuse erijuhtivuseks nimetatakse 1 cm³ lahuse elektrijuhtivust, kui see on asetatud 1 cm² pinnaga kahe teineteisest 1 cm kaugusel asetseva elektroodi vahele.

Elektrolüüdi lahuse erijuhtivus sõltub:

- 1) lahuse kontsentratsioonist,
- 2) elektrolüüdi dissotsiatsioonilastmest,
- 3) elektrolüüdi ja lahusti iseloomust,
- 4) temperatuurist.

Elektrolüütide elektrijuhtivuse võrdlemiseks kasutatakse ekvivalentjuhtivuse (λ) mõistet. Ekvivalent-

juhtivuseks nimetatakse ühte grammekvivalenti lahustunud ainet sisaldava lahuse juhtivust, kui see lahus on asetatud elektrodide vahele, mille kaugus teineteisest on 1 cm. Kummagi elektroodi pindala on sel juhul $\frac{1000}{N}$ cm² ja ekvivalentjuhtivus avaldub valemiga

$$\lambda = \frac{\alpha \cdot 1000}{N} = 1000 \alpha V, \quad (\text{III}, 11)$$

kus N on lahuse normaalsus ning V selle pöördväärtus (lahjendus).

Erijuhtivus on määratud 1 cm servapikkusega lahusekuubis olevate ionide poolt ülekantava elektrihulgaga. Viimane võrdub ionide kontsentratsioonide ja liikumiskiiruste korrutiste summaga. Seega võime ühevalentsete ionidega binnaarse elektrolüüdi erijuhtivuse avaldada

$$\alpha = \frac{N \alpha}{1000} \cdot F(u_+ + u_-), \quad (\text{III}, 12)$$

kus F tähistab Faraday arvu.

Paigutades valemisse (III, 11) α väärtuse võrrandist (III, 12), saame

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-). \quad (\text{III}, 13)$$

Iooni liikumiskiiruse ja Faraday arvu korrutist nimetatakse iooni l i i k u v u s e k s . Liikuvused väljendavad ionide liikumiskiirusi elektrijuhtivuse ühikutes.

Tähistades $u_+ F = \lambda_+$ ja $u_- F = \lambda_-$, saame võrrandile (III, 13) anda kuju

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (\text{III}, 14)$$

Lõpmatul lahjendusel $\alpha \rightarrow 1$ ja ekvivalentjuhtivus saavutab maksimaalse väärtuse (λ_∞),

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-} . \quad (\text{III}, 15)$$

Võrrand (III,15) väljendab F.Kohlrauschi seadust: lõpmatul lahjendusel võrdub ekvivalentjuhtivus ioonide liikuvuste summaga.

Võrranditest (III,14) ja (III,15) avaneb võimalus nõr-
kade elektrolüütide dissotsiatsiooniastme arvutamiseks,
lähtudes lahuse elektrijuhtivuse mõõtmisest

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} . \quad (\text{III}, 16)$$

Asendades α võrrandist (III,16) võrrandisse (III,2) saame
arvutada dissotsiatsioonikonstandi

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)} . \quad (\text{III}, 17)$$

Lahuste elektrijuhtivuse eksperimentaalseid meetodeid
ja nende rakendusi (konduktomeetria) käsitletakse üksikasja-
likult füüsikalise keemia praktikumis. Konduktomeetriliselt
on võimalik määrata näiteks raskesti lahustuva soola lahus-
tuvust, happe või aluse kontsentratsiooni lahuses jne.

Arvestades, et tugevad elektrolüüdid on lahuses iga-
sugustel kontsentratsioonidel täielikult dissotsieerunud,
võiks oletada, et $\lambda = \lambda_{\infty}$. Sellist seost aga pole ioonide
vastastikuste mõjutuste tõttu. λ sõltuvus kontsentratsioo-
nist tugevate elektrolüütide lahjendatud lahustes väljen-
dub Kohlrauschi empiirilise valemiga

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c} , \quad (\text{III}, 18)$$

kus a on lahusti iseloomust sõltuv empiiriline konstant.

Klassikaline elektrijuhtivuse teooria arvestas kesk-

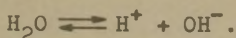
konna takistust iooni liikumisele elektriväljas ainult hõõrdumise kujul. Tugevate elektrolüütide puhul tuleb arvesse veel ionatmosfääri pidurdav toime, mis avaldub elektroforeetilise efekti ja relaksatsiooniefekti näol. Elektroforeetiline efekt on tingitud sellest, etioon liigub temale vastuliikivas ionatmosfääris. Ioonatmosfääri laengukese on tsentraaliooni taga, mistõttu viimase liikumine aeglustub. Relaksatsiooniefekt avaldub ionatmosfääri deformeerumises. Ioonatmosfääri tekkimine iooni ees ja kadumine iooni taga ei toimu silmapilkselt, selle tulemusena ionatmosfäär deformeerub ja tsentraaliooni liikumine pidurdub.

Küllalt kõrge sageduse juures (10^6 Hz ja enam) hakkab λ sageduse suurenedes kasvama, mis on tingitud relaksatsioonitungi vähenemisest. Sagedustel 10^8 – 10^9 Hz jääb ionatmosfäär täiesti sümmeetriliseks ja λ läheneb piirväärtusele (Debye–Falkenhageni efekt).

Tugevas elektriväljas elektrolüüdi elektrijuhtivus kasvab ja saavutab küllalt kõrge väljatugevuse korral piirväärtuse, mis langeb kokku elektrolüüdi ekvivalentjuhtivusega lõpmatul lahjendusel. See nähtus (Wieni efekt) on tingitud ionatmosfääri pidurdava mõju vähenemisest iooni suure liikumiskiiruse korral. Väga kõrge väljatugevuse korral ioon jätab liikumisel ionatmosfääri maha ja relaksatsiooniefekt ning elektroforeetiline efekt võrdsustuvad nulliga.

4. Vee elektrolüütiline dissotsiatsioon.

Vesi on nõrk elektrolüüt ja annab dissotsieerumisel võrdsel hulgal H^+ ning OH^- (ideaalne amfolüüt),



Rakendades dissotsiatsioonile massitoime seadust, võime kirjutada

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}. \quad (III,19)$$

Kuna vesi dissotsieerub väga vähe ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$), siis võime $[H_2O]$ lugeda püsivaks ning tähistada

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_v. \quad (III,20)$$

Suurust K_v nimetatakse v e e i o o n k o r r u t i - s e k s ning temperatuuril $24,3^\circ C$ on $K_v = 10^{-14}$. Vee ioonkorrutise väärtus püsival temperatuuril pole konstantne mitte üksnes puhtas vees, vaid ka kõikides vesilahustes.

Lahuse reaktsioon on määratud $[H^+]$ ja $[OH^-]$ suhtega. Kui $[H^+] = [OH^-]$, on lahus neutraalne, kui $[H^+] > [OH^-]$, siis on lahus happeline ja kui $[H^+] < [OH^-]$, on lahus aluselise reaktsiooniga. Lahuse reaktsiooni iseloomustamiseks on küllaldane teada, kas $[H^+]$ või $[OH^-]$, sest teise saab siis arvutada (III,20) alusel. Praktikas iseloomustatakse lahuse reaktsiooni suurusega pH (vesinikeksponent), mis on defineeritud kui negatiivne kümnendlogaritm vesinikioonide kontsentratsioonist

$$pH = - \log [H^+]. \quad (III,21)$$

Võrrand (III,21) on õige ainult lahjendatud lahuste puhul.

Üldjuhul on $[H^+]$ asemel võrrandis a_{H^+} .

Puhtas vees oli $[H^+] = [OH^-]$, millest $[H^+]^2 = 10^{-14}$, $[H^+] = 10^{-7}$ ja $pH = 7$. Seega neutraalse lahuse $pH = 7$, happelise lahuse $pH < 7$ ja leelise lahuse $pH > 7$. Nimetatud seosed kehtivad küllaldase täpsusega toatemperatuuril. Kõrgematel ja madalamatel temperatuuridel tuleb arvestada, et vee dissotsiatsioon kui endotermiline protsess kulgeb eelistatult temperatuuri tõustes. See vee dissotsiatsiooniastme sõltuvus temperatuurist tingib ka neutraalse lahuse pH sõltuvuse temperatuurist; temperatuuril $0^\circ C$ on see 7,97, temperatuuril $100^\circ C$ aga 6,12.

Lahuse pH on määratud vabade vesinikioonide kontsentratsiooniga (gramm-iooni liitris). Kui eeldame, et $\alpha = 1$ ja $\beta = 1$, siis on 0,1 normaalse tugeva happe lahuse $pH = 1$ ja 0,1 normaalse tugeva leelise lahuse $pH = 13$. Vabade vesinikioonide kontsentratsioon (aktiivne happesus) nõrga happe lahuses avaldub happe kontsentratsiooni ja dissotsiatsiooniastme korrutisena.

5. Tasakaal elektrolüütide lahustes.

Rakendades nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonile massitoime seadust, saame väljendada $[H^+]$ nõrga happe ning $[OH^-]$ nõrga aluse lahuses järgmiselt:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_h c_h (1 - \alpha)}, \\ [OH^-] &= \sqrt{K_a c_a (1 - \alpha)}, \end{aligned} \quad (III, 22)$$

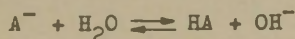
kus K_h ja c_h tähistavad happe dissotsiatsioonikonstanti

ning happe üldkontsentratsiooni ja K_a , c_a vastavalt aluse dissotsiatsioonikonstanti ning üldkontsentratsiooni. Kui $\alpha \rightarrow 0$, siis võib elektrolüüdi üldkontsentratsiooni lugeda võrdseks tasakaalukontsentratsiooniga, ning valemid (III,22) võtavad kuju

$$[H^+] = \sqrt{K_h c_h}, \quad [OH^-] = \sqrt{K_a c_a}. \quad (III,23)$$

Vesilahustes alati esinevad vesinik- ja hüdroksiidioonid kutsuvad soolade lahustumisel esile hüdroolüüsi nähtuse. Hüdroolüüs seisneb soola lagunemises vee toimel, kusjuures tekivad alus ja hape. Hüdroolüüsi kulgemiseks on vajalik, et sool oleks moodustunud kas nõrgast alusest või nõrgast happest. Soolade hüdroolüüs reeglina ei kulge lõpuni ja me võime seda vaadelda pöörduva reaktsioonina.

Kui meil on tugeva aluse ja nõrga happe sool (näiteks CH_3COONa), siis hüdroolüüs on kirjeldatav reaktsiooni võrrandiga



ning reaktsiooni tasakaalukonstant seosega

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}.$$

Lugedes $[H_2O]$ konstantseks (lahjendatud lahus), saame väljendada hüdroolüüsi konstandi ($K_{Hüdr.}$):

$$K_{Hüdr.} = K[H_2O] = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_v}{K_h}. \quad (III,24)$$

Vaadeldaval juhul on $[HA] = [OH^-]$ ning kui hüdroolüüs on ainult väike osa kõigest lahustunud ioonidest, siis $[A^-]$ on

ligikaudu võrdne soola üldkontsentratsiooniga c_s . Toodud eeldus võimaldab võrrandi (III,24) alusel lihtsalt tuuletada $[H^+]$ ja $[OH^-]$ avaldised

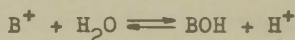
$$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{Hüdr.}} c_s} = \sqrt{\frac{K_v}{K_h} c_s}, \quad (\text{III,25})$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v K_h}{c_s}}.$$

Hüdrolüüsi aste β , mis on defineeritud kui hüdrolüüsunud soola kontsentratsiooni suhe soola üldkontsentratsioonisse, on arvutatav seosest

$$\beta = \frac{[OH^-]}{c_s} = \sqrt{\frac{K_v}{K_h c_s}}. \quad (\text{III,26})$$

Nõrga aluse ja tugeva happe soola hüdrolüüsi kirjeldab võrrand



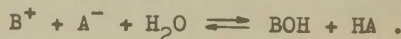
ja keskkonna reaktsioon on sel juhul happeline. Kasutades eelmise näitega analoogilist arutluskäiku, saame seosed

$$K_{\text{Hüdr.}} = \frac{K_v}{K_a},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{Hüdr.}} c_s} = \sqrt{\frac{K_v}{K_a} c_s}, \quad (\text{III,27})$$

$$\beta = \frac{[H^+]}{c_s} = \sqrt{\frac{K_v}{K_a c_s}}.$$

Nõrga happe ja nõrga aluse soolad hüdrolüüsuvad eelmistega võrreldes rohkem ning hüdrolüüsi väljendab võrrand



Sel juhul

$$K_{\text{Hüdr.}} = \frac{K_v}{K_h K_a},$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v K_h}{K_a}}, \quad (\text{III}, 28)$$

$$\beta = \sqrt{K_{\text{Hüdr.}}} = \sqrt{\frac{K_v}{K_a K_h}}.$$

Võrrandist (III,24) nähtub, et lahuse lahjendamine soodustab hüdroolüüsi. Hüdroolüüsi soodustab samuti kõrge temperatuur, kuna K_v kasvab temperatuuri tõstmisel rohkem kui K_a ja K_h .

Kui lahuses on nõrk hape ja selle sool tugeva alusega või nõrk alus ja selle sool tugeva happega, käitub ta puhverlahusena. P u h v e r l a h u s t e k s nimetatakse lahuseid kindla vesinikioonide kontsentratsiooniga, mis peaaegu ei sõltu lahjendusest ja vähe muutub teatud koguse happe või aluse lisamisel.

Vaatleme kõigepealt nõrgast hapest ja selle soolast tugeva alusega ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) puhversüsteemi. Happe dissotsiatsioonikonstandi avaldisest saame väljendada vesinikioonide kontsentratsiooni

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^+]}. \quad \cdot$$

Kuna sool on täielikult dissotsieerunud ja happe dissotsiatsioon praktiliselt tagasi tõrjutud, kehtivad seosed $[A^+] \approx c_s$ ja $[HA] \approx c_h$. Vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks puhversegus saame ülalöeldu põhjal valemi

$$[H^+] = K_a \frac{c_h}{c_s}. \quad (\text{III}, 29)$$

Nõrga aluse ja selle soola segu korral saame analoogilise

arvutusvalemi

$$[\text{OH}^-] = K_a \frac{c_a}{c_s}. \quad (\text{III}, 30)$$

Puhverlahuste puhverdamisvõime iseloomustamiseks kasutatakse puhvermahtuvust. Sellena mõistetakse tugeva aluse või happe grammekvivalentide hulka, mida on tarvis lisada ühele liitrile puhverlahusele, et muuta selle pH ühe ühiku võrra.

Protsessid elavates organismides kulgevad reeglina kindla pH juures. Veri on suure puhverdusvõimega puhverlahus. Põhiliseks pH säilitavaks osaks on veres nn. bikarboonaatne segu $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$. Kui veres tõuseb CO_2 sisaldus (pH väheneb) erutub hingamistsentrum ja üleliigne CO_2 eemaldatakse. Puhverlahustena käituvad ka looduslikud veed, mille reaktsioonist sõltub vees elunevate organismide elutegevus.

Lahuste pH määramiseks kasutatakse kolorimeetrilist või potentsiomeetrilist meetodit. Kolorimeetriline meetod põhineb indikaatorite värvuse sõltuvusele keskkonna reaktsioonist. Indikaatorid on tavaliselt nõrkade aluseliste või happeliste omadustega orgaanilised ained, mille dissotsieerumata molekulidel ja ioonidel on erinevad värvused. Potentsiomeetrilist meetodit käsitleme edaspidi.

6. Nähtused piirpinnal metall-lahus.

Metalli kristallvõre koosneb katioonidest, mille vahel liiguvad teatud vabadusega elektronid. Elektronide

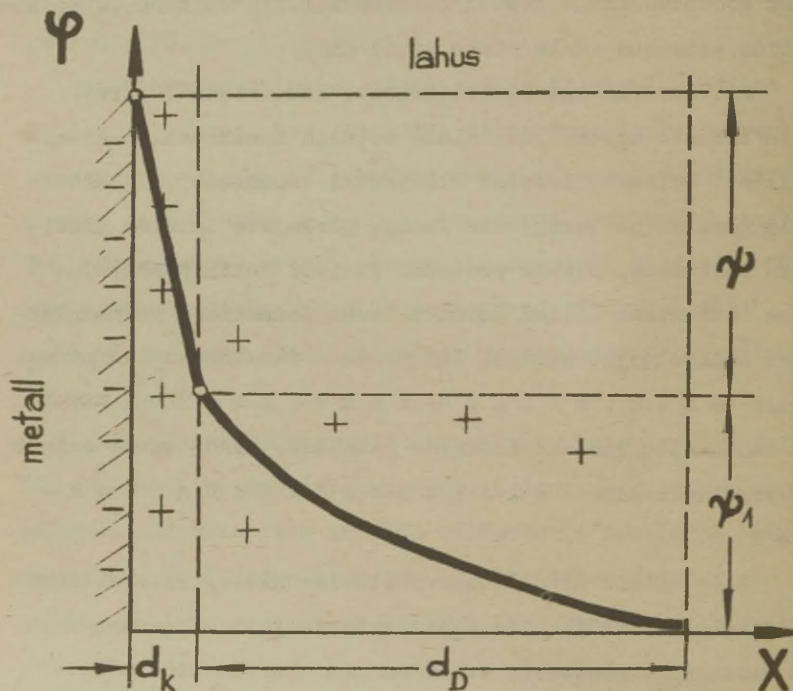
energia metallis on madalam kui vabas olekus, seega elektroni (e^-) viimiseks metallist välja tuleb kulutada tööd, mida nimetatakse elektroni väljumistööks. Kui kaks erinevat metalli viia kontakti, siis teatud osa elektronidest läheb väiksema väljumistööga metallist üle suurema väljumistööga metalli. Nii tekib metallide kontaktipotentsiaal, mille olemasolu tegi kindlaks juba A. Volta 1800.a. Kui mitmest metallist koosneva ahela otstes on sama metall, siis on potentsiaalide erinevus ahela otste vahel null.

Kui asetada metall polaarsesse lahustisse (vette), siis lahusti molekulide toimel metalli ioonid väljuvad metallist. Esimeste ionide üleminekul lahusesse jääb metallile negatiivne laeng, mis muudab järgmiste ionide ülemineku raskemaks. Lõpuks protsess peatub, tekib tasakaalulek. Lahusesse läinud metalli ioone tõmmatakse vastasnimelise laengu mõjul metalli lähedusse - faaside eralduspinnal tekib **e l e k t r i l i n e k a k s i k k i h t**. Metall ja lahus on erinevate laengute kandjaks, nende vahel esineb potentsiaali hüpe - **e l e k t r o o d i p o t e n t s i - a a l**.

Kui asetada metall tema soola lahusesse, võib eelistatult kulgeda nii ionide üleminekul metallist lahusesse kui ka vastupidi. Protsessi suund on määratud ionide vaba energia väärtustega eri faasides. Kuna me vaba energia absoluutväärtusi ei tea, ei saa me ka määrata elektrodipotentsiaali φ absoluutväärtust. Elektrodipotentsiaalide mõõdetakse suhtelise skaalaga, mille nullpunktiks on valitud

vesinikelektroodi standardpotentsiaal.

Ioonid lahuses, elektroodi läheduses, alluvad ühelt poolt elektrostaatilisele tõmbetungile ning teiselt poolt difusioonile. Viimane püüab ioone elektrilisest kaksikkihist välja viia, ühtlustada ioonide kontsentratsiooni kogu lahuse ruumalas. Difusiooni tõttu muutub elektriline kaksikkiht difuusseks (joon. 10). Elektriline kaksikkiht võib

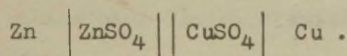


Joonis 10. Elektrilise kaksikkihi ehitus ja potentsiaali langus kaksikkihis. d_k - kompaktse kaksikkihi paksus, d_D - difuusse kaksikkihi paksus, ψ - potentsiaali langus kompaktse kaksikkihis, ψ_1 - potentsiaali langus kaksikkihi difuusses osas.

tekkida ka ionide või polaarsete molekulide adsorptsiooni tulemusena tahkel ainel (vt. II osa VI pt.).

7. Elektromotoorne jõud. Elektrodipotentsiaal.

Kui ühendada juhtmega kaks elektroodi ning viia vastavad lahused kontakti (tavaliselt elektrolüütilise silla abil), tekib moodustunud suletud ahelas elektrivool. Saadud seadist nimetatakse galvaanielemendiks. Galvaanielemendis saadakse elektrienergiat elektroodidel kulgevate keemiliste protsesside arvel. Üheks lihtsamaks galvaanielemendiks on Danielli-Jakobi element, mis koosneb kahest poolelemendist: Zn elektrodist $ZnSO_4$ -lahuses ja Cu elektrodist $CuSO_4$ -lahuses. Nimeetatud elementi võib skeemiliselt kujutada järgmiselt:



Kuna Zn elektroodi potentsiaal on negatiivsem kui Cu elektroodi potentsiaal, siis hakkavad elektronid ahela ühendamisel liikuma tsingilt vasele. Metall-lahus piirpindadel rikutakse tasakaaluolek, Zn hakkab lahustuma ja Cu^{++} taanduma. Protsess kulgeb isevooluliselt. Elektroodi, millel toimub redutseerimisreaktsioon (Cu), nimetatakse katoodiks ja elektroodi, millel toimub oksüdeerimisreaktsioon (Zn), anoodiks.

Elektroodidevaheline pinge on määratud nende potentsiaalide erinevusega. Kui elementi läbiva voolu tugevus läheneb nullile, siis kulgevad reaktsioonid elektroodidel

lõpmata aeglaselt ja element töötab pöörduvalt. Pöörduvalt töötava galvaanielemendi elektrootide vahel on maksimaalne pinge ja sellist pinget nimetatakse e l e k t r o m o - t o o r s e k s j õ u k s E . Mittepöörduvalt töötava elemendi klemmpinge on alati väiksem kui elektromotoorne jõud.

Pöörduva galvaanielemendi elektromotoorne jõud on oma olemuselt termodünaamiline suurus. Seega on galvaanielemendis võimalik uurida reaktsioone nende pöörduval kulgemisel. Selleks et reaktsioon oleks praktiliselt pöörduv, peab aga elementi läbiv vool olema võimalikult väike. See tingimus on rahuldatud galvaanielementide uurimisel kompensatsioonimeetodil, kus elementi läbiv vool on ainult 10^{-8} - 10^{-10} amprit. Kompensatsioonimeetodit käsitletakse üksikasjalikult füüsikalise keemia praktikumis.

Pöörduva galvaanielemendi maksimaalne kasulik töö on võrdne elektrilise tööga A_e , mis avaldub elektromotoorse jõu ja ülekantud laengu korrutisena:

$$A_e = zFE, \quad (\text{III}, 31)$$

kus z tähistab elementaaraktist osavõtivate elektronide arvu (iooni valentsi muutust elektrootreaktsioonis) ja F on Faraday arv (ühe gramm-ekvivalendi aine reageerimisel ühelt elektrootilt teisele läinud elektrihulk; 96 500 kulonit). Lähtudes võrranditest (III, 31) ja reaktsioonist osavõtivate ainete aktiivsuste kaudu avaldatud reaktsiooni isotermi võrrandist, saame galvaanielemendi E siduda elektrootreakt-

siooni tasakaalukonstandiga

$$zFE = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod a_i}{\prod a_j}, \quad (\text{III},32)$$

kus $\prod a_i$ ja $\prod a_j$ tähistavad vastavalt reaktsiooni produktide ja lähteainete aktiivsuste korrutisi algolekus. Võrrandi (III,32) teisendamisel saame elektromotoorse jõu avaldise

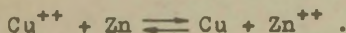
$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_i}{\prod a_j},$$

mille reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsustest mitte-sõltuvat osa nimetatakse **standardseks elektromotoorseks jõuks** (E^0):

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \quad (\text{III},33)$$

E^0 on keemilises galvaanielemendis kulgevale reaktsioonile iseloomulik suurus.

Vask-tsink elemendis kulgeb reaktsioon



Elemendi elektromotoorne jõud avalduks ülalöeldu põhjal

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{++}}}.$$

Kuna aga puhaste tahkete ainete aktiivsused loetakse võrdses ühega, siis a_{Zn} ja a_{Cu} jäetakse E avaldisse tavaliselt kirjutamata.

Galvaanielemendis kulgevat protsessi võib vaadelda anoodil ja katoodil kulgevate reaktsioonide liitumise tulemusena. Võiks oletada, et galvaanielemendis kulgeva reaktsi-

ooni maksimaalne töö kujutab endast samuti elektrodiprot-
 sesside maksimaalse töö summat. Ka elemendi elektromotoor-
 set jõudu peaks nüüd saama avaldada kahe suuruse summana,
 millest kumbki iseloomustaks ainult ühel elektroodil kul-
 gevat protsessi. Ühel elektroodil toimuva reaktsiooniga
 seotud elektromotoorse jõu osa nimetataksegi selle elekt-
 roodi potentsiaaliks. Kuna reaktsioonid anoodil ja katoodil
 on oma loomult vastassuunalised, siis avaldub E nende po-
 tentsiaalide vahena

$$E = \Delta \varphi = \varphi_2 - \varphi_1. \quad (\text{III},34)$$

Jagades vask-tsink elemendi elektromotoorse jõu avaldise
 kaheks analoogiliseks osaks

$$E = (\varphi^\circ_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{++}}) - (\varphi^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{++}}),$$

saame (III,34) arvestades kirjutada vastavate elektrodide
 elektrodipotentsiaalide avaldised. Üldkuju avalduks
 elektrodipotentsiaali avaldis (Nernsti võrrand)

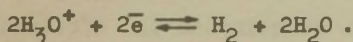
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a, \quad (\text{III},35)$$

kus φ° on standardpotentsiaal, potent-
 siaali määravate ioonide aktiivsusest a mittesõltuv potent-
 siaali osa. Sageli nimetatakse φ° ka normaalpotentsiaa-
 liks, sest ta määrab elektroodi potentsiaali lahuses, kus
 $a = 1$. Metallelektroodide standardpotentsiaalid on pinge-
 rea kvantitatiivseks väljenduseks, näiteks $\varphi^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}} =$
 $= -3,045 \text{ V}$, $\varphi^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$, $\varphi^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$.

8. Elektroodide klassifikatsioon.

Elektroode, mille potentsiaal on määratud tasakaaluga elektroodi ja lahuses olevate katioonide (või anioonide) vahel, nimetatakse esimest liiki elekt-roo-dideks. Katiooni suhtes pöörduvalt käituvad metallelektroodid (Cu^{++}/Cu) ja vesinikelektrood.

Vesinikelektrood kujutab endast vesinikku adsorbeerivast metallist (Pt, Pd) elektroodi, mis on asetatud gaasilise vesinikuga küllastatud vesi-lahusesse. Vesinikelektroodi potentsiaal iseloomustab tasakaalu metallil adsorbeerunud vesiniku ja lahuses olevate vesinikioonide vahel



Kuna elektroodi metall on valitud mittelahustuv, siis elektroodipotentsiaal sõltub ainult vesinikioonide aktiivsusest lahuses ja vesiniku partsiaalrõhust lahuse kohal:

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (\text{III},36)$$

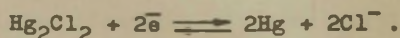
Vesinikelektroodi kasutatakse võrdluselektroodina, mille suhtes mõõdetakse uuritavate elektroodide potentsiaale. Kui asendada võrrandisse (III,36) arvulised väärtused, saame temperatuuril 20°C ja gaasilise vesiniku rõhul 1 atm seose

$$\varphi = -0,058 \text{ pH}. \quad (\text{III},37)$$

Võrrandid (III,36) ja (III,37) on pH potentsiomeetrilise määramise aluseks vesinikelektroodi abil.

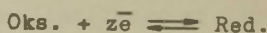
Kui elektrod töötab pöörduvalt nii aniooni kui ka katiooni suhtes, nimetatakse teda teist liiki elektrodiks. Teist liiki elektrodideks on metallelektroodid, mis on asetatud selle metalli raskesti lahustuva soola ning viimasega ühist aniooni omava hästi lahustuva elektrolüüdi lahusesse, näiteks hõbe-hõbekloriid-elektrood $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl}$ ja kalomelelektrood $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$.

Kalomelelektroodi potentsiaali määravaks raktsiooniks on



Hg_2^{2+} aktiivsus lahuses on määratud Hg_2Cl_2 lahustuvuskorru-tisega, mis omakorda on määratud Cl^- aktiivsusega lahuses. Seega sõltub kalomelelektroodi potentsiaal KCl kontsentratsioonist lahuses ning küllastatud KCl lahuse korral, temperatuuril 25°C on see 0,2412 V.

Kuigi igasugust elektrodiprotsessi võib vaadelda redoksreaktsioonina, on kokku lepitud nimetada redokselektroodideks elektroode, mis võtavad lahuses toimuvatest redoksreaktsioonidest osa ainult elektronide kandjatena. Redoksreaktsioonile

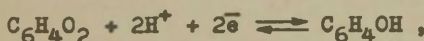


vastav elektrodipotentsiaal avaldub eelmises punktis käsitletud kaalutlustest lähtudes võrrandina

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}}}{a_{\text{Red.}}}, \quad (\text{III, 38})$$

kus $a_{\text{Oks.}}$ ja $a_{\text{Red.}}$ tähistavad aine oksüdeeritud ja redutseeritud vormide aktiivsusi. Antud süsteemile on iseloomulikuks suuruseks standardne redokspotentsiaal φ° , mis on võrdne potentsiaaliga juhul, kui $a_{\text{Oks.}} = a_{\text{Red.}}$. Redokselektroodi näiteks võib olla Fe^{3+} ja Fe^{2+} sisaldavasse lahusesse viidud Pt-elektrood. Kahest redokselektroodist koosnev ahelat nimetatakse redokساهelaks.

Võrdluselektroodina kasutatakse elektroodpotentsiaalide ja lahuste pH määramisel kinhüdron-redokselektroodi. Kinhüdronielektrood kujutab endast siledat plaatinaelektroodi kinhüdroni ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) lahuses. Vesilahuses kinhüdron dissotsieerub osaliselt, andes lahusesse võrdsel hulgal kinooni ja hüdrokinooni. Happelises või neutraalses lahuses kulgeb pöörduv reaktsioon



mis määrab elektroodipotentsiaali

$$\varphi_{\text{kh}} = \varphi^\circ_{\text{kh}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{k}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{h}}} . \quad (\text{III}, 39)$$

Kuna kinooni ja hüdrokinooni aktiivsused kinhüdroni lahuses on võrdsed ($a_{\text{k}} = a_{\text{h}}$), sõltub kinhüdronielektroodi potentsiaal φ_{kh} vesinikioonide aktiivsusest analoogiliselt vesinikelektroodi potentsiaaliga

$$\varphi_{\text{kh}} = \varphi^\circ_{\text{kh}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} . \quad (\text{III}, 40)$$

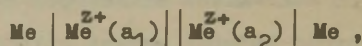
Standardpotentsiaal $\varphi^\circ_{\text{kh}}$ temperatuuril 20°C on $0,703$ V.

9. Kontsentratsioonielemendid.

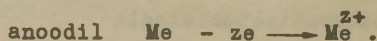
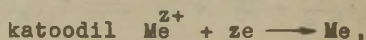
Difusioonipotentsiaal.

Kontsentratsioonielemendid koosnevad kahest ühesugusest elektroodist, mis asuvad samade ioonide erinevate aktiivsustega (kontsentratsioonidega) lahustes. Elektrienergia tekib kontsentratsioonielemendis tööst, mis vabaneb aine ülekandel kõrgemalt kontsentratsioonilt madalamale.

Olgu meil kontsentratsioonielement



kus a_1 ja a_2 tähistavad metalli-ioonide aktiivsusi erinevates lahustes. Kui $a_1 < a_2$, siis vasakpoolne elektrood on elemendis negatiivseks ja parempoolne positiivseks poolseks. Elemendi töötamisel kulgevad elektroodidel järgmised reaktsioonid:



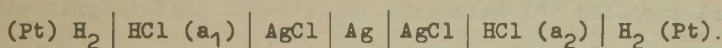
Kontsentratsioonielemendi elektromotoorne jõud avaldub võrrandina

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} . \quad (\text{III}, 41)$$

Galvaanielemendis, mis sisaldab erinevate elektrolüüdilahuste kokkupuutepindu, on E väärtuses lisaliikmena difusioonipotentsiaal. Difusioonipotentsiaal φ_d tekib tänu elektrilise kaksikkihi moodustumisele lahuste kokkupuutepinnal elektrolüütide ioonide liikumiskiiruste erinevuse tõttu. Difusioonipotentsiaal võib esineda nii keemilistes galvaanielementides kui ka kont-

sentratsioonielementides. Difusioonipotentsiaali väärtus on tavaliselt väike (ei ületa 10 - 20 mV) ja selle arvessevõtmine elektromotoorsete jõudude määramisel küllalt keerukas. Seetõttu püütakse E mõõtmiste käigus difusioonipotentsiaalset hoopiski vabaneda.

Difusioonipotentsiaal on null, kui kaotada elektrolüüdilahustevahelised piirpinnad elemendis. See ongi teostatud nn. ülekandeta kontsentratsioonielementides, mis koosnevad kahest katiooni ja kahest aniooni suhtes pöörduvalt töötavast elektroodist erineva kontsentratsiooniga elektrolüüdilahustes, näiteks



Kuna elektrolüüdilahuste piirpindu pole paljudel juhtudel võimalik kaotada, siis ühendatakse lahused elemendis KCl- või KNO_3 -lahusega täidetud elektrolüütilise silla abil. Et K^+ , Cl^- ja NO_3^- liikuvused on praktiliselt võrdsed, on silla otste ja lahuste vahel esinev difusioonipotentsiaal väga väike ja seda võib mitte arvestada.

10. Elektroodiprotsessid.

Eelmistes punktides vaatlesime galvaanilistes elementides kulgevaid protsesse pöörduvatena, märkides ainult, et mittepöörduvalt töötava elemendi klemmpinge on elektromotoorsest jõust väiksem. Mittepöörduvaid protsesse võib elektroodidel esile kutsuda ka välise elektrivoolu toimel. Protsessi, kus keemilised reaktsioonid kulgevad süsteemi

läbiva välise elektrivoolu toimet, nimetatakse elektrolüüsiks. Seoseid süsteemi läbiva elektrihulga ning selle toimet esilekutsutud keemiliste muundumiste vahel on kirjeldatud M. Faraday elektrolüüsi seadustega. Elektrienergia kulumingi ainehulga läbireageerimiseks elektrolüüsil sõltub peale süsteemi läbiva elektrihulga ka elektroodile rakendatud pingest.

Küllalt suure voolu läbijuhtimisel tasakaalus olevast elektrolüüdist nihkub selle potentsiaal taskaalupotentsiaalid positiivsete või negatiivsete potentsiaali väärtuste suunas, vastavalt sellele, kas elektrood töötab elektrolüüsil anoodina või katoodina. Elektroodi potentsiaali nihevoolu läbiminekul nimetatakse polarisatsiooniks. Polariseerimise põhjuseks võib olla reageerivate osakeste difusiooni aeglusest tingitud kontsentratsiooni muutus elektroodi lähedal - kontsentratsioonipolarisatsioon või pidurdus elektroodi protsessi kulgemises - elektrokeemiline polarisatsioon.

Tasakaal elektroodi ja lahuse vahel, mis määrab elektroodi potentsiaali φ , on dünaamiline, s.t. tasakaaluolekus toimub elektroodi ja lahuse vahel pidev osakeste vahetus, mille kiirus mõlemas suunas on võrdne. Faaside eralduspinna läbimise kiirust laetud osakeste poolt väljendame elektrilistes ühikutes. Tasakaalu puhul voolutugevus läbi faaside eralduspinna mõlemas suunas (\vec{i} ja \overleftarrow{i}) on võrdne ning seda nimetatakse vahetusvooluks (i_0). Vahetusvool

määrab elektrodide polariseeritavuse. Kui vahetusvool on suur, siis elektroodi läbiv väline vool i , mis avaldub otse ja pöördprotsessi kiiruste vahena ($i = \bar{i} - \bar{i}$), ei suuda märgatavalt muuta elektrodipotentsiaali väärtust. Sel juhul on meil tegemist mittepolariseeritavate elektrodidega. Mittepolariseeritava elektroodi potentsiaal ei sõltu praktiliselt voolu läbiminekest nõrkade ja mõõdukate voolutugevuste korral. Mittepolariseeritavateks elektrodideks on näiteks kalomelelektrood ja hõbekloriidelektrood. Kui i_0 on väike, on tegu hästipolariseeritavate elektrodidega (kloorelektrood jt.).

Kui elektrokeemiline reaktsioon kulgeb aeglaselt, siis selle kiiruse tõstmiseks on vaja muuta elektroodi potentsiaali, võrreldes tasakaalupotentsiaaliga. Elektrokeemilise reaktsiooni aeglusest tingitud voolu all oleva elektroodi potentsiaali (φ_i) nihet sama elektroodi tasakaalupotentsiaali suhtes nimetatakse antud reaktsiooni ülepingsiks (η):

$$\eta = \varphi - \varphi_i \quad (\text{III},42)$$

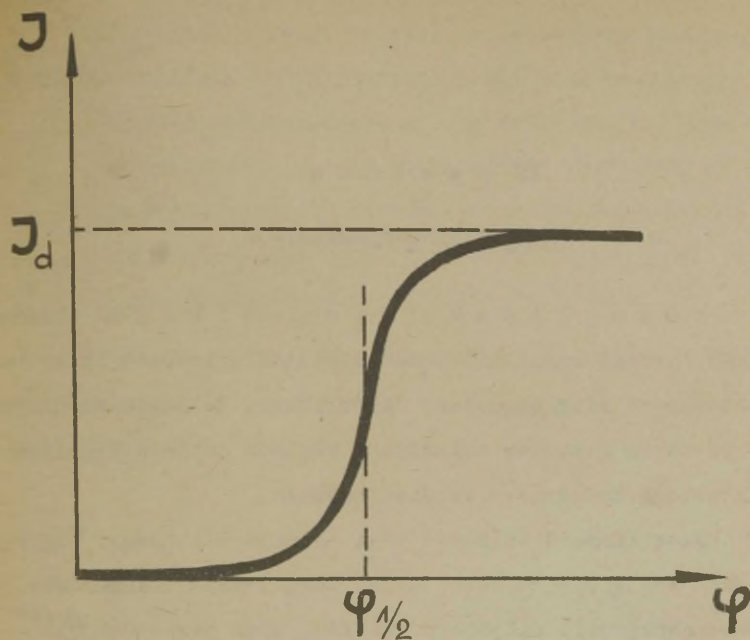
Ülepinge ja voolutiheduse (i) vahelist seost väljendab J.Tafeli poolt 1905.a. antud võrrand

$$\eta = a + b \log i, \quad (\text{III},43)$$

kus a ja b on empiirilised konstandid. Võrrand (III,43) on väga laias reaktsioonikiiruste vahemikus kehtiv kineetiline seos (vt. IV pt.). Võrrandil on kaasajal mitmeid teoreetilisi põhjendusi.

Kui elektroodidele rakendada väike väline alalispinge, siis elektrolüüdi lahusest praktiliselt voolu läbi ei lähe. Pinge edasisel suurendamisel algab alates teatud väärtusest voolu järsk tõus ahelas. Minimaalset pinget, mille puhul toimub elektrolüüs, nimetatakse elektrolüüdi l a g u n e - m i s p i n g e k s . Lagunemispinge sisaldab endas elektrolüüsil tekkiva elemendi elektromotoorset jõudu, katood- ja anoodprotsessi ülepinget ning lahuse takistusest tingitud oomilist pingelangust lahuses.

Lahuse elektrolüüsimisel saadud pinge ja voolutugevuse vahelise seose (voltamper-kõvera) järgi on võimalik teha järeldusi lahuse kvalitatiivse ja kvantitatiivse koostise kohta. Meetodit, kus lahuse analüüs teostatakse erilistes tingimustes läbiviidud elektrolüüsi abil, nimetatakse polarograafiliseks analüüsiks. Polarograafilise meetodi esitas 1922.a. tšehhi teadlane J. Heyrovsky. Polarograafilisel meetodil valitakse üks elektrod hästi polariseeritav (tavali- selt elavhõbe-tilkelektrod) ja teine praktiliselt mittepo- lariseeritav (kalomelelektrod, suurepinnaline Hg-elektrod). Nendes tingimustes kulutatakse elektrolüüsil rakendatud pin- ge praktiliselt ainult hästi polariseeritava elektroodi po- tentsiaali muutmiseks. Elektrolüüsi tulemusena saadud pola- rogrammil (joon. 11) iseloomustab elektrolüüsitavat ainet poollainepotentsiaal $\varphi_{\frac{1}{2}}$ ja selle kontsentratsiooni piirilise difusioonivoolu tugevus I_d .



Joonis 11. Polarogramm.

IV p e a t ü k k .

KEEMILINE KINEETIKA.

Keemiliseks kineetikaks nimetakse õpetust keemiliste reaktsioonide kiirusest ja selle sõltuvusest mitmesugustest faktoritest. Reaktsiooni kiiruse ja selle muutmise võimaluste küsimus on esmajärgulise tähtsusega kaasaegses keemiatööstuses.

Reaktsioonid toimuvad väga erineva kiirusega. Reaktsioon $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ vajab märgatavaks kulgemiseks toatemperatuuril miljoneid aastaid, kuna temperatuuril 800°C kulgeb see plahvatusega.

1. Reaktsiooni kiirus.

Reaktsiooni kiirust (v) mõõdetakse ajaühikus läbireageerinud aine hulgaga - kontsentratsiooniga (c) muutusega ajaühikus (t). Kuna kontsentratsioonid reaktsiooni vältel muutuvad, saame rääkida reaktsiooni keskmisest kiirusest (\bar{v}) antud ajaühiku kohta

$$\bar{v} = - \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (\text{IV}, 1)$$

ja reaktsiooni tõelisest kiirusest antud ajamomendil

$$v = - \frac{dc}{dt}, \quad (\text{IV}, 2)$$

kus c on lähteainete kontsentratsioon.

Reaktsiooni kiiruse sõltuvus reageerivate ainete kontsentratsioonidest on väljendatud massitoime seadusega.

Konstantsel temperatuuril on reaktsiooni kiirus proportsionaalne reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega, kusjuures kontsentratsioonid on võetud astmes, mis on võrdne vastava aine valemis esoleva koefitsiendiga reaktsiooni võrrandis.

Massitoime seadus on keemilise kineetika põhiseadus.

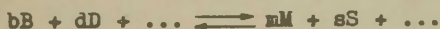
Reaktsiooni $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ puhul saame otsese ja pöördreaktsiooni kiirused väljendada

$$v_1 = k_1 c_{H_2} c_{I_2},$$

$$v_2 = k_2 c_{HI}^2,$$

kus k_1 on otsese ja k_2 pöördreaktsiooni kiirusekonstant.

Üldistatud reaktsiooni



puhul saame otsese reaktsiooni kiiruse avaldiseks

$$v = k c_B^b c_D^d \dots \quad (IV,3)$$

Reaktsiooni kiiruse konstant (k) on konstantne suurus iga reaktsiooni jaoks kindlal temperatuuril. Kiiruse konstant on võrdne reaktsiooni kiirusega, kui reageerivate ainete kontsentratsioonid on võrdsed ühega.

2. Keemiliste reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon.

Kineetikas klassifitseeritakse reaktsioone nende molekulaarsuse ja järgu järgi.

Igasuguse reaktsiooni kulgemiseks on vajalik reageerivate ainete osakeste omavaheline põrkumine. R e a k t s i o o n i m o l e k u l a a r s u s e k s nimetataksegi osakeste arvu, mis võtavad osa reaktsiooni elementaaraktist. Selle tunnuse alusel jagatakse reaktsioonid mono-, bi- ja trimolekulaarseteks. Kõrgema molekulaarsusega reaktsioone praktiliselt ei esine ja juba kolme osakese üheaegne põrge on väikese tõenäosusega. Massitoime seaduse alusel peaksid reaktsioonide kiirused olema reageerivate ainete kontsentratsioonidega seotud järgmiselt:

$$\text{monomolekulaarne reaktsioon} \quad v = k_1 c, \quad (\text{IV},4)$$

$$\text{bimolekulaarne} \quad " \quad v = k_2 c_1 c_2, \quad (\text{IV},5)$$

$$\text{trimolekulaarne} \quad " \quad v = k_3 c_1 c_2 c_3. \quad (\text{IV},6)$$

Praktiliselt ei ole reaktsioonid alati vastavuses seostega (IV,4) kuni (IV,6). Et näidata, millise võrrandi järgi on reaktsiooni kiirus seotud reageerivate ainete kontsentratsiooniga, tuuakse sisse reaktsiooni järgu mõiste.

R e a k t s i o o n i j ä r k on võrdne kontsentratsioonide astendajate summaga võrrandis, mis seob reaktsiooni kiiruse reageerivate ainete kontsentratsioonidega. Reaktsioonid, mida kirjeldab võrrand (IV,4), on esimest järku reaktsioonid. Võrrandiga (IV,5) kirjeldatakse teist järku ja võr-

randiga (IV,6) kolmandat järku reaktsioone. Kõrgemat järku reaktsioone ei esine, kuid on olemas null-järku reaktsioonid, s.o. reaktsioonid, mille kiirus ei sõltu lähteainete kontsentratsioonist.

Esimest järku reaktsioonide kineetiline võrrand on

$$-\frac{dc}{dt} = kc. \quad (\text{IV},7)$$

Eraldades võrrandis (IV,7) muutujad ja integreerides võrrandit vahemikus algkontsentratsioonist c_0 kuni kontsentratsioonini c ajamomendil t , saame

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt. \quad (\text{IV},8)$$

Asendame kontsentratsiooni muutuse $c_0 - c = x$ ja avaldame reaktsiooni kiiruse konstandi

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}. \quad (\text{IV},9)$$

Võrrandist (IV,9) on näha, et esimest järku reaktsiooni kiiruse konstandi ühikuks on t^{-1} ja et kiiruse konstandi väärtus ei sõltu kontsentratsiooni mõõtühikust.

Reaktsioonide iseloomustamiseks kasutatakse nende poollestusaeg ja väärtust. Poollestusaeg (τ) on aeg, mille jooksul jõuab läbi reageerida pool aine alghulgast ($x = \frac{c_0}{2}$). Esimest järku reaktsioonide puhul on poollestusaeg seotud kiiruse konstandiga järgmiselt:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}. \quad (\text{IV},10)$$

Teist järku reaktsiooni kineetiline võrrand on üldkuju

$$-\frac{dc}{dt} = k(c_{0,B} - x)(c_{0,D} - x). \quad (\text{IV},11)$$

Võrrandi integreerimisel saadakse kiiruse konstandi avaldi-

seks

$$k = \frac{1}{t(c_{0,B} - c_{0,D})} \ln \frac{(c_{0,B} - x)c_{0,D}}{(c_{0,D} - x)c_{0,B}}. \quad (\text{IV},12)$$

Lihtsustatud juhul, kui $c_{0,B} = c_{0,D} = c_0$, saame

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (\text{IV},13)$$

ja

$$k = \frac{x}{t(c_0 - x)c_0}. \quad (\text{IV},14)$$

Teist järku reaktsioonide puhul sõltub kiiruse konstandi arvuline väärtus kontsentratsioonide mõõtühikust ja poolestusaeg allub võrrandile

$$\tau = \frac{1}{kc_0}. \quad (\text{IV},15)$$

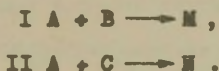
Kui reaktsiooni järk ja molekulaarsus langevad kokku, on tegemist lihtsate reaktsioonidega, mis toimuvad ühe elementaaraktiga. Vastupidisel juhul on tegemist keeruliste reaktsioonidega (liitreaktsioonidega).

Suure molekulaarsusega reaktsioonid koosnevad mitmest lihtsamast reaktsioonist. Liitreaktsioonide klassifikatsiooni aluseks on seos nende koosseisu kuuluvate lihtreaktsioonide vahel. Selle järgi jaotatakse liitreaktsioonid paralleelseteks (kui lähteainetega toimub samaaegselt mitu reaktsiooni), järjestikusteks, astmelisteks ehk konsekutiivseteks (kui reaktsioon kulgeb üle vaheproduktide), konjugeerituteks ehk seostatuteks (kui üks reaktsioon kulgeb teise poolt indutseerituna), pöörduvateks ehk vastassuunalis-

teks (kus reaktsiooni kiirus avaldub otsese ja pöördreaktsiooni kiiruste vahena) jne.

Liitreaktsioonide kineetikas eeldatakse, et iga liitreaktsioon kulgeb iseseisvalt ja allub kindlale kineetilisemale võrrandile. Paralleelreaktsioonide puhul nimetatakse kõige suurema kiirusega toimuvat reaktsiooni *põhi*reaktsiooniks, teisi *kõrval*reaktsioonideks. Järjestikuste reaktsioonide kineetika taandub kõige aeglasema staadiumi kineetikale, kuna just selle staadiumi kiirus määrab protsessi üldise kiiruse.

Konjugeeritud reaktsioone vaatlene järgmise skeemi alusel:



Olgu I reaktsioon indutseeritud II poolt. Ainet A nimetatakse siis *aktoriks*, ainet B *aktseptoriks* ja ainet C *induktoriks*. Suhet, milles A jaguneb I ja II reaktsioonis, nimetatakse *induktsiooni*-*faktoriks*.

Pöörduvad reaktsioonid ei kulge praktiliselt lõpuni, vaid jäävad dünaamilisse tasakaaluolekusse (vt. I ptk.).

3. Kineetilised teooriad. Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele.

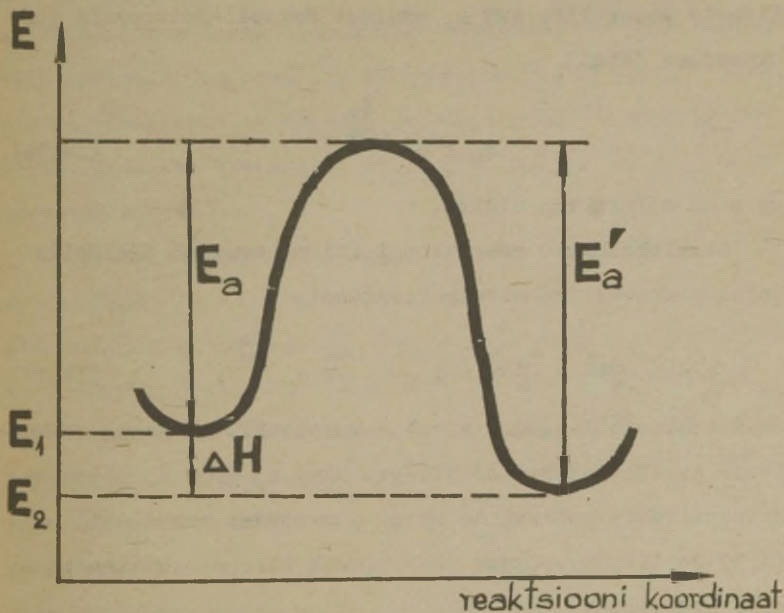
Selleks et kaks molekuli reageeriks, peavad nad kõigepealt teineteisega pörkuma. Gaasi molekulide pörgete arvu

on võimalik välja arvutada gaaside kineetilise teooriast lähtudes. Arvutused näitavad, et põrgete arv, mis viib reaktsioonini, on bimolekulaarsete reaktsioonide puhul sageli üle kümne suurusjärgu väiksem üldisest põrgete arvust. See viis S. Arrheniuse 1889. a. mõttele, et reaktsioon toimub reageerivate ainete molekulide põrkumisel ainult siis, kui molekulide energia on suurem mingist kindlast väärtusest. Seda energia liiga, mis põrkuvatel molekulidel peab olema antud tingimustel üle molekulide keskmise energia, et põrge viiks reaktsioonini, nimetatakse *a k t i - v a t s i o o n i e n e r g i a k s* (E_a). Molekule, millel on vastav energia liig, nimetatakse aktiivseteks molekulideks ja reaktsioonini viivaid põrkeid aktiivseteks põrgeteks. Tänu aktivatsioonenergia (energeetilise barjääri) olemasolule ei kulge märgatava kiirusega mitte kõik reaktsioonid, mis termodünaamilisest seisukohast on iseveolulised. Näiteks kütuse põlemiseks on see vaja süüdata, s. o. anda osale molekulidest aktivatsioonibarjääri ületav energia.

Stabiilset molekuli iseloomustab kindel vahekaugus teda moodustavate aatomite vahel ja minimaalne võimalik energia antud tingimustel. Ruumilisel potentsiaalse energia pinnal oleks molekuli selline seisund kujutatav punktina, millest lähtudes molekuli energia kasvab igas suunas (nõgu, auk). Reaktsiooni kulgedes peavad molekulisisesed sidemed lagunema (aatomid üksteisest kaugenema), mis tähendaks lähtemolekuli energia kasvu. Kui reageerivad molekulid

ületavad energeetilise barjääri, siis vanad sidemed lagunevad ja moodustuvad uued. Uute sidemete moodustumisel vabaneb energia ning tekkinud stabiilses olekus molekulid omavad jällegi mingit minimaalset energia (E) väärtust. Energeetiline barjäär ületatakse reageerivate molekulide poolt suurima tõenäosusega kõige madalamas kohas.

Reaktsiooni kulgemise tee (reaktsiooni koordinaadi) projektsioon potentsiaalse energia pinnaga ristiolevale tasandile on kujutatud joonisel 12. E_1 tähistab joonisel lähteainete molekulide keskmist energiat ning E_2 otsesuu-



Joonis 12. Reaktsiooni tee profiil.

nalise reaktsiooni aktivatsiooni energiat. E_2 tähistab reaktsiooni produktide molekulide keskmist energiat ning E'_a pöördreaktsiooni aktivatsiooni energiat. Reaktsiooni soojusefekt ΔH avaldub aktivatsioonienergiate vahena, kusjuures ΔH on tavaliselt mitu korda väiksem kui E_a ja E'_a .

Gaasi molekulide jaotus kiiruste ja energiatega järgi on määratud Maxwell-Boltzmanni jaotusseadusega. Teatud osal molekulide üldarvust on alati E_a võrra keskmisest suurem energia. Nende nn. aktiivsete molekulide kontsentratsioon määrabki reaktsiooni kiiruse. Temperatuuri tõusuga aktiivsete molekulide hulk ning reaktsiooni kiirus kasvavad. Aktiivsete molekulide arv n_a avaldub Maxwell-Boltzmanni jaotusseaduse järgi

$$n_a = n e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{IV}, 16)$$

kus n on molekulide üldarv.

Bimolekulaarse reaktsiooni kiirus avaldub ülalöeldu põhjal vastavalt massitoime seadusele

$$v = C \frac{n_{a,1}}{N} \cdot \frac{n_{a,2}}{N} = C \frac{n_1}{N} \cdot \frac{n_2}{N} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{IV}, 17)$$

kus N tähistab Avogaadro arvu, C konstanti, n_1 ja n_2 reageerivate ainete molekulide üldarvu ning $n_{a,1}$ ja $n_{a,2}$ vastavat aktiivsete molekulide arvu. Kõrvutades võrrandeid (IV,5) ja (IV,17), saame reaktsiooni kiiruse konstandi jaoks avaldise

$$k = C e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (\text{IV}, 18)$$

Teooriat, mis lähtub sellest, et reaktsioon toimub ainult aktiivsete molekulide pörkumisel ja et reaktsiooni kiirus on võrdne selliste pörkumiste arvuga, nimetatakse aktiivsete pörgete teooriaks. Aktiivsete pörgete teooria eeldab, et pörge on momentaalne. Aktiivse molekuli ja aktiivse pörke mõisted on esitatud S. Arrheniuse poolt. Võrrand (IV,18) kannab Arrheniuse võrrandi nime.

Paljude liitainete molekulide reageerimisel ilmneb, et reaktsiooni kiiruse konstant osutub väiksemaks võrrandi (IV,18) alusel arvutatud suurusest. Seetõttu tuleb võrrandisse sisse viia paranduskoefitsient P , mida nimetatakse steeriliseks ehk orientatsiooniliseks faktoriks. Steerilise faktori põhjuseks on asjaolu, et peale vajaliku energia olemasolu on ruumiliste molekulide reaktsiooniks vajalik nende pörkumine kindlate kohtadega (kus asuvad reaktsioonil übergroupeeruvad sidemed).

Arrheniuse võrrand (IV,18) näitab, et reaktsiooni kiiruse konstandi ja $\frac{1}{T}$ vahel valitseb eksponentsiaalne seos. Eksponendieelne kordaja C , mis kujutab endast üldist pörgete arvu, sisaldab tegurit $\sqrt{\frac{1}{T}}$, mistõttu võime seda lugeda esimeses lähenduses temperatuurist sõltumatuks. Võrrand (IV,18) kujutab teljestikus $\ln k - \frac{1}{T}$ sirget, mille tõus on $\frac{E_a}{R}$. Määrates eksperimentaalsetest andmetest lähtudes sirge tõusu, saame arvutada E_a . Reaktsiooni kiiruse sõltuvust temperatuurist kirjeldab kvalitatiivselt van't Hoffi reegel - temperatuuri tõstmisel 10 kraadi võrra kasvab reaktsiooni kiirus 2 kuni 4 korda.

Arrheniuse võrrandi võib tuletada ka reaktsiooni isobaari võrrandist (I,59) lähtudes. Kuna reaktsiooni tasakaalukonstant on defineeritud otsese ja pöördreaktsiooni kiirusekonstantide suhtega ning ΔH on vastavalt reaktsioonide aktivatsioonienergiate vahe, saame (I,59) avaldada kujul

$$\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_a'}{RT^2} - \frac{E_a}{RT^2}. \quad (\text{IV},19)$$

Saadud võrrandi võime jagada indeksite järgi kaheks analoogiliseks võrrandiks, mis erinevad teineteisest ainult konstandi B võrra. Eksperimentaalsetest andmetest lähtudes näitas Arrhenius, et $B = 0$. Seega kirjeldab reaktsiooni kiiruse konstandi sõltuvust temperatuurist diferentsiaalvõrrand

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (\text{IV},20)$$

mille integreerimisel saame

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln C, \quad (\text{IV},21)$$

kus C on integreerimise konstant. Võrrand (IV,21) on identne võrrandiga (IV,18).

Reaktsiooni kiiruse kaasaegseks teooriaks on aktiivse kompleksi teooria, mis oma esialgsel kujul töötati välja 1935.a. Teooria eeldab, et põrge reageerivate molekulide vahel pole momentaalne, mistõttu elementaarsete reaktsioonide kiiruste arvutamisel on võimalik rakendada statistilise mehhaanika seaduspärasusi. Reaktsiooni käigus tekib aktiivne vahekompleks

ehk üleminekuseisund, mis erineb nii lähteainete kui ka reaktsiooniproductide molekulidest. Energeetilisel barjääril on lagunevate ja tekkivate sidemete tugevus samaväärne. Näiteks reaktsiooni $H_2 + Br \rightarrow HBr + H$ üleminekuseisundiks on konfiguratsioon $H - H - Br$. Aktiivses kompleksis toimub pidevalt liikumine, mis viib reaktsiooni productide stabiilsete molekulide tekkele.

Keemilise reaktsiooni elementaarakti käsitlemisel võib arvestada, et aatomite tuumad liiguvad palju aeglase-
malt kui elektronid. Seetõttu jõuavad elektronid üle minna uutele energeetilistele seisunditele tuumade igasuguse asendi puhul. Seda eeldust nimetatakse adiabaatiliseuse tingimuseks (mitte ära segada adiabaatilise protsessiga termodünaamikas) ja see võimaldab rakendada tuumade liikumise käsitlemisel klassikalist mehhaanikat. Kui tuumade liikumine pole adiabaatiline, siis aktiivne kompleks võib laguneda tagasi lähteainete molekulideks, millise protsessi tõenäosus avaldub reaktsiooni kiiruse konstandi avaldises ülekandekoefitsiendi α kaudu.

4. Ahelreaktsioonid.

Liitreaktsioonid kulgevad üle vaheproductide. Vaheproductideks on sageli vabad aatomid või radikaalid. V a b a d a a t o m i d ja r a d i k a a l i d omavad kullastamata valentssidemeid ja on seetõttu keemiliselt väga aktiivsed. Sagedamini esinevateks vabadeks aatomiteks ja radikaalideks on Cl , Br , H , OH , HO_2 , NH_2 , CH_3 ,

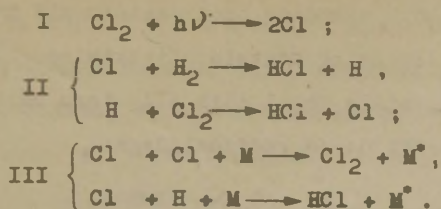
CCl_3 , CH_3CO . Vabad aatomid ja radikaalid esinevad gaasifaasis ja neil puudub laeng. Vabad aatomid ja radikaalid võivad tekkida molekulisiseste sidemete lõhkumisel kas suure energiaga molekulide pörkumisel (kõrgel temperatuuril), kiirgusenergia kvandi neeldumisel molekulis või reaktsiooni elementaaraktis.

Ahelreaktsioonidaks nimetatakse reaktsioone, mis kulgevad vabade aatomite või radikaalide osavõtul, kusjuures igas elementaaraktis tekib vähemalt üks uus aktiivne osakene. Kui elementaaraktis tekib rohkem kui üks aktiivne osakene, nimetatakse reaktsiooni hargnev aahelaga ahelreaktsiooniks. Ahelreaktsioonid antakse ühes elementaaraktis vabanenud energia aktiivse osakese kaudu üle järgmisele elementaaraktile. Seetõttu kulgevad ahelreaktsioonid suure kiirusega. Ahelreaktsioonide osavõtul kulgevad paljud tööstuslikud ja looduslikud protsessid.

Ahelreaktsioonide kulgemise võib jagada kolmeks staadiumiks: I - aktiivsete osakeste teke (ahelate genereerimine), II - ahelate areng, III - ahelate katkemine. Elementaaraktide arvu, mis järgneb ühe aktiivse osakese tekkele, nimetatakse ahela pikkuseks \mathcal{J} . Kui ahela katkemist ei esineks, oleks \mathcal{J} lõpmata suur arv. Tegelikult on \mathcal{J} lõplik suurus ja iseloomulik antud ahelreaktsioonile.

Vaatleme näiteks sirge ahelaga ahelreaktsiooni mehhanismi järgi kulgevat HCl tekkereaktsiooni H_2 ja Cl_2 segus. Reaktsioon kulgeb märgatava kiirusega ainult juhul, kui on loodud tingimused aktiivsete osakeste tekkeks. Reaktsioon

koosneb järgmistest staadiumidest:



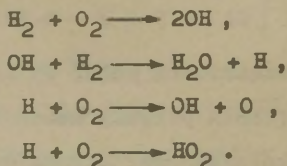
HCl sünteesireaktsiooni puhul on II staadiumis elementaaraktide arv (ahela pikkus) umbes tuhat. Ahela katkemiseks on vajalik kolmikpõrge. Kolmas osake M võtab pörkel endale aktiivsete osakeste ühinemisel vabaneva energia, mis muidu põhjustaks tekkinud molekulide tagasidissotsiatsiooni (muutub ise aktiivseks M^{\bullet}). Aktiivsete osakeste genereerimine ja desaktivatsioon võib toimuda ka anuma seinal. Seetõttu on ahelreaktsioonide puhul oluline reaktsioonianuma kuju ja lisandite leidumine reaktsioonisegus.

Ahelreaktsioonide kineetika allub sageli suhteliselt lihtsatele kineetilistele võrranditele, kusjuures mitteahelreaktsioonidega võrreldes on ahelreaktsioonide puhul reaktsiooni kiiruse konstandi väärtus palju suurem. Mõnikord esineb ahelmehhanismi järgi kulgevate reaktsioonide kineetilistes võrrandites kontsentratsioonid murdarvulistes astmetes, nagu näiteks fosgeeni tekkereaktsiooni puhul:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2} .$$

Hargneva ahelaga ahelreaktsioonide puhul võib hargnemine toimuda kas igas elementaaraktis või teatud arvu (mida nimetatakse haru pikkuseks) elementaaraktide järel.

Hargneva ahelaga ahelreaktsioonide mehhanismi järgi kulgevad peaaegu kõik oksüdatsioonireaktsioonid gaasilises faasis. Kõige lihtsam oksüdatsioonireaktsioon oleks vesiniku oksüdatsioon, mille puhul võib olla tegu näiteks järgmistele elementaaraktide ja radikaalidega:



Hargneva ahelaga ahelreaktsioonid kulgevad kiirenevalt. Kui reaktsiooni alguses on selle kiirus väga väike (induktsiooniaeg), siis teatud hulga vabade radikaalide olemasolu korral hakkab reaktsioon kulgema laviinina. Kui tingimused ahelate katkemiseks pole soodsad, lõpeb reaktsioon plabvatusega.

Hargneva ahelaga ahelreaktsioone iseloomustavad nn. piirnähtused, mis seisavad selles, et süsteemi oleku parameetrite üsna vähene muutmine võib kaasa tuua reaktsiooni kiiruse väga suure muutumise. Piirnähtusi on uuritud näiteks valge fosfori oksüdatsiooni puhul. Selgub nimelt, et all- ning ülalpool teatud hapniku partsiaalrõhkude väärtusi fosfori isesüttimist ei esine. Hargneva ahelaga ahelreaktsioonide kineetiline teooria on välja töötatud põhiliselt akadeemik N.N.Semjonovi poolt, kellele nimetatud töödetsükli eest on omistatud Nobeli preemia.

5. Fotokeemilised reaktsioonid.

F o t o k e e m i l i s t e k s nimetatakse reaktsioone, mille kulgemiseks on vaja valgusenergiat. Siia kuuluvad fotosüntees, fotograafiline protsess, luminescentsreaktsioonid jt. Kvantitatiivse seose neeldunud energia ja reageerinud aine hulga vahel annab A.Einsteini fotokeemilise ekvivalentsuse seadus, mille järgi iga reageeriv molekul vajab ühe kiirguskvandi.

$$E = N_A h \nu = \frac{N_A hc}{\lambda}, \quad (\text{IV},22)$$

kus E - neeldunud energia,

h - universaalne kvantiseerimise konstant (Plancki konstant),

c - valguse kiirus,

λ - elektromagnetilise lainetuse lainepikkus,

ν - elektromagnetilise lainetuse võnkesagedus.

Võrrandiga (IV,22) on määratud energia hulk, mis on vajalik ühe mooli aine reageerimiseks.

Fotokeemilist reaktsiooni iseloomustavaks suuruseks on kvantsaagis (f') - reageerinud molekulide arvu suhe neeldunud kvantide arvusse. Vastavalt fotokeemilise ekvivalentsuse seadusele peaks alati $f' = 1$. Sageli esineb kõrvalekaldeid, mille põhjused on fotokeemilisele aktile järgnevates staadiumides. Kui $f' < 1$, siis on osa neeldunud energiast kulunud kõrvalreaktsioonides, on toimunud aktiivsete osakeste desaktivatsioon või esineb fotokeemilisele reaktsioonile vastupidine reaktsioon. Kvant-

saagis võib olla mõned korrad suurem ühest, kui fotokeemilisel aktiil tekkinud osake tekitab reaktsioonil kaks või enam molekuli lõpp-produkti.

Tavalised fotokeemilised reaktsioonid ei ole suutelised kulgema iseveoluliselt ilma välise energia kulutusteta. On aga olemas rida fotokeemilisi reaktsioone, mis on võimalised kulgema iseveoluliselt ka ilma valguse abita. Selliseid reaktsioone nimetatakse **f o t o k a t a l ü ü t i l i s - t e k s**, kuna valgus siin ainult suurendab reaktsiooni kiirust. Fotokatalüütilistes reaktsioonides on $f \gg 1$.

Kogu orgaanilise maailma aluseks on K.A.Timirjasevi poolt avastatud fotosünteesi reaktsioon. Süsivesikute süntees veest ja süsihappegaasist ei ole iseveoluline protsess ja ei saa ilma valgusenergiata toimuda.

6. Katalüüs.

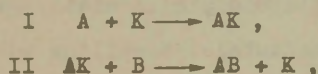
K a t a l ü ü s i k s nimetatakse nähtust, kus reaktsiooniseguga kokkupuutes olevate ainete, nn. **k a t a l ü - s a a t o r i t e** toimel muutub reaktsiooni kiirus. Kui reaktsiooni kiirus suureneb, siis on tegemist positiivse katalüüsi juhuga (nimetatakse sageli lihtsalt katalüüsiks), reaktsiooni kiiruse vähenemise puhul on tegemist negatiivse katalüüsiga ja vastavaid katalüsaatoreid nimetatakse siis **i n h i b i t o r i t e k s**. Katalüsaatorid jäävad reaktsiooni lõpuks hulgaltpäev muutumatuks, nad võtavad osa ainult reaktsiooni vaheastmetest. Katalüsaator ei muuda reaktsiooni tasakaaluseisundit. Ta muudab võrdeliselt otsese ja

pöördreaktsiooni kiirust. Katalüsaatori toime seisneb selles, et ta alandab reaktsioonide aktivatsioonienergiat.

Kui aktivatsioonenergia vähaneb ΔE võrra, siis reaktsiooni kiirus kasvab $e^{\frac{\Delta E}{RT}}$ korda.

Katalüüsinähtused jagunevad kolme rühma: 1) h o - m o g e e n n e k a t a l ü ü s (katalüsaator on reaktsiooniseguga samas faasis), 2) h e t e r o g e e n n e k a t a l ü ü s (katalüsaator moodustab eri faasi), 3) m i k r o h e t e r o g e e n n e k a t a l ü ü s (katalüsaator on reaktsioonisegus pihustatud olekus).

Homogeense katalüüsi puhul astub katalüsaator reaktsiooni lähteainetega, moodustades ebapüsivaid vaheprodukte. Need vaheproduktid reageerivad edasi, andes lõpp-produktid ja vaba katalüsaatori. Üldkujulise reaktsiooni skeem oleks järgmine:



kus A ja B on reaktsiooni lähteained, K on katalüsaator ja AB reaktsiooni produkt. Homogeense katalüüsi erijuhtudeks on a l u s e l i n e ja h a p p e l i n e k a - t a l ü ü s , kus katalüsaatoritena esinevad vastavalt alused või happed.

Heterogeenne katalüüs on tööstuslikus praktikas kõige rohkem levinud katalüüsi liik. Reageerivad ained on tavaliselt gaasilises ja katalüsaator tahkes agregaatolekus. Reaktsioonid toimuvad katalüsaatori pinnal, mistõttu on erilise tähtsusega pinna struktuur ja koostis. Kuna reakt-

siooni kulgemiseks on vaja reageerivate ainete adsorbeerumist katalüsaatori pinnal, siis on otstarbekas kasutada suurepinnalisi katalüsaatoreid.

Faaside eralduspinnal toimuva protsessi kiirus võib olla määratud keemilise reaktsiooni või difusiooni (aine transpordi) kiirusega. Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub suuremal määral temperatuurist kui difusioonikiirus, mistõttu reaktsioonide kiirus kõrgematel temperatuuridel on sageli limiteeritud difusiooni poolt. Difusiooniprotsessi üksikasjalikum käsitus on esitatud käesoleva kursuse teises osas.

Eristatakse füüsikalist ja keemilist (aktiveeritud) adsorptsiooni. Katalüüsi seisukohalt on esmajärgulise tähtsusega just aktiveeritud adsorptsioon, kus adsorbeerunud molekulid moodustavad katalüsaatoriga ebapüsivaid pindühendeid. Pindühendid ei allu stöhhiomeetria seadustele. Keemiline adsorptsioon toimub katalüsaatori pinna aktiivsetel tsentritele, mille mõiste on antud H. Tayloriga poolt. Pindühendite tekkel deformeeritakse molekulidesiseseid sidemeid, mis tõstabki nende reaktsioonivõimelisust. Aktiivsed tsentrid kujutavad endast katalüsaatori pindmisi aatomeid või aatomite gruppe, millel on osa valentssidemeid küllastamata. Katalüsaatori aktiivsuse (töövõime) määrabki aktiivsete tsentrite hulk tema pinnal. Aktiivsuse tõstmiseks lisatakse katalüsaatoritele sageli promotoreid, aineid, mis muudavad katalüsaatori pinna struktuuri, tõstes aktiivsete tsentrite hulka pinnaühikul.

Katalüüsinähtuste selgitamiseks on kaasajal mitmeid teooriaid. Enam levinud on A.A.Balandini multipllettide ja N.J.Kobozevi ansamblite teooria.

M u l t i p l e t t i d e k s nimetatakse väikesi pinna osi, kus katalüsaatori aatomid on paigutatud vastavalt tema kristallvõrele. Katalüütilist aktiivsust avaldab multipllett juhul, kui tema struktuur vastab adsorbeerunud molekuli struktuurile. Teooria seisukohalt on katalüsaatori selektiivsus lihtsalt selgitatav: katalüüs esineb siis, kui katalüsaatori aatomitevahelised kaugused on ligikaudu võrdsed aatomitevaheliste kaugustega adsorbeerunud molekulis.

Ansamblite teooria kohaselt on katalüütilise aktiivsuse kandjateks mitte kristallilised, vaid amorfised pinna osakesed - a n s a m b l i d. Katalüsaatori aatomitel pole ansamblis kindlat ruumilist paigutust ja nad võivad teatud piirides liikuda.

Katalüsaatorid kaotavad sageli oma aktiivsuse, puutudes kokku mõningate ainetega - k a t a l ü ü t i l i s t e m ü r k i d e g a. Mürkide toime on seletatav nende püsiva adsorptsiooniga aktiivsetel tsentritel. Katalüsaatori aktiivsus võib langeda ka vananemisel. Aja jooksul toimub ümberkristalliseerumine, muutub pinna struktuur (eriti kõrgematel temperatuuridel).

II o s a .

K O L L O I D K E E M I A .

I p e a t ü k k .

ÜLEVAADE KOLLOIDKEEMIA AINEST JA AJALOOListEST ARENGUST.

1. Kolloidkeemia aine ja tähtsus .

Füüsikaline keemia uurib süsteeme (gaasid, vedelikud, lahused jt.), mille moodustavad suhteliselt väikesed, harva üle mõnekümne aatomi sisaldavad osakesed. Praktikas tuleb aga sageli kokku puutuda süsteemidega, mis sisaldavad sadadest, tuhandetest aatomitest koosnevaid osakesi. Sellistel suurtel osakestel esineb juba faasidevaheline eralduspind ning neid süsteeme võib nimetada mikroheterogeenseteks. Suuri osakesi sisaldavate süsteemide hulka tuleb arvata ka kõrgmolekulaarsed ühendid (edaspidi tähistame neid - kmü) ja nende lahused. Kmü-tes koosnevad molekulid samuti sadadest ja tuhandetest aatomitest ning mõõtmed on küllaltki suured. Selliste süsteemide uurimisega tegelebki kolloidkeemia. Kuna aga sellistes süsteemides on suur faasidevaheline piirpind, siis pöörab kolloidkeemia erilist tähelepanu ka nendele nähtustele, mis kulgevad faasidevahelisel piirpinnal.

Dispersseks süsteemiks nimetatakse süsteemi, mis koosneb vähemalt kahest komponendist ja milles vähemalt üks komponent on kas suuremal või vähemal määral pihustatuna ühtlaselt jaotatud ümbritsevas keskkonnas. Sellist süsteemi iseloomustab dispersiooninäst D , see on osakeste mõõtmete (diameteri) d pöördväärtus

$$D = \frac{1}{d} \text{ cm}^{-1}. \quad (I,1)$$

Teiste sõnadega: dispersiooninäste on 1 cm pikkust lõiku moodustavate osakeste arv.

Nagu eelnevast järeldub, uurib füüsikaline keemia põhiliselt selliseid süsteeme, kus osakeste mõõtmed on molekuli mõõtmete suurusjärgus. Kolloidkeemia aga uurib süsteeme, kus osakeste mõõtmed on suuremad eespool nimetatutest (aine ei ole pihustatud molekulaarselt).

Kolloidsüsteemid on väga laialt levinud nii looduses kui tehnikas. Valgud, veri jt. moodustavad elusates organismides kolloidsüsteeme. Üheks küllaltki keerukaks kolloidsüsteemiks on ka muld, sest osakeste kuju ja loomus määravad mulla adsorptsioonilised jt. omadused. Raske on ka nimetada tööstusharu, kus suuremal või vähemal määral ei tegele kolloidsete süsteemidega. Või, margariin, majoneesid, jäätis, mitmed kondiitritooted jt. toiduainetetööstuse tooted kujutavad endast keerulisi kolloidseid süsteeme. Plastmasside ja kunstkiudude tootmises etendavad küllaltki suurt osa sellised protsessid nagu pundumine, tardumine (tarded), koagulatsioon jne., see on nähtused, mida uurib

kolloidkeemia. Ka terve rea ehitusmaterjalide (tsement, betoon, vahtbetoon jt.) tootmine põhineb kolloidkeemia omaduste tundmisel.

2. Kolloidkeemia ajaloolisest arengust.

Kuigi kolloidkeemia on noor teadus, ulatuvad tema juured väga kaugemale minevikku. Juba vanas Hiinas, Indias, Egiptuses, Kreekas, Roomas ja Venemaal olid tuntud paljud kolloidsüsteemid ning nende omadused. Aristoteleselt (384-322 a.e.m.a.) pärineb ülestähendus piima ja vere kalgendumise, nahaparkimise ja riidevärvimise kohta. Alkeemikud oskasid väärismetallidest valmistada värvilisi kolloidlahuseid. 16. ja 17. saj. kasutati kulla ja hõbeda kolloidlahuseid arstimena (näit. aurum potable - joogikuld).

Vaatamata loodusteaduste edusammudele 19. sajandil, jäi kolloidsüsteemide (eriti just orgaaniliste kolloidsüsteemide) uurimine tagaplaanile. See seletub nende süsteemide keerulisusega ning 18. ja 19. saj. esimesel poolel valitsenud idealistlike ja vulgaarmehhanitsistlike vaadetega loodusele. Kuid juba samal ajal andsid vene teadlased oma töödega suure panuse kolloidkeemiasse. 1751.-1752.a. uuris M.Lomonossov koagulatsiooni kolloidlahustes ning kolloidsete pigmentide kasutamist värviliste klaaside tootmisel. 1791.a. avastas T.Lovits adsorptsiooninähtuse tahketel adsorbentidel lahustest. 1808.a. avastas F.Reiss (Moskva ülikool) nähtused, mida hiljem nimetati elektroforeesiks ja elektro-osmoosiks ning mis osutusid väga tähtsateks kolloidsüsteemide elektri-

liste omaduste uurimisel.

19. saj. keskel hakkas ilmuma artikleid, mis mitte ainult ei kirjeldanud kolloidseid süsteeme, vaid püüdsid ka selgitada nende omadusi.

Nagu teame füüsikalisesest keemiast, on lahused homogeen-
sed süsteemid. 1845.a. juhtis itaalia keemik F.Selmi tähele-
panu sellele, et tervet rida lahuseid (näit. väävlilahus)
ja bioloogilisi vedelikke (näit. veri) ei saa vaadelda homo-
geensetena. Ta nimetas neid pseudolahusteks. Samuti võis te-
ma arvates asetada ühte pseudolahuste gruppi nii väävli-,
berliini sinise kui ka albumiini- ja tärkliselahused. Tema
arvates ei kujutanud need süsteemid mitte molekulaarseid,
vaid jämedisperssemaid süsteeme. Samasugusele järeldusele
jõudis 1846.a. ka A.Baudrimont, kes vaatles küsimust bioloog-
ilisest küljest.

M.Faraday (1857.a.) uuris süstemaatilisel kulla ja
teiste metallide kolloidlahuseid ning töötas välja meetodid
nende sünteesiks, avastades ühtlasi alkeemikute saladuse
nende lahuste valmistamisel.

Klassikalise perioodi alguseks kolloidkeemia arengus
loetakse inglise keemiku T.Grahami töid, mis ilmusid 1861.a.
Tema võttis kasutusele ka termini "kolloid". Graham töötas
välja terve rea meetodeid kolloidide valmistamiseks ja nen-
de puhastamise põhilise meetodi - dialüüsi. Uurides mitme-
suguste ainete difusiooni läbi pärgamendi, leidis ta, et
ained, mis läbivad pärgamendi, kristalliseeruvad, kuna
ained, mis pärgamenti ei läbi, annavad settides ainult
amorfseid sademeid. Sellest lähtudes jaotas Graham kõik

ained kristalloidideks ja kolloidideks. Nimetus kolloidid tuleneb kreeka keelsetest sõnadest $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$ - liim, $\epsilon\iota\upsilon\omicron\sigma$ - vaade.

Sõltumata Grahamist, esitas 1869.a. oma tööd I. Borštšov (Kiievi ülikool). Ta jõudis järeldusele, et kolloidosakeste väiksem difusioonikiirus kile läbimisel on tingitud nende mõõtmetest. Teiselt poolt väitis ta, et kolloidosakesel võib olla kristalne struktuur. See väide tõestati hilisemate uurijate poolt.

Suurt tähelepanu pühendas kolloididele ka D. Mendelejev. Möödunud sajandi 90-ndatel aastatel väljendas ta mõtte, et kõik looduses leiduvad ained võivad esineda kolloidses olekus. See seisukoht oli eksperimentaalselt läbi töötatud ja kinnitatud P. Veimarni töödes 1907.-1912.a., kes näitas, et kõik ained võivad sobivas keskkonnas esineda kolloidses olekus. Seda seisukohta kinnitas hiljem ka röntgenstruktuuranalüüs.

Kuigi T. Grahami seisukoht ainete jagumisest kahte klassi pole õige, seisneb tema tööde väärtus selles, et ta eraldas grupi aineid (kõmü lahused), millel tõesti on erilisi omadusi.

19. saj. lõpul ja 20. saj. algul tehtud avastused füüsikas ja füüsikalises keemias etendasid suurt osa ka kolloidkeemia arengus. Sel ajal hakati looma ka kolloidkeemia teoreetilisi aluseid. Siin tuleb nimetada J. Gibbsi (1878.a. faaside reegel ja pindnähtuste termodünaamika), J. Rayleighi (1871.a. valguse hajumise teooria), A. Einsteini (1905.a. Browni liikumise ja suspensioonide vis-

koossuse teooria), M.Smoluhhovskit (1906.a. Browni liikumise teooria) jt. teadlasi. Einstein-Smoluhhovski teooriat Browni liikumise kohta kinnitasid eksperimentaalselt J.Perrin (1909.a.) ja T.Svedberg (1907.a.).

R.Zsigmondi poolt 1903.a. loodud ultramikroskoobis õnnestus vahenditult jälgida kolloidsüsteemi moodustavaid väikesi osakesi. Ühtlasi pandi sellega alus uutele aine uurimismeetoditele. Ultramikroskoobile järgnesid 1913.-1916.a. röntgenograafiline struktuuranalüüs ja lõpuks 1934.a. elektronmikroskoop.

1878.a. avaldas oma tööd I.Gromeko (Kaasani ülikool), kes pani aluse kapillaarsusenähtuste teooriale. F.Švedovi (Novorossiiski ülikool) tööd 1889.a. panid aluse kolloidsüsteemide struktuurmehaaniliste omaduste uurimisele. Kolloidosakeste molekulkalu krüoskoopiliselt määramise võimalusi uurisid A.Sabanejev ja N.Ljubavin (1889-1893.a.).

Üheks väga laialdaseks analüüsi- ja uurimismeetodiks on kujunenud 1903.a. M.Tsveti poolt väljatöötatud kromatograafilise analüüsi meetod.

1907.a. loodi Wo.Ostwaldi algatusel esimene eriteaduslik ajakiri "Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide", mille nimeks hiljem sai "Kolloid-Zeitschrift". Ajakirja esialgne nimetus näitab, et kolloidkeemia ei olnud tähtis mitte üksnes keemias, vaid ka tööstuses.

Järgnevat perioodi iseloomustab intensiivne kolloidkeemia areng nii teoreetilistes kui ka rakenduslikes küsimustes. Nimetame siinkohal mõningaid tähtsamaid töid. Adsorptsiooninähtust uurisid küllaltki põhjalikult A.Titov

(1910) ja N.Šilov (1916). H.Zelinski poolt 1916.a. väljatöötatud gaasimask etendas väga suurt osa I maailmasõjas. J.Langmuiri töödega oli esitatud 1917.a. adsorptsiooni keemiline teooria, millises suunas juba varem olid mõningaid mõtteid avaldanud U.Gurvitš (1914) ja B.Šiškovski (1909).

Uus kolloidkeemia haru - pindkihtide füüsikaline keemia muutus iseseisvaks distsipliiniks pärast nõukogude teadlaste A.Frumkini (alates 1919) ja P.Rehbinderi (alates 1923) ning nende kaastöötajate töid.

Kolloidsüsteemide püsivuse uurimisele on pühendatud H.Peškovi, H.Kruyti, H.Freundlich'i, A.Rabinovitsi ja B.Derjagini tööd.

Rehbinderi ja Derjagini töödega arenes kiiresti edasi ka disperssete süsteemide reoloogiliste omaduste uurimine.

Disperssete süsteemide uurimismeetodite väljatöötamisel on tähtsad T.Svedbergi (1923.a. ultratsentrifuug) ja M.Figurovski (sedimentatsioonianalüüs) tööd.

Kaasajal moodustab kolloidkeemias täiesti iseseisva osa kütte uurimine. Selle probleemi väljatöötamisel on suure tähtsusega K.Hessi, K.Meyeri, H.Marki, H.Staudingeri, S.Lipatovi, V.Kargini, A.Tageri jt. tööd.

Kaasajal on kolloidkeemia tunginud kõikidesse tööstusharudesse ja tema arengut stimuleerivad küllaltki suurel määral rahvamajanduse nõuded.

Lõpuks veel kolloidkeemia üks kaasaegsemaid määranguid, mis on antud I.Žukovi poolt.

Kolloidkeemia on füüsikalise keemia iseseisev osa,

mille ülesandeks on uurida peendisperseeritud heterogeensete süsteemide ja kõrgmolekulaarsete ühendite (polümeeride) omadusi nii tahkes olekus kui ka lahustes.

II p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE VALMISTAMINE .

1. Disperssete süsteemide klassifikatsioon.

Dispersseks süsteemiks nimetatakse süsteemi, mis koosneb vähemalt kahest komponendist, kusjuures üks komponentidest on väikeste osakestena jaotatud teises. Enamikel juhtudel nimetatakse ülekaalus olevat komponenti d i s - p e r s i o o n i k e s k k o n n a k s ning hulgalta vähemat komponenti d i s p e r s s e k s f a a s i k s. Vaadeldes dispersseid süsteeme üldisest seisukohast, võib öelda, et selliseid süsteeme on lõpmata palju. Öeldu põhineb kolmel põhilisel võimalusel: a) komponentide keemilise koostise varieeritavusel, b) agregaatolekute varieeritavusel ja c) dispersiooniaseme varieeritavusel. Seega tekib vajadus dispersseid süsteeme klassifitseerida, kuna muidu kaotaksime nendest igasuguse ülevaate.

Kuna kõik ained võivad esineda kolmes agregaatolekus, siis klassifitseeritakse dispersseid süsteeme vastavalt dispersioonikeskkonna ja dispersse faasi agregaatolekule. Sellise klassifikatsiooni kohaselt saame 9 erinevat süsteemide rühma, mis on esitatud järgnevas tabelis. Seejuures tabel ei sisalda molekulaardispersseid süsteeme, mida uurib

füüsikaline keemia.

Dispersne faas	Dispersioonikeskkond		
	gaas	vedelik	tahke
Gaas	Ainult molekulaardisperssed süsteemid	Vahud, gaasiemulsioon vedelikes	Gaase sisaldivad poorsed ained. Gaase sisaldivad mineraalid, kserogeelid
Vedelik	Udu, pilved	Emulsioonid	Kapillaarsed süsteemid, pärlid
Tahke	Tolm, suits	Suspensioonid, soolid (kolloidlahused)	Kullasool klaasis, mineraalid - sine kivisool, suitsu-topaas, suitsu-kvarts jt.

Neid süsteeme, kus keskkonnaks on gaas, nimetatakse aerosoolideks; kui keskkonnaks on vedelik, siis lüosoolideks; ning tahke keskkonna puhul tahketeks soolideks. Lüosoolid jaotatakse sõltuvalt dispersioonikeskkonna keemilisest koostisest, omakorda hüdrosoolideks (dispersioonikeskkond on vesi) ja organosoolideks (dispersioonikeskkond on orgaaniline vedelik, näiteks alkohoolsolid, eeterosolid, benseenosolid jt.).

Disperrseid süsteeme jagatakse veel vabadispersseteks ja seostatatud ehk struktureeritud süsteemideks. Vabadisperssetes süsteemides pole dispersse faasi osakesed omavahel seotud ning

süsteemi struktuur-mehhaanilised omadused on praktiliselt samad kui puhtal dispersioonikeskkonnal. Neid süsteeme nimetatakse **s o o l i d e k s** (kolloidlahusteks, ladinakeelsest sõnast solutio - lahus). Struktureeritud süsteemides moodustavad dispersse faasi osakesed omavahel küllaltki tugevaid ruumilisi struktuure ning struktuur-mehhaanilised omadused lähenevad tahke aine omadustele. Neid süsteeme nimetatakse **g e e l i d e k s** ehk **t a r r e t e k s** (ladinakeelsest sõnast gelare - külmutama, gelatinum - želatiin).

J.Perrini ja H.Freundlichi poolt antud klassifikatsioon võtab aluseks molekulaarsed tungid faasidevahelistel piirpindadel ning kõik lüosoolid jagatakse kahte gruppi:

1) l ü o f o o b s e d süsteemid (kreeka keelest λ₁₀ - lahustan, φοβοβ - hirm). Selliste süsteemide korral on dispersioonikeskkonna ja disperseeritud faasi osakeste vahelised molekulaarjõud suhteliselt nõrgad. Vesikeskkonna korral nimetatakse neid süsteeme **k a h ü d r o f o o b s e t e k s** süsteemideks;

2) l ü o f i i l s e d süsteemid (kreeka keelest λ₁₀ - lahustan, φιλοβ - sõber). Nende süsteemide korral on dispersioonikeskkonna ja dispersse faasi osakeste vahel mõjuvad molekulaarjõud suhteliselt suured. Vesikeskkonna korral nimetatakse neid süsteeme **h ü d r o f i i l s e t e k s** süsteemideks.

Lüofiilseid süsteeme saadakse peamiselt **kmü** lahustamisel. Seetõttu asendatakse sageli ja täiesti õigustatult lüofiilsed süsteemid mõistega **kmü** lahused.

Peale nende on aga olemas ka süsteeme, mida võime lugeda kuuluvaiks nii ühe kui teise grupi hulka (näiteks SiO_2 sool ja mõnede metallhüdrosiidide - Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 soolid). Sõltuvalt saamisviisist võivad nendes süsteemides osakesteks olla nii makromolekulid kui ka kolloidosakesed.

Võttes aluseks osakeste mõõtmed, võime disperssed süsteemid jagada kolme rühma.

Osakese läbimõõt	$> 0,1 \mu\text{m}$	$0,1 \mu\text{m} - 1 \text{ nm}$	$< 1 \text{ nm}$
Süsteemi nimetus	Jämedisperssed süsteemid. Suspensioonid ja emulsioonid	Keskmise dispersiooniga süsteemid. Soolid.	Peendisperssed süsteemid. Molekulaarsed lahused

Kolloidsete süsteemide asend jämedisperssete süsteemide ja molekulaarsete lahuste vahel põhjustab ühtede omaduste sarnasust molekulaarsete lahustega, teiste omaduste sarnasust suspensioonide (emulsioonide) omadustega.

2. Kolloidsüsteemide valmistamine.

Kolloidsüsteemide vahepealne asend molekulaardisperssete ja jämedisperssete süsteemide vahel määrab meetodid kolloidsüsteemide valmistamiseks. T.Svedbergi ettepanekul jaotatakse kõik kolloidsüsteemide saamismeetodid kahte rühma:

1) kondenseerimismeetodid - mille eesmärgiks on väiksemate osakeste (molekulide, aatomite, ioonide) liitmine suuremateks agregaatideks;

2) dispergeerimismeetodid - mille eesmärgiks on suuremate osakeste pihustamine väiksemateks.

Eeltoodust nähtub, et need kaks meetodit on oma iseloomult teineteisele vastandlikud, viies kas osakeste vähenemisele või suurenemisele. Lähem analüüs aga näitab, et küsimuse vaatlemine ainult kvantitatiivsest küljest ei anna küllaldast vastust kolloidosakese tekkimise mehhanismile, vaid see on ainult probleemi üks külj. Teiselt poolt tuleb osakeste mõõtmed fikseerida nii, et süsteemil oleks küllaldast püsivust.

A. Kondenseerimismeetodid.

Energeetilisest seisukohast on kondenseerimismeetodid kasulikud, sest kondenseerimisel toimub pinna vähenemine. Seoses sellega väheneb ka vaba energia ja protsess kulgeb isevooluliselt. Kondenseerimisprotsessi tuleb aga õigeaegselt pidurdada, et osakesed ei kasvaks liiga suureks, sest muidu toimuks nende sadenemine.

Kondenseerimine kujutab endast keerulist protsessi, mille üksikasju pole küllaldaselt selgitatud. Tahke aine osakeste eraldumisprotsess lahusest on teataval määral analoogiline tilkade tekkimisega aurust. Kondenseerimist lahusest võime vaadelda toimuvana kahes staadiumis: 1) keskmete teke, 2) keskmete kasv. Kui üleküllastatud lahuse kontsentratsioon on c ja aine lahustuvus L , siis võime keskmete n tekkekiirust väljendada võrrandiga:

$$v_1 = \frac{dn}{dt} = k \frac{c-L}{L} . \quad (\text{II},1)$$

Seega keskmete tekkekiirus sõltub sadeneva aine liiast $c-L$ ja tema lahustuvusest. Kristallisatsioon toimub järelikult siis, kui lahuses on piisav üleküllastus.

Keskmete kasvu kiiruse määrab kristalli pinnale s sadenevate molekulide (aatomite või ionide) arv m ning nende difusioonikoefitsient D ja difusioonitee pikkus l :

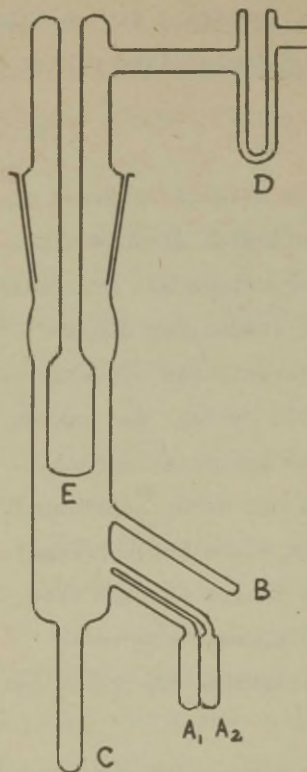
$$v_2 = \frac{dm}{dt} = \frac{Ds}{l} (c-L). \quad (\text{II},2)$$

Kondenseerumisprotsessides, kus mõlemad kiirused on ligilähedased ($v_1 \approx v_2$), jõuavad esimestel ajamomentidel tekkinud keskmel kasvada hoopis suuremateks kui protsessi lõpul tekkinud keskmel. Seega saame ebaühtlase dispersiooniastmega soolid. Ühtlase dispersiooniastme saavutamiseks peab keskmete tekkekiirus olema palju suurem kui kasvukiirus ($v_1 \gg v_2$). Sel juhul on osakeste kasvamise momendiks tekkinud palju keskmelid ning suurem osa ainest eraldunud. Ülejäänud eralduv aine peab jagunema suure hulga keskmete vahel ning igale üksikule osakesele langeb sellest vähe ja osakesed ei saa oma mõõtmetelt oluliselt suureneda.

Kondenseerimismeetoditest on praktikas kasutatavamad järgmised.

a. Lahustivahetamise meetod seisneb ühe dispersioonikeskkonna, milles dispersne faas moodustab molekulaarse lahuse, asendamises teisega, milles dispersset faasi moodustav aine pole lahustuv. Aine liig sadeneb välja ja moodustab kolloidosakesi.

b. Aurude kondensatsioonimeetod on välja töötatud nõukogude teadlaste S.Roginski ja A.Šalnikovi poolt (1943.a.). Kasutatava seadme skeem on esitatud joonisel 13. Anumatesse A_1 ja A_2 valatakse vedelik, mis moodustab dispersioonikeskkonna, kuna harusse B asetatakse disperseeritav aine. Seadeldisest pumbatakse püüdja D kaudu õhk välja. Et vältida vedeliku aurustumist vaakumis, jahutatakse katse algul nõusid A_1 ja A_2 vedela õhuga. Kuumutades seejärel nõusid A_1 , A_2 ja B, aurustatakse nii keskkond kui ka disperseeritav aine. Nende aurud kondenseeruvad vedela õhuga jahutataval nõul E. Kondenseeruva auru hulga ja koostise määrab külgharude temperatuur. Siis eemaldatakse nõust E vedel õhk ning nõu E seintele tekkinud tahke segu sulab, moodustades kolloidlahuse ja voolab harusse C. See meetod võimaldab saada väga puhtaid kolloidlahuseid mitmesugustest ainetest.



Joonis 13. Roginski ja Salnikovi seadeldis kolloidlahuste valmistamiseks.

lik, mis moodustab dispersioonikeskkonna, kuna harusse B asetatakse disperseeritav aine. Seadeldisest pumbatakse püüdja D kaudu õhk välja. Et vältida vedeliku aurustumist vaakumis, jahutatakse katse algul nõusid A_1 ja A_2 vedela õhuga. Kuumutades seejärel nõusid A_1 , A_2 ja B, aurustatakse nii keskkond kui ka disperseeritav aine. Nende aurud kondenseeruvad vedela õhuga jahutataval nõul E. Kondenseeruva auru hulga ja koostise määrab külgharude temperatuur. Siis eemaldatakse nõust E vedel õhk ning nõu E seintele tekkinud tahke segu sulab, moodustades kolloidlahuse ja voolab harusse C. See meetod võimaldab saada väga puhtaid

kolloidlahuseid mitmesugustest ainetest.

c. Keemilise kondensatsiooni meetodid põhinevad mitmesugustel keemilistel reaktsioonidel, mille tagajärjel tekib raskesti lahustuv aine (näiteks sadestamis-, taandamis-, oksüdeerimis-, hüdrolyüs-, vahetus- jne. reaktsioonidel). Reaktsiooni tingimused (kontsentratsioon, temperatuur, lisandid) valitakse sellised, et kondenseerumine peatuks siis, kui osakesed on saavutanud kolloidosakeste mõõtmed.

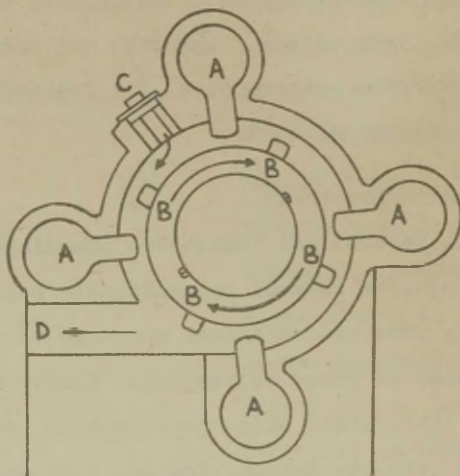
B. Dispergeerimismeetodid.

Dispergeerimismeetoditel lähtutakse jämedisperssetest süsteemidest, kusjuures osakesi peenendatakse kolloidosakeste mõõtmeteni. Kuna peenendamisel suureneb märgatavalt pind, siis suureneb ka pinna vabaenergia. Püsiva süsteemi saamiseks tuleb vabaenergia liig kompenseerida, sest muidu toimub tekkivate osakeste kokkupuutumisel kohe agregatsioon. Selle vältimiseks lisatakse juurde veel kolmas komponent - s t a b i l i s a a t o r, mis takistab peenendatud osakeste omavahelist ühinemist. Peenendamisel kasutatakse järgmisi meetodeid.

a. M e h h a a n i l i s e l peenendamisel kasutatakse erilisi kolloid- või vibratsiooniveskeid, valtse, vedelike pihustajaid jt.

Sagedamini kasutatakse nn. k o l l o i d v e s - k e i d. Esimese sellist tüüpi veski konstrueeris H. Plausson 1920.a. Veski ehituse skeem on antud joonisel 14. See kujutab hermeetriselt suletud trumlit. Selles on kiiresti pöörlevale võllile asetatud labidad (B), mis asetsevad tei-

ses-tasapinnas kui trumli seina külge kinnitatud hambad (A). Labidate ja hammaste vaheline vahe on võrdlemisi väike. Läbi ava(C) juhitakse trumli sisse vedelik selles olevate jää-

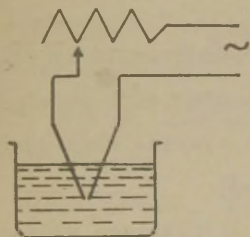


Joonis 14. Kolloidveski.

disperssete osakestega. Kiiresti pöörlevad labidad panevad vedeliku koos selles olevate osakestega kiiresti pöörlema. Osakesed omandavad suure kiiruse ning põrkudes vastu liikumatuid hambaid, purunevad väiksemateks osakesteks. Peendisperseerne produkt eraldub ava(D) kaudu.

b. Pihustamisel elektrisädeme või kaare toimele (elektriline pihustamine) tekitatakse pihustatavast metallist elektroodide vahele, mis on asetatud vette või vesilahusesse, elektrikaar (joonis 15).

Kaare temperatuuril aurustub metall ning lahustis jahtudes kondenseeruvad need aurud kolloidosakesteks. Meetodi esitas G.Bredig 1898.a. Meetodi puuduseks on selle mittekasutatavus orgaanilistes lahustites, sest orgaaniline aine sool



Joonis 15. Katseseadme skeem elektrilisel pihustamisel.

tatavus orgaanilistes lahustites, sest orgaaniline aine sool valmistamisel osaliselt söestub ning tulemusena tekib lisaks metalli organosoolile veel söe organosool.

Sellest puudusest on vaba T.Svedbergi poolt 1905.a. esitatud meetod, kus kasutatakse kõrge sagedusega vahelduvvoolu.

Pihustamine toimub sel juhul elektrisädeme toimel. Meetod võimaldab saada kolloidlahuseid nii vees kui orgaanilistes vedelikes.

Elektrilisel pihustamisel pole tarvis lisada elektrolyüti - stabilisaatorit. Viimaseks osutub vastava metalli oksiid, mida alati tekib vähesel määral kaare temperatuuril.

c. Pihustamiseks ultraheli toimel kasutatakse ultraheli sagedusega 10^5 - 10^6 hertsi. Viimane saadakse eriliste generaatorite abil, kus võngub kvartskristall või magnetostriksioonilisest materjalist varb. Need võnked kantakse üle jämedisperssele süsteemile, mida soovitakse peenendada.

Kui süsteem koosneb kahest vedelikust, siis tekib ult-

raheli toimet vedelikke eraldaval piirpinnal kiiresti emulsioon. Samuti muutub ultraheli toimet kiiresti sooliks sade, mis koosneb väikestest osakestest. Tahke aine vahenditu dispergeerimine on võimalik ainult sel juhul, kui aine mehaaniline vastupidavus on väike.

Ultraheli toime mehhanismi kolloidsüsteemidele pole küllaldaselt selgitatud. Tõenäoselt etendab siin peamist osa kavitatsioon. Viimase tõttu võivad tekkida väga suured kohalikud rõhud (suurusjärgus $\sim 10^3$ atm).

Dispergeerimist ultraheli toimet ei kasutata üksnes lüfofoobsete kolloidide valmistamisel, vaid ka kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste valmistamiseks. Sel juhul kutsub ultraheli esile ahelate katkemisi ja vähendab polümeeri molekulaalu. Ultraheli kasutamine kolloidlahuste valmistamiseks on esitatud R.Wood'i ja A.Loomis'i poolt 1927.a.

d. Keemilise dispergeerimise meetod ehk peptisatsioon on üheks kasutatavamaks dispergeerimismeetodiks. Esmalt rakendati seda meetodit biokeemikute töödes keeruliste valkude lõhkumisel lihtsamateks ja hästilahustuvateks aineteks - peptonideks. Siit pärineb ka meetodi nimetus¹⁾. Peptisatsioon seisneb kolloidlahuse saamises värskelt valmistatud kohevast sademest, sobiva reaktiivi peptisaatori lisamisel. Peptisaator

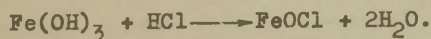
¹⁾ Tuleb märkida, et peptonide saamine on sisuliselt keemiline reaktsioon ega oma midagi ühist dispergeerimisega. Ka peptisatsiooni võib nimetada dispergeerimiseks ainult tinglikult.

(kõige sagedamini elektrolüüt) vähendab osakestevahelisi tõmbejõude, tekitab sademe väikeste osakeste ümber ioonide kibi, andes neile seega laengu, või siis suurendab nende solvatatsiooni. Sellega kergeneb sademe väikeste osakeste eraldumine üksteisest ning üleminek hõljuvasse olekusse. Kuna osakesed on laetud kõik ühenimeliselt, siis nad tõukuvad ja võivad lahuses iseseisvalt eksisteerides moodustada kolloidilahuse.

Peptisaatori iseärasuseks on see, et seda tuleb lisada palju vähem, kui on tarvis vastava keemilise protsessi juures sademe lahustamiseks. Näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademe peptiseerimiseks kulub 100-1000 korda vähem soolhapet kui $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lahustamiseks. Peptisatsioon jaotatakse otseseks ja kaudseks.

O t s e s e p e p t i s a t s i o o n i korral adsorbeerub peptisaator (täpsemini temaioon) sademe osakeste pinnal. Näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademe peptisatsioon FeCl_3 toimel, kus osakeste pinnal adsorbeeruvad Fe^{3+} ioon või FeCl_3 astmelise hüdrolyüsi produktide ioonid.

K a u d s e p e p t i s a t s i o o n i korral adsorbeerub sademe ja peptisaatori vahelise reaktsiooni produkt (täpsemini uuesti saadud peptisaatoriioon). Näiteks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sademe peptisatsioonil HCl toimel toimub algul reaktsioon nimetatud ainete vahel



Saadud produkt (FeOCl) dissotsieerub ning FeO^+ ioon põhjustab sademel adsorbeerudes peptisatsiooni.

Peptisatsioonikiirus sõltub peptiseeruva sademe ja peptiseeriva iooni iseloomust, nende hulkadest, temperatuurist jne.

3. Kolloidosakese ehitus.

Kolloidosakene on küllaltki keerulise ehitusega osakene, mis koosneb paljudest ioonidest (molekulidest, aatomitest). Tema ehituses võime eraldada seesmist - neutraalset ja selle ümber olevat välist - ionogeenset osa.

Sisemine osa - tuum koosneb antud aine aatomitest või molekulidest ning moodustab kolloidosakese põhilise massi. Aatomite või molekulide üldine arv tuumas ei ole kindlalt määratud. See sõltub sooli dispersiooniastmest, molekulide ja aatomite mõõtmetest ja võib ulatuda mitme miljonini. Nagu näitavad röntgenograafilised uurimused, on lüüfoobsetes soolides osakese tuum kristallilise ehitusega. Lüüfoobse sooli tekkimise ja eksisteerimise paratamatuks tingimuseks on tuuma aine mittelahustuvus keskkonnas, mis väldib tõelise lahuse tekkimise võimaluse.

Tuum adsorbeerib oma pinnale kas positiivseid või negatiivseid ioone, mis annavad ühtlasi tuumale laengu. Neid tuuma pinnale adsorbeeruvaid ioone nimetatakse potentsiaali määravateks ioonideks ning nendeks võivad olla tuumas juba olemasolevad või oma oadustelt nendega sarnased ioonid. Saadud laengu tõttu tõmbuvad tuumale ja selle lähedusse vastasmärgilised ehk vastasioonid. Potentsiaali määravad ioonid

koos vastasioonidega moodustavad välise ehk ionogeense osa (vt. VI ptk.).

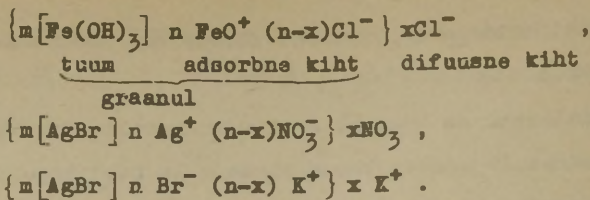
Vastasioonid on tuumaga seotud erinevalt. Osa vastasioone on vahetult seotud tuuma pinnaga ja need koos potentsiaali määravate ioonidega moodustavad elektrilise kaksikihi a d s o r b s e osa. Ülejäänud vastasioonid on tuumaga nõrgemini seotud, sest nad alluvad osaliselt ka keskkonna osakeste mõjule ning moodustavad elektrilise kaksikihi d i f u s s e osa.

Tuum koos adsorbse kihiga moodustab g r a a n u l i ning graanul koos difuusse kihiga m i t s e l l i. Dispersioonikeskkonda koos selles sisalduva elektrolüüdiga nimetatakse i n t e r m i t s e l l a a r s e k s v e d e l i k u k s.

Mitselli skemaatiline struktuur on seega järgmine.

Aatomid või molekulid	Ionogeenne osa	
Kolloidosakeste tuum	Potentsiaali määravad ioonid	Vastasioonid
	Adsorbne kiht	Difuusne kiht
Graanul		
Mitsell		

Kui meil on tegemist konkreetse kolloidlahusega, siis võime anda kolloidosakeste korral ka keemilise valemi, näidates ära nii tuuma kui ka ionogeense osa koostise. Näiteks



4. Kolloidlahuste puhastamine.

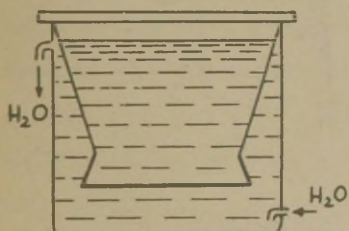
Paljud kolloidlahused sisaldavad peale valmistamist suurema või väiksema hulga molekulaarseid aineid (peamiselt elektrolüüte). Need lisandid tuleb eemaldada, sest liigne elektrolüüt üldiselt vähendab kolloidlahuse püsivust (vt. VII ptk.) Samuti segavad need lisandid kolloidsüsteemide omaduste uurimist.

Kolloidlahuste puhastamiseks kasutatakse järgmisi meetodeid: 1) dialüüs, 2) elektrodialüüs, 3) ultrafiltrserimine.

Dialüüsiks nimetatakse lahuses oleva kolloid-dispersse aine eraldamist molekulaar(ioon)-disperssetest ainetest poolläbilaskvate membraanide abil. Membraanidena võib kasutada kolloodiumi, tsellofaani, pärgamenti või loomset kilet. Protsess ise põhineb sellel, et ioonid ja molekulid tungivad läbi membraani pooride, kuna kolloidosakesed ja makromolekulid membraani ei läbi. Kuna kolloidlahus on membraaniga eraldatud puhtast lahustist, siis difusiooni tõttu toimub seni ionide liikumine kolloidlahusest läbi membraani puhtasse lahustisse, kuni saabub Donnani membraan-

tasakaal (vt. VI ptk.). Vahetades teisel pool membraani lahustit, võib kolloidlahusest eraldada liigse elektrolüüdi.

Dialüüsi uurimismeetodina kasutas esimesena T.Graham. Sealdeldisi, milles dialüüsi teostatakse, nimetatakse dialüsaatoriteks. Kõige lihtsam dialüsaator (Grahami dialüsaator) on kujutatud joonisel 16. See kujutab



Joonis 16. Grahami dialüsaator.

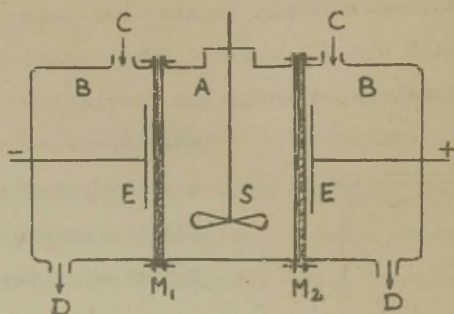
nõuab nädalaid. Selle juures kulub väga suurel hulgal lahustit. Protsessi kiirendamiseks ja lahusti kokkuhoidmiseks on dialüsaatorite konstruktsioonis tehtud rida täiendusi. Need täiendused olid kõigepealt suunatud membraani pinna suurendamisele. Teiselt poolt püüti võimaluse korral dialüüsi teostada kõrgemal temperatuuril. Need abinõud suurendasid aga suhteliselt vähe dialüüsi kiirust.

Praktikas esinevad kõige sagedamini sellised kolloidlahused, kus lisandiks on elektrolüüt. Siis võib protsessi märgatavalt kiirendada elektrodialüüsi kasutamisega. Esimesena võtsid selle meetodi kasutusele H.Morse ja G.Pierce 1903.a. želatiini puhastamiseks. Elekt-

anumat, mille põhjaks on membraan ja mis on asetatud suuremasse puhast lahustit sisaldavasse anumasse.

Vaatamata välise vee pidevale vahetusele toimub dialüüs tavalistes tingimustes väga aeglaselt ja

dialüsaator koosneb kolmest osast (vt. joonis 17). Keskmine osa (A) on täidetud kolloidlahusega ning selles asetseb se-



Joonis 17. Elektrodialüsaator.

gaja (S). Osadest (B), milles asetsevad elektrodid (E), on see eraldatud membraanidega (M_1 , M_2). Protsessi kiirendamiseks on elektrodid ühendatud alalisvoolu allikaga. Avade (C) kaudu juhitakse seadeldisse puhas lahusti, mis haarab endaga kaasa läbi membraani difundeerunud aine ning väljub avade (D) kaudu.

Elektrodialüüs lõpeb juba mõne tunni pärast ja selle abil võib eemaldada ka elektrolüüdi jälgi, mida tavalise dialüüsi abil pole võimalik teostada. Elektrodialüüsi teostamisel tuleb jälgida, et see lõpetataks õigel ajal, kuna elektrolüüdi täieliku kõrvaldamisega toimub osakeseioonümbrise hävimine ja seetõttu võib toimuda koagulatsioon.

Teiseks tähtsamaks kolloidlahuste puhastamise ja uurimise meetodiks on ultrafiltratsioon, s.o. filtratsioon läbi väga väikeste pooridega vaheseinte. Ultra-

filtrid lasevad läbi keskkonna molekulid ning väikesi mole-
kule, ei lase aga läbi kolloidosakesi ja makromolekule.

Filtritena kasutatakse samu membraane mis dialüüsil.

Ultrafiltreerimist ei kasutata mitte üksnes kolloid-
lahuste puhastamiseks, vaid ka kontsentreerimiseks.

Ultrafiltrite väikeste pooride tõttu toimub ultrafilt-
reerimine väga aeglaselt. Protsessi kiirendamiseks teosta-
takse seda rõhu all. Rõhkude erinevus saavutatakse kas hõ-
renduse tekitamisega filtri all (ultrafiltreerimine vaakum-
i all) või rõhu avaldamisega filtreeritavale lahusele
(ultrafiltreerimine rõhu all).

Kolloidlahuste puhastamiseks kasutatakse ka veel sea-
deldisi, kus ultrafiltreerimine on kombineeritud elektro-
dialüüsiga. Sellistes seadeldistes toimub lisandite eemal-
dumine küllalt kiiresti ja efektiivselt.

III p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE MOLEKULAARKINEETILISED OMADUSED.

1. Difusioon kolloidlahustes.

Gsaside segudes ja üldse kõikides süsteemides, kus osakesed on küllaldase liikuvusega, toimub aine ebaühtlase jaotuse korral aine ülekandmine süsteemi ühest osast teise. Protsessi, mille tagajärjel osakesed liiguvad suurema kontsentratsiooni poolt vähema suunas, nimetatakse d i f u s i o o n i k s. Difusioon on pöördumatu, ta kulgeb kuni kontsentratsioonide täieliku võrdsuseni. Selle põhjuseks on molekulide kaootiline soojuslik liikumine. Difusioon on iseloomulik tõelistele lahustele, kuid toimub ka kolloidlahustes. Erinevus seisneb ainult difusiooni kiirustes.

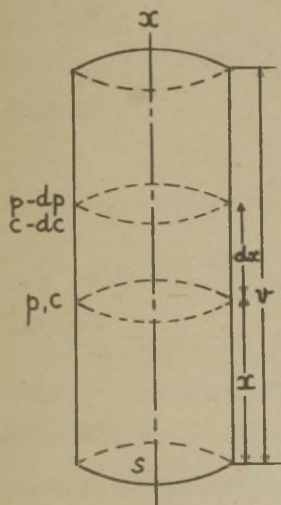
Sõltuvuse difusiooni kiiruse ja osakeste mõõtmete vahel saame Ficki võrrandist lähtudes.

Vaatleme difusiooni silindris, mille ristlõike pindala on s ja pikkus on võrdne difusiooni kiirusega v . Kulgegu difusioon nii, et kontsentratsioon langeb x telje suunas (vt. joonis 18). Liikumapanevaks jõuks f_1 on osmootse rõhu gradient, mis mõjub piki silindri telge

$$f_1 = - \frac{dp}{dx} . \quad (\text{III}, 1)$$

Minus-märk on tingitud sellest, et x kaevamisel osmootne rõhk p väheneb. Arvutame selle jõu nüüd ühe osakese kohta

$$\frac{f_1}{cN_A} = -\frac{1}{cN_A} \frac{dp}{dx}. \quad (\text{III},2)$$



Sellele jõule mõjub vastu Stockes'i takistusjõud f_2 :

$$f_2 = kv, \quad (\text{III},3)$$

kus v - osakese lineaarne liikumiskiirus,

k - viskoosse takistuse koeffitsient, kerakujulise osakese korral $k = 6\pi\eta r$

(r - osakese raadius,

η - keskkonna viskoossus).

Tasakaalu korral

$$\frac{f_1}{cN_A} = f_2,$$

$$\frac{f_1}{cN_A} = kv, \text{ millest } v = \frac{f_1}{cN_A k}. \quad (\text{III},4)$$

Leiame nüüd ajaühikus läbi pinnahiku ülekantud aine hulga $\frac{dm}{dt}$. Juhul kui osakesed liiguvad kiirusega v ja aine hulk on c mooli ning pinna suurus s , siis

$$\frac{dm}{dt} = c v s, \text{ millest } \frac{1}{s} \frac{dm}{dt} = c v. \quad (\text{III},5)$$

Arvestades nüüd võrrandeid (III,1) ja (III,4), saame

$$\frac{1}{s} \frac{dm}{dt} = \frac{f_1}{N_A k} = \frac{1}{N_A k} \left(-\frac{dp}{dx}\right). \quad (\text{III},6)$$

Van't Hoffi seadusest lähtudes saame

$$dp = RT \, dc; \quad \frac{dp}{dx} = RT \frac{dc}{dx}. \quad (\text{III},7)$$

Saadud tulemuse asendame võrrandisse (III,6)

$$\frac{1}{s} \frac{dm}{dt} = \frac{RT}{N_A k} \left(-\frac{dc}{dx}\right). \quad (\text{III},8)$$

Tähistades $\frac{RT}{N_A k} = D$ ja $\frac{dm}{dt} = g$, siis

$$\begin{aligned} \frac{1}{s} \frac{dm}{dt} &= D \left(-\frac{dc}{dx}\right), \\ g &= Ds \left(-\frac{dc}{dx}\right). \end{aligned} \quad (\text{III},9)$$

Kuna aga $t \neq 1$, siis

$$g = Ds \left(-\frac{dc}{dx}\right)t. \quad (\text{III},10)$$

Saadud tulemus ongi Ficki võrrand. Suurust D nimetatakse difusioonikoefitsiendiks. See iseloomustab antud dispersse süsteemi difusioonivõimet ja väljendab ajaühiku jooksul läbi pinnahüki difundeerunud aine hulka, kui kontsentratsiooni gradient võrdub ühega.

Kerakujuliste osakeste korral $k = 6\pi\eta r$ ning

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}. \quad (\text{III},11)$$

Viimasest seosest näeme, et mida suurem on osakese raadius r , seda väiksem on D . Sellest järeldub, et kolloidsüsteemides on difusioon aeglasem kui tõelistes lahustes. Seosest (III,11) saame leida samuti osakese raadiuse r :

$$r = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta D} \quad (\text{III},12)$$

Edasi võime välja arvutada ka osakese kaalu (molekulkaalu) M . Oletades, et osakesed on kerakujulised, väljendub ühe osakese kaal $\frac{4}{3}\pi r^3 d_1$, kus d_1 on aine tihedus. Korrutades nüüd selle Avogadro arvuga, saamegi M :

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 d_1 N_A \quad (\text{III},13)$$

Asendades siia raadiuse väärtuse valemist (III,12), saame

$$M = \frac{d_1}{162(\pi N_A)^2} \left(\frac{RT}{\eta D} \right)^3 \quad (\text{III},14)$$

Saadud valem võimaldab difusioonist lähtudes arvutada molekulkaalu (osakese kaalu). Määrates difusiooni koefitsiendi vesilahustes arvutasid J.Perrin ja R.Herzog rea suhkru molekulkaalud. Kokkulangevus teoreetiliste tulemustega oli seejuures täiesti rahuldav (vt. tabel).

Süsivesinik	$M_{\text{eksperim.}}$	$M_{\text{teor.}}$
Roosuhkur	332	342
Piimasuhkur	331	342
Maltoos	336	342
Rafinoos	553	504

2. Browni liikumine.

Jälgides mikroskoobiga taimede õietolmu vees, leidis inglise botaanik Brown 1827.a., et väikesed õietolmu osakesed on alalises korrapäratus võnkliikumises. Algul arvati,

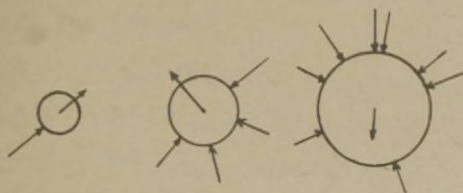
et selline liikumine on omane ainult elusa looduse produktidele ning on tingitud nende "elulisusest". Varsti veenduti, et see nähtus iseloomustab kõiki orgaanilisi ja anorgaanilisi suspensioone ning emulsioone, kui osakesed on küllalt väikesed. Nähtus, mida hiljem nimetati *Browni liikumiseks*, muutub nähtavaks, kui osakese läbimõõt $d < 4\mu\text{m}$ ning mõõtmete vähenedes liikumine kiireneb.

Juba G. Gouy 1888.a. ja S.Eksner 1900.a. püüdsid näidata, et see liikumine on molekulaar-kineetilise iseloomuga. Kasutades tavalist mikroskoopi, sai aga Eksner eksperimentaalselt osakeste liikumiskiiruse, mis erines $\sim 10^3$ korda molekulaar-kineetilise teooria põhjal arvutatud tulemustest. Erinevus on tingitud sellest, et mikroskoobis ei saa jälgida osakese tegelikku teed ja saadav kiirus on märgatavalt väiksem. Molekulaar-kineetiline teooria näitab, et ühes sekundis võib kolloidosakene oma suunda muuta rohkem kui 10^{20} korda. Sellistes tingimustes määrata tegelikku teed osutub võimatuks.

Pärast ultramikroskoobi tarvitusele võtmist (1903.a.) leidis kinnitust seisukoht, et Browni liikumise põhjuseks on molekulaar-kineetilised nähtused.

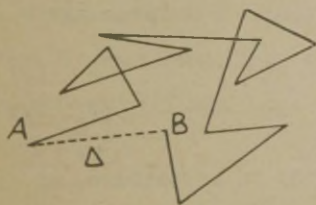
Keskkonna (lahusti) molekulid, olles pidevas kaootilises liikumises, pörkuvad vastu heljuvate osakeste pinda ning annavad neile osa oma kineetilisest energiast. Need pörked ei toimu aga ühtlaselt kõikidest külgedest (joonis 19). Selline "pommitamine" põhjustabki osakeste korrapärase liikumise dispersioonikeskkonnas.

Browni liikumise teoreetilise põhjenduse andsid teineteisest sõltumata A.Einstein (1905.a.) ja M.Smoluchowski (1906.a.), mida hiljem kinnitasid J.Perrini, T.Svedbergi, B.Iljini jt. eksperimentaalsed andmed.



Joonis 19. Browni liikumisel osakesele mõjuvate jõudude skeem.

Kui vaadelda osakest ultramikroskoobis lühikeste võrdsete ajavahemike järel, siis iga kord asetseb osakene erinevas kohas. Osakese asenditevahelist kaugust kahel teineteisele järgneval vaatlusmomendil nimetatakse *k e s k m i - s e k s n i h k e k s* (joonis 20). Muidugi ei kujuta nihe mingil juhul seda keerukat teed, mille saaksime osakese tegelikku kulgu kujutades.



Joonis 20. Browni liikumise skeem.

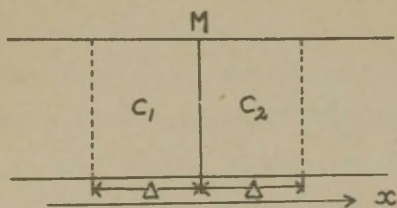
Nihe iseloomustab aga küllaldaselt Browni liikumise intensiivsust.

Olgu meil toru, mille ristlõike pindala on 1 cm^2 .

Viimane on täidetud kolloidlahusega, kusjuures kontsent-

ratsioon ühtlaselt langeb x telje suunas (vt. joonis 21).

Valime selles mõttelise pinda M . Tähistame lahuse kontsentratsiooni pinnast vasakul c_1 ja paremal c_2 , kusjuures $c_1 > c_2$. Keskmise nihke x telje suunas püsival temperatuuril aja t



Joonis 21. Browni liikumist selgitav skeem.

jooksul tähistame Δ . Osakesed, mis asetsevad kaugemal kui Δ , ei läbi aja t jooksul pinda M . Seega aine hulk, mis läbib pinda M x telje suunas, on $1/2 \Delta c_1$, sest liikumine on mõlemas suunas

võrdtõenäone. Vastupidises suunas pinda M läbinud aine hulk on aga $1/2 \Delta c_2$. Seega aja t jooksul pinda M läbinud aine hulk

$$g = 1/2 \Delta c_1 - 1/2 \Delta c_2 = 1/2 \Delta (c_1 - c_2). \quad (\text{III}, 15)$$

Kui $c_1 - c_2$ on küllalt väike, siis

$$\frac{c_1 - c_2}{\Delta} = - \frac{dc}{dx} \quad \text{ehk} \quad c_1 - c_2 = - \Delta \frac{dc}{dx}. \quad (\text{III}, 16)$$

Ühendades nüüd võrrandid (III,15) ja (III,16), saame aja t jooksul ülekandunud aine hulga

$$g = - 1/2 \Delta^2 \frac{dc}{dx}. \quad (\text{III}, 17)$$

Võttes arvesse Ficki võrrandit (III,10) ja arvestades, et $s = 1$, saame

$$D \frac{dc}{dx} t = 1/2 \Delta^2 \frac{dc}{dx} \quad \text{ehk} \quad \Delta^2 = 2Dt. \quad (\text{III}, 18)$$

Oletades, et osakesed on kerakujulised ja arvestades võrran-

dit (III,11), võime kirjutada

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi\eta r}}. \quad (\text{III,18})$$

Saadud võrrand (nimetatakse Einstein-Smoluchowski võrrandiks) võimaldab keskmisest nihkest lähtudes välja arvutada osakeste mõõtmeid ja Avogadro arvu.

Svedbergi jt. poolt teostatud eksperimentaalsed uurimised kinnitasid selle seose paikapidavust.

Seega Browni liikumise ja ka difusiooni uurimine ei andnud mitte üksnes palju uut kolloidsüsteemide olemuse selgitamisel, vaid oli ka kinnituseks molekulaar-kineetilisele teooriale tervikuna.

3. Osmootne rõhk kolloidsüsteemides.

Kuna kolloidlahused oma molekulaar-kineetilistelt omadustelt ei erine põhimõtteliselt tõelistest lahustest, siis võib ka kolloidlahustes rakendada van't Hoffi võrrandit

$$\pi = c R T. \quad (\text{III,20})$$

Erinevus seisneb ainult selles, et molekulkaal tuleb asendada osakesekaaluga, s.o. $6,02 \cdot 10^{23}$ osakese kaaluga.

Van't Hoffi võrrandi võib kolloidlahuste korral anda ka teisel kujul:

$$\pi = c \frac{RT}{N_A} = \frac{g/m}{v} \frac{RT}{N_A}, \quad (\text{III,21})$$

kus c - osakeste kontsentratsioon,

g - lahuses olev aine hulk,

m - osakese mass,

v - lahuse ruumala.

Osmootne rõhk kolloidlahustes on tõeliste lahustega võrreldes märgatavalt väiksem ning ka ebapüsiv.

Kahe süsteemi korral, millede osmootsed rõhud on π_1 ja π_2 , võime kirjutada

$$\pi_1 = c_1 \frac{RT}{N_A}; \quad \pi_2 = c_2 \frac{RT}{N_A}.$$

Kui temperatuur on mõlemal süsteemil sama, siis

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{III}, 22)$$

Sellest järeldub, et dispersse süsteemi osmootne rõhk on määratud ainult osakeste kontsentratsiooniga, mitte osakeste iseloomu ja mõõtmetega. Kuna kolloidosakesed on küllalt suured, siis samasuguse kaalulise kontsentratsiooni korral on osakeste arv kolloidlahuses palju väiksem kui tõelistes lahustes. Seega ka kolloidlahuste osmootne rõhk on märgatavalt väiksem kui tõelistes lahustes.

Osakeste kontsentratsiooni võime väljendada ka kaalulise kontsentratsiooni kaudu

$$c = \frac{g}{4/3\pi r^3 d}.$$

Seega kahe samasuguse kaalulise kontsentratsiooniga kolloid-süsteemi korral võime, lähtudes seosest (III,22), kirjutada

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}, \quad (\text{III}, 23)$$

kus r_1 ja r_2 on osakeste raadiused lahustes. Seosest (III,23) nähtub, et osmootne rõhk on pöördvõrdeline osakeste raadiuse kuubiga. Sellest järeldub, et juba väikesed muutused osakeste mõõtmetes kutsuvad esile küllaltki märgata-

vaid muutusi osmootses rõhus. Kuna aga kolloidsüsteemides juba väikesed välistingimuste muutused võivad esile kutsuda dispersiooniaseme muutuse, siis muutub arusaadavaks, miks osmootne rõhk nendes süsteemides on küllaltki ebapüsiv.

Kolloidlahused sisaldavad alati teatud hulga elektrolyüte, mis tekitavad iseseisvat osmootset rõhku. Selle vea vältimiseks määratakse osmootne rõhk sageli ultrafiltraadi suhtes. Teiselt poolt tuleb elektrolüüdi-sisalduse tõttu arvestada ka Donnani membraantasakaalust (vt. VI ptk.) tingitud kõrvalekaldeid.

4. Hüpsomeetriline seadus.

Osakesed asetsevad disperssetes süsteemides kahe vastupidi suunatud jõu - raskusjõu ja difusiooni - mõju all. Difusioon on suunatud kontsentratsioonide ühtlustamisele süsteemis. Raskusjõud, mis mõjub vastupidiselt, on suunatud kontsentratsioonide ebaühtlustamisele. Osakeste liikumist raskusjõu mõjul nimetatakse sedimentatsiooniks. Nende koosmõju tulemusena saabub süsteemis dünaamiline tasakaal, mis väljendub selles, et aine kontsentratsioon üleminekul alumistelt kihtidelt ülemistele langeb.

Lähtudes võrrandist (III,9), võime kirjutada

$$i_d = \frac{1}{s} \left(\frac{dm}{dt} \right) = - D \frac{dc}{dx} \quad (\text{III,24})$$

Suurust i_d nimetatakse difusioonivooks ning see iseloomustab aine hulka, mis difusiooni tulemusena kan-

takse ajaühikus läbi 1 cm^2 suuruse pinna.

Difusioonivoole vastupidiselt on suunatud raskusjõust tingitud sedimentatsioonivoog. Arvesse võttes keskkonna takistusjõudu, väljendub see

$$i_s = v \cdot s = \frac{mg}{k} c, \quad (\text{III},25)$$

kus v - settimise kiirus,

c - kontsentratsioon,

m - osakese efektiivne mass,

g - raskuskiirendus,

k - keskkonna takistuse koefitsient.

Jagades nüüd võrrandi (III,25) võrrandile (III,24) ja arvestades võrrandit (III,11), saame

$$\frac{i_s}{i_d} = - \frac{mg \cdot N_A}{RT} \frac{c}{dc/dx} = - \frac{v_0(d_1 - d_0)g N_A}{RT} \frac{c}{dc/dx}, \quad (\text{III},26)$$

kus v_0 - osakese ruumala,

d_1, d_0 - osakese ja keskkonna tihedused.

Kui $\frac{i_s}{i_d} \gg 1$, siis võib arvesse võtta ainult sedimentatsiooni,

juhul kui $\frac{i_s}{i_d} \ll 1$, toimub praktiliselt ainult difusioon.

Kui aga $\frac{i_s}{i_d} \approx 1$, on tarvis arvestada mõlemaid protsesse.

Sel juhul toimub disperseeritud aine jaotumine süsteemis vastavalt samba kõrguse muutumisele.

Kuna meil kontsentratsiooni gradient muutub kõrguse muutudes ja tasakaalu saabudes $i_s : i_d = 1$, siis võime võrrandi (III,26) kirjutada kujul

$$-\frac{mg N_A}{RT} \frac{c}{dc/dh} = 1. \quad (\text{III}, 27)$$

Eraldame muutujad

$$-\frac{dc}{c} = \frac{mg N_A}{RT} dh.$$

Integreerides radades c_0 kuni c_h ja 0 kuni h , saame

$$\ln \frac{c_0}{c_h} = \frac{m \cdot N_A \cdot g \cdot h}{RT} = \frac{M \cdot g \cdot h}{RT}, \quad (\text{III}, 28)$$

kus c_0 - dispersse süsteemi kontsentratsioon antud kõrgusel,

c_1 - dispersse süsteemi kontsentratsioon kõrgusel h .

Saadud võrrand, mille esitas prantsuse matemaatik P.Laplace, väljendab hüpsomeetrilist seadust ning annab osakeste kontsentratsiooni kõrguse muutudes.

Kuna gaasides on kontsentratsioon võrdeline rõhuga, siis võime analoogiliselt valemile (III,28) kirjutada ka baromeetrilise jaotusseaduse

$$\ln \frac{p_0}{p_h} = \frac{M g h}{RT}, \quad (\text{III}, 29)$$

kus p_0 - rõhk antud kõrgusel (merepinnal),

p_h - rõhk kõrgusel h .

Saadud valemit kasutatakse altimeetrias. Kõrguse h leidmiseks meetrites kirjutame valemi järgmiselt:

$$h = 2,3 \frac{RT}{Mg} \log \frac{p_0}{p_h} = 18400 \log \frac{p_0}{p_h}, \quad (\text{III}, 30)$$

kus M - tinglik õhu molekulkaal.

Disperssetes süsteemides peame arvestama ka seda, et osakesele mõjub Archimedese jõud. Seega osakese kaal kesk-

konnas väljenduks

$$\frac{m}{d_1} (d_1 - d_0). \quad (\text{III}, 31)$$

Viies selle tulemuse võrrandisse (III,28), saame

$$2,3 \log \frac{c_0}{c_1} = \frac{N_A mg}{RT} \left(\frac{d_1 - d_0}{d_1} \right) h. \quad (\text{III}, 32)$$

Saadud seos võimaldab arvutada osakeste kontsentratsiooni mitmesugustel kõrgustel või, teades osakeste hulka erinevatel kõrgustel, arvutada osakeste kaalu ja mõõtmeid.

Seoses hüpsomeetrilise seaduse kontrollimisega gaasides, soolides ja suspensioonides võeti kasutusele mõned uued mõisted.

S a m b a k ö r g u s h_0 on kõrgus, kus dispersse süsteemi osakeste kontsentratsioon muutub ükskõik kui väikeseks. N.Peskovi ettepanekul võeti siin selliseks piiriks samba kõrgus, kus kontsentratsioon väheneb 10^6 korda. Sagedi kasutatakse süsteemi iseloomustamisel samba kõrgust, kus osakeste arv väheneb kaks korda. Seoses selle suurusega tõi Peskov sisse ka kineetilise püsivuse mõiste. K i n e e t i l i s e p ü s i v u s e n a mõistetakse dispergeeritud osakeste omadust Browni liikumise (difusiooni) tagajärjel säilitada hõljuvat olekut ja jaotuda ruumis vastavalt hüpsomeetrilisele (baromeetrilisele) seadusele.

5. Sedimentatsioon ja sedimentatsioonanalüüs.

Süsteemides, kus osakeste mõõtmed on küllalt suured, on Browni liikumine ja difusioon väikesed. Raskusjõud üle-

tab tunduvalt difusioonijõu, mille tõttu toimub osakeste settimine.

Osakese liikumist viskooses keskkonnas mõjutavad kaks vastupidi suunatud jõudu: raskusjõud f_g ja keskkonna takistusjõud f_η . Liikumise algul on $f_g > f_\eta$ ja osakese liikumine on kiirenev. Kuna aga $f_g = \text{const}$ ja f_η kasvab kiiruse suurenedes, siis teatud momendist alates $f_g = f_\eta$ ning osake jätkab liikumist ühtlase kiirusega.

Raskusjõud on võrdeline osakese massiga

$$f_g = g v_0 (d_1 - d_0). \quad (\text{III},33)$$

Keskkonna takistusjõud Stokes'i järgi

$$f_\eta = k v. \quad (\text{III},34)$$

Kui on tegemist kerakujuliste osakestega, siis

$$f_g = \frac{4}{3} \pi r^3 g (d_1 - d_0),$$

$$f_\eta = 6 \pi r \eta v.$$

Juhul kui $f_g = f_\eta$, siis

$$6 \pi r \eta v = \frac{4}{3} \pi r^3 g (d_1 - d_0). \quad (\text{III},35)$$

Saadud seosest võime arvutada osakese raadiuse r :

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta v}{(d_1 - d_0)g}} = 0,068 \sqrt{\frac{\eta v}{d_1 - d_0}}. \quad (\text{III},36)$$

Kuna reaalsed osakesed on väga sageli märgatavalt erinevad kerakujulistest osakestest, siis saame valemist (III,36) osakese efektiivse raadiuse, s.o. raadiuse, mis vastab sellisele kerakujulisele osakesele, mis settib sama kiirusega kui reaalne osake.

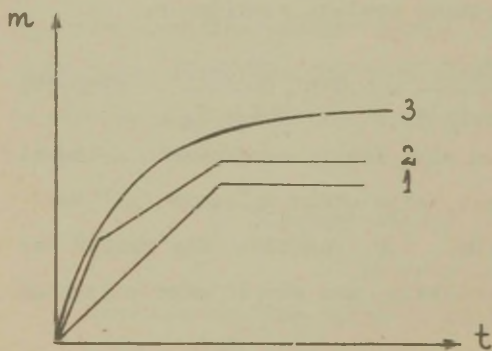
Eelnevale põhineb ka s e d i m e n t a t s i o o n -
 a n a l ü ü s , s.o. meetod, mis võimaldab settimiskiiru-
 sest lähtudes määrata osakeste mõõtmeid, erinevate mõõtme-
 tega osakeste hulki süsteemis jne.

Settimiskiiruse määramist võib teostada lähtudes
 1) osakeste settimisest seisvas vedelikus, 2) osakeste
 eraldumisest voolavas vedelikus, 3) osakeste settimise
 jälgimisest kesktõukejõu väljas.

Laialdasemalt kasutatakse settimise jälgimist seisvas
 vedelikus, kus osakeste settimise kiirust võib määrata:

- 1) otsesel vaatlusel mikroskoobi all,
- 2) sademe kogunemise kiiruse järgi nõu põhjale või
 kaalukaasile (kaalumismeetod),
- 3) disperseeritud faasi kontsentratsioon määramise
 järgi kindlal sügavusel (pipetimeetod),
- 4) hüdrostaatilise rõhu muutuse (tiheduse muutuse)
 järgi settimisprotsessis (Wiegneri meetod).

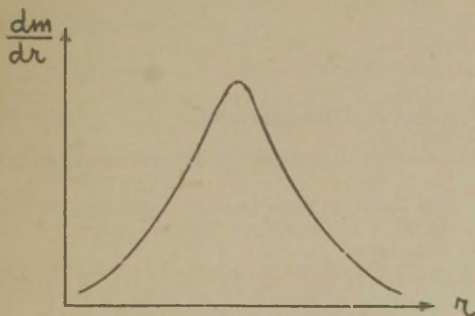
Saadud tulemuste põhjal koostatakse graafik teljesti-
 kus settinud aine hulk m ja aeg t , mida nimetatakse
 s e t t i m i s k ö v e r a k s (vt. joonis 22). Setti-



Joonis 22. Set-
 timiskõverad:

1. monodispersne
 süsteem,
2. bidispersne
 süsteem,
3. polüdispersne
 süsteem.

miskõvera abil võib koostada diferentsiaalse jaotuskõvera $\frac{dm}{dr} = f(r)$, mis graafiliselt iseloomustab üksikute fraktsioonide suhtelist sisaldust (vt. joonis 23). Oma kujult on



Joonis 23. Osakeste diferentsiaalne jaotuskõver.

see kõver sarnane Maxwelli jaotussea-
dusega ning antud juhul vastab kõvera maksimumile osakese tõenäosem raadius antud süsteemis.

Peendisperseste süsteemides ja κ mi lahustes sageli

ei esine osakeste settimist või see toimub väga aeglaselt. Veelgi aeglustavad seda mehhaanilised raputused, temperatuuri kõikumised ja sellega seotud konvektsioonvoolud. Sedimentatsiooniprotsessi saame märgatavalt kiirendada kesk-
tõukejõu kasutamisega. Sel eesmärgil kasutatakse tsentrifuuge ja ultratsentrifuuge, mis võimaldavad rakendada osakesele raskusjõust kuni 10^6 korda suuremat jõudu.

Tsentrifuugid võeti sedimentatsiooniprotsesside uurimiseks tarvitusele A.Dumanski ettepanekul (1912.a.). Tema ideid arendas edasi T.Svedberg, kes konstrueeris ka esimese ultratsentrifuugi (1923.a.). See võimaldas laiendada sedimentatsioonanalüüsi piire peendisperseste süsteemide ja κ mi lahuste uurimise suunas.

Kesktokejõu väljas mõjuvad osakesele kesktõukejõud f_{ω} ja keskkonna takistusjõud f_{η} (vt. joonis 24); Kera-

kujulise osakese korral

$$f_{\omega} = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_0) \omega^2 l, \quad (\text{III,37})$$

$$f_{\eta} = 6\pi\eta r v,$$

kus ω - nurkkiirus,

l - kaugus pöörlemisteljest.

Ühtlase liikumise korral $f_{\omega} = f_{\eta}$

ja seega

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_0) \omega^2 l. \quad (\text{III,38})$$

Korrutades nüüd võrrandi mõlemad

pooled Avogadro arvuga N_{Δ} , saame

Joonis 24. Kerakuju-
lisele osakesele mõ-
vad jõud kesktõukejõu
väljas.

$$6\pi\eta r v N_{\Delta} = \frac{4}{3} \pi r^3 N_{\Delta} (d_1 - d_0) \omega^2 l. \quad (\text{III,39})$$

Arvestades, et

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_0) N_{\Delta} = M(1 - Vd_0), \quad (\text{III,40})$$

kus M - molekulaal (osakese kaal),

V - eriruumala

ja kuna (III,11) järgi

$$6\pi\eta r N_{\Delta} = \frac{RT}{D},$$

võime valemist (III,39) osakese sadenemiskiiruse avaldada järgmiselt:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{D}{RT} M (1 - Vd_0) \omega^2 l. \quad (\text{III,41})$$

Pärast muutujate eraldamist ning integreerimist saame

$$\ln \frac{l_2}{l_1} = \frac{D}{RT} M (1 - v_{d_0}) \omega^2 l. \quad (\text{III},42)$$

Teades seega difusioonikoefitsienti, saame sadenemiskiiruse kaudu arvutada M.

Selleks et leida aja dt jooksul läbi pinnaühiku ülekandunud aine hulka dm, tuleb sadenemiskiirus korrutada kontsentratsiooniga. Lähtudes müüd valemist (III,41), saame

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{RT} M (1 - v_{d_0}) \omega^2 lc. \quad (\text{III},43)$$

Tasakaalu korral pöörlemistelje suunas difundeerunud aine hulk väljenduks

$$\frac{dm}{dt} = - D \frac{dc}{dl}. \quad (\text{III},44)$$

Lähtudes võrranditest (III,43) ja (III,44), võime kirjutada

$$\frac{dc}{dl} = \frac{M(1 - v_{d_0}) \omega^2 lc}{RT}, \quad (\text{III},45)$$

millest pärast muutujate eraldamist ning integreerimist saame

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{\omega^2 (1 - v_{d_0}) (l_2^2 - l_1^2)}. \quad (\text{III},46)$$

Saadud seos võimaldab arvutada mitselli (molekul-) kaalu ja nagu näitasid T.Svedbergi tööd, võib sellel meetodil küllaltki hästi määrata valkude molekul- (mitsellaarset) kaalu.

IV p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE OPTILISED OMADUSED.

Kolloidsüsteemide struktuuri uurimisel on suure tähtsusega optilised meetodid. Need võimaldavad määrata kolloid-osakeste suurust, kuju, kontsentratsiooni jt. näitajaid süsteemides, mis ei allu tavalisele mikroskoopilisele uurimisele. Optiliste meetodite abil võib kontrollida ka molekulaarkineetiliste omaduste õigsust.

Kuigi kolloidosakesed on väga väikesed, on nad siiski küllalt suured selleks, et moodustada kolloidlahust läbiva valguse jaoks mikroheterogeenset keskkonda. Selleks peab kolloidosakeste murdumisnäitaja erinema dispersioonikeskkonnast. Praktiliselt on see peaaegu alati nii, ning valgus, mis läbib kolloidlahuse, hajub. Valguse hajumist kolloidsetes süsteemides täheldati juba ammu enne seda, kui selgitati kolloidlahuse iseloom. Kõikide disperssete süsteemide optiliste omaduste (opalestsents, Tyndalli efekt jt.) aluseks ongi valguse hajumine ja neeldumine.

1. Valguse hajumine disperssetes süsteemides.

Valguse hajumine disperssetes süsteemides sõltub suurel määral osakeste mõõtmetest. Jämedisperssetes süsteemides (suspensioonid, emulsioonid), kus osakeste mõõtmed on suure-

mad pealelangeva valguse lainepikkusest, tingivad valguse hajumist kolm põhjust: 1) osakeste välispindadelt toimub valguse peegeldumine, mis allub peegeldumise seadustele, 2) läbipaistvate osakeste korral esineb valguse murdumine (ka kaksikmurdumine) ja 3) läbipaistvate osakeste korral võib esineda täielik sisepeegeldumine. Kuna osakesed on asetatud kaootiliselt ning nende arv on suur, põhjustab see lõpptulemusena ühtlase valguse hajumise kõikides suundades. Selline hajumine tingib suspensioonide ja emulsioonide hägususe, mis on nähtav palja silmaga.

Valguse hajumist kolloidse dispersioonistmega süsteemides, kus osakesed on väiksemad pealelangeva valguse poolst lainepikkusest, põhjustab valguse difraktsioon. Seejuures hajub valgus väheintensiivsete lainetena kõikides suundades ning iga osakene muutub sekundaarsete lainete allikaks.

Valguse hajumist uuris J. Rayleigh, kes andis ka valemi hajunud valguse intensiivsuse arvutamiseks:

$$I = 24\pi^3 I_0 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{Nv^2}{\lambda^4}, \quad (IV, 1)$$

kus I ja I_0 - hajunud ja pealelangeva valguse intensiivsused,

n ja n_0 - disperseerunud aine ja dispersioonikeskkonna murdumisnäitajad,

N - osakeste arv,

v - osakese ruumala,

λ - pealelangeva valguse lainepikkus.

Selle valemi tuletamisel oletas Rayleigh, et osakesed on kerakujulised ja valguse neeldumist ei toimu. Valem on rakendatav soolide korral, milles disperseerunud faas on mitteelektrijuht, pole aga rakendatav metallide soolide korral, kus hajumise kõrval etendab olulist osa ka valguse neeldumine. Valemi (IV,1) eksperimentaalne kontroll näitas, et see on kehtiv, kui osakeste mõõtmed on 5-100 nm. Suuremate osakeste korral (100-150 nm) sõltub hajutatud valguse intensiivsus pealelangeva valguse lainepikkuse kuubist; osakeste mõõtmete 150-250 nm korral aga lainepikkuse ruudust jne. Suspensioonides ja emulsioonides, kus osakeste mõõtmed on suuremad pealelangeva valguse lainepikkusest, ei sõltu hajunud valguse intensiivsus enam pealelangeva valguse lainepikkusest, sest hajumist põhjustab juba valguse peegeldumine, mitte aga difraktsioon.

Valguse hajumist metallide kolloidlahustes uuris G.Mie. Kui Rayleigh'i valemi järgi pealelangeva valguse lainepikkuse suurenedes hajumine väheneb, siis metallide soolides on hoopis teistsugune pilt. Valguse hajumise maksimum sõltub lainepikkusest ja metalli omadustest. Mie leidis, et dispersiooniastme suurenemisega nihkub valguse hajumise maksimum pikemate lainepikkuste poole.

Võrrandist (IV,1) järeldub, et rohkem hajuvad lühikesed lained. Kui valgustada värvitu dielektriku kolloidlahust valge valgusega, siis hajunud valguses (küljelt vaadatud) paistab lahus sinakana, läbivas valguses aga oranžina. Samuti käituvad ka kmü lahused. Sellist värvuste eri-

nevust läbivas ja hajunud valguses nimetatakse o p a -
l e s t s e n t s i k s .

Valguse hajumise sõltuvusele lainepikkusest põhineb ka valgussignalisatsioon. Sinist valgust kasutame juhul, kui me tahame, et see oleks vähe märgatav (öövalgustus, maskeerimine). Vastupidisel juhul, kui valguse hajumine pole soovitatav, kasutatakse punast (oranži) valgust (signaaliseerimine, udulaternad).

Valguse hajumist kolloidsüsteemides uuris põhjalikult J. Tyndall (1868.a.). Ta märkas, et kui läbi kolloidlahuse juhtida hele koonduv kiirtekimp, siis moodustub vaateväljas (vaadeldakse küljelt) helendav (opalestseeruv) koornus, mida nimetatakse T y n d a l l ' i k o o n u s e k s (Tyndall'i efekt). Valguse hajumise põhjuseks on sel juhul difraktsioon, mille tagajärjel iga osakene muutub nagu valguspunktiks.

Opalestsentsiga on välisel vaatlusel sarnane ka f l u o r e s t s e n t s , mis on aga seotud molekulisises-te protsessidega ja on iseloomulik mõningate värvainete töölistele lahustele. Fluorestsentsi korral toimub valguse võimaliv neeldumine värvaine molekulides ning transformeerumine pikema lainepikkusega valguseks. Opalestsentsi korral valgus küll hajub, aga seejuures lainepikkus ei muutu. Hajunud valgus on peale selle veel üsna suurel määral polariseeritud. Fluorestsentsil eralduv valgus on aga peaaegu polariseerimata.

2. Valguse neeldumine disperssetes süsteemides.

Kõrvuti hajumisega esineb disperssetes süsteemides ka valguse neeldumine, s.t. kui valguskiir läbib keskkonna (näit. sooli), siis tema intensiivsus kahaneb. Valguse neeldumine on igale ainele omane individuaalne omadus. Valguse neeldumine võib toimuda ühtlaselt kõikides spektri osades või eelistatult ainult ühes spektri osas (selektiivne neeldumine). Selektiivne neeldumine koos difraktsiooniga tingib ka kolloidlahuse värvuse.

Eraldatakse kahte neeldumise liiki: 1) konsumptiivne - neelduv kiirgusenergia muutub soojusenergiaks; 2) konservatiivne - neeldunud kiirgusenergia eraldub uuesti mõnel teisel kujul (fluorestsents, kombineeritud hajumise efekt jne.).

Disperssetes süsteemides esinevad mõlemad liigid: dispersioonikeskkonnas ja osakestee konsumptiivne, kuid piirpindadel osakene - keskkond konservatiivne neeldumine.

Ainest väljuva valguse intensiivsuse I_x määravad siseneva valguse intensiivsus I_0 ja neelava kihi paksus x vastavalt Lamberti seadusele

$$I_x = I_0 e^{-kx}, \quad (\text{IV}, 2)$$

kus k - neeldumiskoefitsient, mis iseloomustab valguse neeldumist antud aines.

Seda seaduspärasust täiendas A.Beer, näidates, et täielikult värvitu ja läbipaistva lahusti korral on neeldumiskoefitsient võrdeline lahustunud aine molaarse kontsentrat-

siooniga

$$k = K c . \quad (IV,3)$$

Suurust K nimetatakse aine molaarseks neeldumiskoeffitsiendiks. Viies selle suuruse võrrandisse (IV,2), saame Lambert-Beeri seaduse

$$I_x = I_0 e^{-Kcx} . \quad (IV,4)$$

See seadus on rakendatav kolloidsüsteemides, kus kontsentratsiooni muutudes ei toimu teisi muutusi peale osakeste arvu 1 cm^3 -s.

Lambert-Beeri võrrand ei sisalda muutujat, mis arvestaks osakese suurust. Seega dispersiooniaste näiliselt ei mõjuta valguse neeldumist. Tegelikult ta aga mõjutab kaudselt (hajumise kaudu) läbiva valguse intensiivsust. Dispersioone süsteemile langevast valgust valgusest osa (peamiselt lühema lainepikkusega) hajub ja see fikseeritakse vaatleja poolt kui valguse neeldumine. Sellist valguse neeldumist nimetatakse fiktiivseks neeldumiseks ning sellel juhul võrrand (IV,4) omandab kuju

$$I_x = I_0 e^{(K+K')cx} , \quad (IV,5)$$

kus K' on hajumisest tingitud fiktiivse neeldumise koefitsient, mis sõltub osakese suurusest

$$K' = f(r) . \quad (IV,6)$$

Arvestades hajumist väljendavat võrrandit (IV,1), saame

$$I_x = I_0 e^{-\frac{k'c v^2 x}{\lambda^4}} . \quad (IV,7)$$

Saadud seos väljendab kõige täpsemini valguse neeldu-

mist kolloidlahustes.

3. Kolloidsüsteemide uurimise optilised meetodid.

Käesoleval ajal on optilised uurimismeetodid leidnud laialdast rakendamist kolloidsüsteemides osakeste suuruse, kuju ja struktuuri määramisel, kuna need on küllalt kiired, täpsed ja mugavad.

A. Nefelomeetria.

Kui $\lambda = \text{const}$ ja $I_0 = \text{const}$, saame Rayleigh'i valemist (IV,1)

$$I = k N v^2. \quad (\text{IV},8)$$

Võttes nüüd arvesse, et seos $N v d = c$, kus d on disperseeritud aine tihedus, annab dispersse faasi kaalulise kontsentratsiooni, siis

$$I = k_1 c \cdot v. \quad (\text{IV},9)$$

Valemist (IV,9) näeme, et hajunud valguse intensiivsuse mõõtmist saab kasutada dispersiooniastme ja aine hulga määramiseks.

Juhul kui dispersiooniate on püsiv, on ka $v = \text{const}$ ning

$$I = k_2 c. \quad (\text{IV},10)$$

Määrates uuritava lahuse poolt hajutatud valguse intensiivsuse standardlahuse suhtes, võime arvutada uuritava lahuse kontsentratsiooni

$$\frac{I}{I_{st}} = \frac{c}{c_{st}}. \quad (\text{IV},11)$$

Jälgides hajutatud valguse intensiivsuse muutust püsiva kontsentratsiooniga lahuses, võime otsustada ka dispersiooniaseme muutuse üle või siis arvutada osakese mõõtmeid.

Kui $c = \text{const}$, siis

$$I = k_3 v. \quad (\text{IV}, 12)$$

Kerakujuliste osakeste korral $v = \frac{4}{3} \pi r^3$, seega

$$I = k_4 r^3. \quad (\text{IV}, 13)$$

Mõõtes nüüd uuritava lahuse poolt hajutatud valguse intensiivsust standardlahuse suhtes, võime arvutada osakese raadiuse

$$\frac{I}{I_{st}} = \frac{r^3}{r_{st}^3}. \quad (\text{IV}, 14)$$

Seadeldisi, mis võimaldavad määrata hajutatud valguse intensiivsust, nimetatakse nefelomeetriteks.

B. Ultramikroskoopia.

Kolloidosakesi, mille mõõtmed on väiksemad nähtava valguse lainepikkusest, ei saa vaadelda isegi kõige paremas mikroskoobis, kui vaatlust teostada läbivas valguses. Põhjus on selles, et valguslained painduvad osakese taha (difraktsioon) ja varju ei teki. Hajutatud valgus on suhteliselt nõrk ja märkamatu läbiva valguse foonil. Valgustada tuleb küljelt, siis võime täheldada helendavaid punkte, mille tsentriteks on kolloidosakesed.

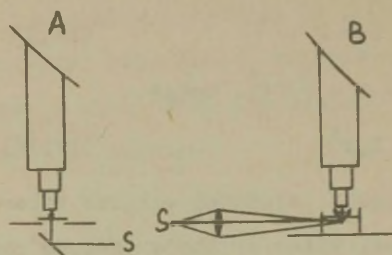
Sellisel põhimõttel töötavat mikroskoopi nimetatakse ultramikroskoobiks (vt. joonis 25) ning

see konstrueeriti H.Siedentopfi ja R.Zsigmondy poolt 1903.a.

Ultramikroskoop ei võimalda küll otseselt kindlaks teha osakeste mõõtmeid ja kuju, kuid võimaldab konstrueerida osa-

keste olemasolu ja jälgi-
da nende liikumist. Kaud-
selt võime määrata ka osa-
keste mõõtmeid.

Olgu ruumalas v osa-
keste arv N , siis osakes-
te kontsentratsioon on
 $c = \frac{N}{v}$. Selleks et leida
osakeste mõõtmeid, peame
teadma disperse faasi



Joonis 25. Kiirte käik ta-
valises (A) ja ultramikros-
koobis (B).

hulka g (grammides) ja tihedust d ; seega ühe osakese mass

$$m = \frac{g}{c} = \frac{g \cdot v}{N}. \quad (\text{IV}, 15)$$

Oletame, et osakene on kuup serva pikkusega l , siis

$$m = l^3 d. \quad (\text{IV}, 16)$$

Võrranditest (IV,15) ja (IV,16) saame

$$\frac{g v}{N} = l^3 d,$$

$$l = \sqrt[3]{\frac{g v}{N d}}. \quad (\text{IV}, 17)$$

Juhul kui osakesed on kerakujulised raadiusega r , siis

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 d. \quad (\text{IV}, 18)$$

Võttes arvesse nüüd valemite (IV,15), saame

$$\frac{g v}{N} = \frac{4}{3} \pi r^3 d,$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{6V}{Nd}} = 0,619 \sqrt[3]{\frac{6V}{Nd}} . \quad (IV,19)$$

Selline meetod annab aga ligilähedased kolloidosakes-
te mõõtmised, sest tegelikkuses pole kolloidosakesed korrapä-
rased ruumilised kehad ja kolloidlahus sisaldab osakesi
erineva dispersiooniastmega.

C. Elektronmikroskoop.

Nagu eespool öeldud, ei võimalda ultramikroskoop
otseselt määrata osakeste kuju ja mõõtmeid. See sai võima-
likuks pärast elektronmikroskoobi konstrueerimist 1934.a.
Elektronmikroskoop erineb tavalisest mikroskoobist selle
poolest, et valguskiirte asemel kasutatakse kiiresti liiku-
vate elektronide kimpu kõrgvaakumis. Optilised läätsed on
asendatud elektri- ja magnetväljade kombinatsiooniga. Sõl-
tuvalt sellest, kas elektronide fokuseerimine toimub elekt-
ri- või magnetvälja abil, jaotatakse ka mikroskoobid elekt-
rillisteks ja magnetillisteks.

Elektronmikroskoobi abil võime saada kuni 500000-kord-
se suurenduse. See võimaldab vaadelda nii kolloidosakesi
kui ka kmü molekule.

V p e a t ü k k .

PINDNÄHTUSED JA ADSORPTSIOON.

Kõikide protsesside korral, kus esineb kaks kokkupuutuvat faasi, on suure ja sageli otsustava tähtsusega kokkupuutuvate faaside vaheline piirpind. Piirpinnana ei tule mõista mitte ainult faase eraldavat geomeetrilist pinda, vaid reaalselt pindkihti, mille paksus vastab mõnekordsele molekuli diameetrile. Molekulid, mis moodustavad pindkihi, on faasi sisemuses olevatest molekulidest mõnevõrra erinevate omadustega.

Jämedisperssed ja ka kolloiddisperssed süsteemid kujutavad endast mitmefaasilisi süsteeme, kus faasidevaheline piirpind on küllalt suur. Seega tuleb disperssetes süsteemides eraldi vaadelda neid omadusi, mis on seotud faasidevahelise piirpinnaga.

1. Eripind ja pinnaenergia.

Kui aine on suures tükis, siis on pinnal olevate molekulide arv tühiselt väike, võrreldes molekulide üldarvuga. Suurem osa molekulide asetseb faasi sees ega puutu eralduspinnaga kokku. Kui hakkame aine tükki disperseerima, siis eralduspinnaga kokkupuutuvate molekulide arv suureneb ja faasisiseste molekulide arv väheneb. Sellist disperseeri-

mist ei saa aga siiski teostada lõpmatuseni, sest lõpuks kaob eralduspinna mõiste ja tekib molekulaardispersne süsteem.

Et iseloomustada pindala ja ruumala suhte muutumist sõltuvalt osakeste suurusest, võttis Ostwald tarvitusele eripinna mõiste. Eripinnaks nimetatakse pindala osa, mis vastab ruumala ühikule, s.o. pindala suhet ruumalasse

$$s_0 = \frac{S}{V} . \quad (V,1)$$

Aine disperseerimisel suureneb pind märgatavalt. Seetõttu peamegi disperssetes, eriti kolloiddisperssetes süsteemides esile tõstma need füüsikalised omadused, mis on seotud pinnaga.

Olgu meil aine üldine energia tagavara E . See suurus koosneb kahest liidetavast: 1) massi (ruumala) energiast ja 2) pinnaenergiast. Seega

$$E = E_V v + E_S s , \quad (V,2)$$

kus E_V - energia ruumalaühiku kohta,

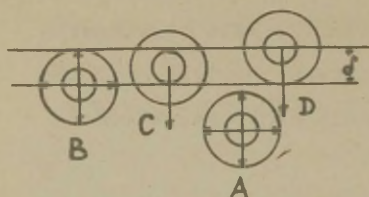
E_S - energia pinnaühiku kohta.

Sellest võrrandist saame

$$\frac{E}{v} = E_V + \frac{S}{v} E_S = E_V + s_0 E_S . \quad (V,3)$$

Võrrand (V,3) annab meile üldise energia ruumala ühiku kohta. Võrrandist järeldub, et eripinna suurenedes on suurema tähtsusega see osa üldisest energiast, mis tuleb pinnaenergiarvele. Seega molekulidel, mis asetsevad faasidevahelises piirkihis, peab olema teatud energia tagavara, mida me nimetame p i n n a e n e r g i a k s .

Vaatleme vedeliku ja selle auru vahelist piirpinda (joonis 26). Asendis (A) (vedeliku sees) molekulile mõjuvad vastastikused tõmbejõud (van der Waalsi jõud) on tasa-



Joonis 26. Molekulile mõjuvate jõudude skeem pindkihis.

kaalustatud ning resultantjõud on võrdne nulliga. Molekulidevahelised tõmbejõud kahanevad aga kiiresti molekulist kaugenedes ning kaugusel (δ), mida nimetatakse molekulaarjõudude mõjuradiuseks, muutuvad praktiliselt võrdseks nulliga. Sellest järeldub, et antud molekulile avaldavad mõju ainult need molekulid, mis asetsevad antud molekuli mõjusfääris. Molekuli lähenemisel piirpinnale olukord muutub. Kui kaugus muutub väiksemaks mõjuraadiusest, pole kõik jõud enam kompenseeritud (asendid C, D), sest aurufaasis on molekulid üksteisest suhteliselt kaugel. Need kompenseerimata jõud ongi pinnaenergia allikaks. Seega molekulile, mis asetseb pindkihis (kihis paksusega δ), mõjuvad jõud ainult ühekülgselt ja selle tulemusena on resultantjõud, mis mõjub pinna normaali suunas, suunatud vedeliku sisse. Pindkihis olevatele molekulidele mõjuvat resultantjõudu, arvestatuna 1 cm^2 kohta, nimetatakse siserõhuks. Siserõhu otseseks määramiseks puuduvad meil meetodid ja selle suurust võib ligikaudselt välja arvutada van der Waalsi võrrandist.

Kõikidele molekulidele, mis asetsevad pindkihis, mõjub jõud, mis püüab neid tõmmata vedeliku sisse. Seetõttu on vedeliku pind vähendatud minimaalsete mõõtmeteri, mis on võimalik antud tingimustes. Selleks et vedeliku pinda suurendada, on tarvis teha tööd molekulaartungide (siserõhu) vastu. See töö läheb pinna vabaenergia (F) suurendamiseks. Kulutatud töö suurust, arvatuna 1 cm^2 tekkinud pinna kohta, nimetatakse *p i n d p i n e v u s e k s* (σ). See nimetus on kunstlik ning oletab, et eksisteerivad erilised jõud, mis mõjuvad piki pinna puutujat. Selliseid erilisi jõude muidugi pole. Termin *pindpinevus* kasutamist õigustab ainult formaalne matemaatiline ettekujutus. Kuna *pindpinevuse* dimensiooniks on $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ja et $\text{erg} = \text{dn} \cdot \text{cm}$, siis saame dimensiooniks $\text{dn} \cdot \text{cm}^{-1}$, mis vastab jõu dimensioonile. Sisuliselt on aga *pindpinevus* pinna vabaenergia pinnühiku kohta. Lähtudes Gibbs-Helmholtzi võrrandist (vt. I osa I ptk.), võime nüüd pinna üldise energia jaoks kirjutada seose

$$E = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} . \quad (V,4)$$

Liige $-T \frac{d\sigma}{dT}$ väljendab soojuse hulka, mis on vajalik anda süsteemile pinna isotermaalisel suurendamisel 1 cm^2 võrra.

Kuni vaatlesime pinna vabaenergiat piirpinnal vedelik-aur, ei arvestanud me jõude, mis mõjuvad gaasilise ja vedela faasi molekulide vahel. Kui suurendame aga gaasi rõhku, siis ei suurene tõmbejõud üksnes gaasi molekulide, vaid ka gaasi molekulide ja vedeliku pindmiste molekulide vahel.

Selle tulemusena väheneb teiste vedeliku molekulide mõju pindmiste molekule ja väheneb ka pinna vabaenergia (pindpinevus). Kui aga kokkusurutud gaasi asemele võtta mingi teine vedelik, mis pole eelmises lahustuv, toimub veelgi suurem pindpinevuse langus, sest molekulidevahelised tungid erinevate faaside vahel suurenevad veelgi.

Kuna ka praktiliselt mittelahustuvad vedelikud väga vähesel määral teineteises siiski lahustuvad, tuleb pindpinevust kahe vedeliku vahelisel piirpinnal vaadelda kui vastastikku küllastunud lahuste pindpinevuste vahet, mis on mõõdetud piirpinnal lahus-aur (Antonovi reegel).

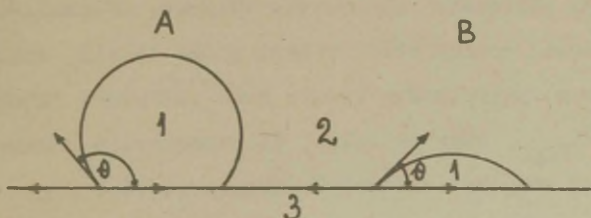
2. Märgumine.

Kolme kokkupuutuva faasi puhul on faasidevaheliste pindpinevuste suhted keerulisemad kui kahe vedeliku korral ning nad on aluseks küllalt tähtsale nähtusele - m ä r - g u m i s e l e .

Kui asetada vedeliku tilk tahke aine või teise vedeliku pinnale, kusjuures faasid on teineteises praktiliselt lahustumatud, võime täheldada kahte juhtu: tilk omandab kerale lähedase kuju (joonis 27 A) või valgub laiali (joonis 27 B). Esimesel juhul ei märga vedelik tahket ainet, teisel juhul märgab.

Kuna nähtus toimub kolme faasi - vedeliku (1), gaasi (auru) (2) ja tahke aine (3) vahelisel piirpinnal, siis määravad tilga kuju energeetilised tingimused faaside va-

hel, s.o. faasidevahelised pindpinevused ($\sigma_{v,g}$, $\sigma_{t,g}$, $\sigma_{t,v}$).
 Joont, millel puutuvad kokku kolm faasi, nimetatakse
 m ä r g u m i s e p e r i m e e t r i k s . Märgumist ise-
 loomustab perimeetri mingist punktist vedeliku ja gaasi va-
 helisele piirpinnale tõmmatud puutuja ja tahke aine pinna
 vaheline nurk (θ) loetuna vedeliku sees. Seda nurka nimeta-



Joonis 27. Vedeliku tilga kuju
 tahke aine pinnal. A - mittemär-
 gumine. B - märgumine.

takse ä ä r e n u r g a k s ning see võib muutuda 0 kuni
 π . Nurga suuruse määravad faasidevahelised pindpinevused
 (vt. joonis 27).

$$\sigma_{t,g} = \sigma_{t,v} + \sigma_{v,g} \cdot \cos \theta, \quad (V,5)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{t,g} - \sigma_{t,v}}{\sigma_{v,g}} = B. \quad (V,6)$$

Täieliku märgumise korral $\theta = 0^\circ$ ja $B = +1$, kuna täie-
 liku mittemärgumise korral $\theta = 180^\circ$ ja $B = -1$. Nagu näeme
 valemist (V,6), oleneb märgumine ainult tahke aine ja ve-
 deliku iseloomust, mitte aga tilga mõõtmetest.

Märgumise kaudu võime välja arvutada ka töö, mida tu-
 leb teha ühe faasi eraldamiseks teisest, arvatatuna 1 cm^2

pinna kohta (a d h e s i o o n i t ö ö). Jooniselt 27 näeme, et faaside eraldamiseks tehtav töö

$$\Delta_a = \sigma_{t,g} + \sigma_{v,g} - \sigma_{t,v}. \quad (V,7)$$

Võttes arvesse seost (V,5), saame

$$\Delta_a = \sigma_{v,g} (1 + \cos \theta). \quad (V,8)$$

Märgumine on protsess, mille tulemusena kolme kokkupuutuva faasiga süsteemis vabaenergia väheneb. Tõepoolest, juhul kui vedelik voolab mööda tahket pinda laiali, asendub piirpind (t-g) piirpinnaga (v-g). Kuna eelnevast järeldub, et $\sigma_{t,g} > \sigma_{v,g}$, siis on selge, et vabaenergia väheneb. See põhjustab ka soojuste eraldumist märgumisel (m ä r g u m i s - s o o j u s).

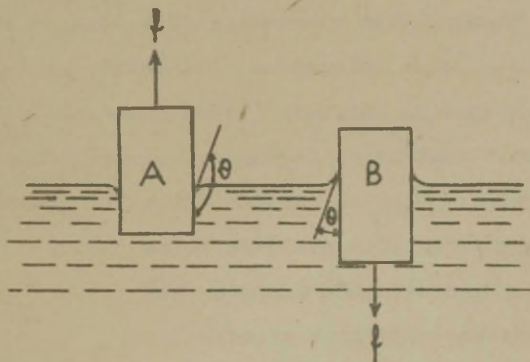
Märgumissoojuse kaudu võib iseloomustada ka antud aine lüofilisust või lüofoobsust. Nimelt on märgumissoojus lüofilsetel ainetel palju suurem kui lüofoobsetel ainetel.

Märgumisnähtustega on tihedalt seotud tehnikas laialdaselt rakendatav protsess - f l o t a t s i o o n . Nähtus põhineb sellel, et ühed tahke aine osakesed ei märgu antud vedelikus, kuna teised märguvad. Et protsess kulgeks märgatavamalt, lisatakse juurde nn. f l o t o r e a g e n t e , mis veelgi suurendavad hüdrofoobsust. Kui osakesed on küllalt väikesed (raskusjõud väike), siis tõusevad mittemärguvad osakesed vedeliku pinnale, kuna märguvad langevad põhja. Et saada ettekujutust flotatsioonil mõjuvatest jõududest, vaatleme tahke aine osakest piirpinnal vedelik-õhk. Lihtsuse mõttes oletame, et osakene on silindrikujuline (joonis 28).

Osakesele mõjuva jõu määrab seos

$$f = l \sigma_{v,g} \cos \theta = l B \sigma_{v,g} . \quad (V,9)$$

Kui $B > 0$, s.t. vedelik märgab tahket ainet, siis jõud f liitub raskusjõule. Kui aga $B < 0$, s.t. vedelik ei märga tahket ainet, siis jõud f on suunatud vastupidiselt raskusjõule.



Joonis 28. Mittenärguva (A) ja märguva (B) osakese asend vedeliku pinnal.

3. Lahuste pindpinevus.

Süsteem asetseb püsivas tasakaalus, kui tema vabaenergia on vähima väärtusega kõikidest antud tingimustes võimalikest väärtustest (vabaenergia miinimumi printsiip).

Pinna vabaenergia liiga võime väljendada seosega

$$F = \sigma s . \quad (V,10)$$

Vabaenergia vähenemine on võimalik, kui 1) pinna suurus väheneb, 2) pinnaühiku kohta tulev pinnaenergia liig (pindpinevus) väheneb.

Puhastes vedelikes on molekulide vahel mõjuvad jõud püsivad ning σ on kindla väärtusega. Sellest järeldub, et puhastes vedelikes võib pinnaenergia vähenemine toimuda ainult pinna vähenemise arvel.

Lahustes, s.o. süsteemides, mis koosnevad kahest või enamast ainest, ei ole aga molekulaarsed jõud molekulide vahel enam püsivad, vaid on erinevad erinevate ainete molekulide vahel. Pinnaenergia vähenemine võib toimuda siin molekulide ümberjaotumise tulemusena. Molekulid, mille vahel molekulaarsed tungid on nõrgemad (vähem polaarsed), jäävad pindkihti, kuna suurema polaarsusega molekulid asetuvad pindkihist kaugemale. Selle tulemusena vähenebki pinnaenergia.

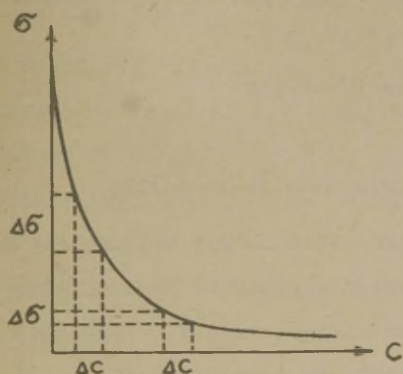
Lahuste korral tuleb eraldada kolme juhtu:

- 1) lahustatud aine ei muuda pindpinevust,
- 2) lahustatud aine suurendab pindpinevust,
- 3) lahustatud aine vähendab pindpinevust.

Kahel esimesel juhul nimetatakse lahustatud aineid p i n d i n a k t i i v s e t e k s , kolmandal juhul p i n d a k t i i v s e t e k s . Kuna praktiliselt suurema tähtsusega on viimane juhtum, siis edaspidi peatume lähemalt ainult pindaktiivsetel ainetel.

Pindpinevuse muutust pindaktiivsete ainete lahustes iseloomustab sõltuvus $\sigma = f(c)$, mida nimetatakse, juhul kui $T = \text{const}$, pindpinevuse i s o t e r m i k s (joonis 29). Nagu näha, on pindpinevuse langus pindaktiivsete ainete lahustes $(-\frac{d\sigma}{dc})$ suurem väikeste kontsentratsioonide korral. Suurust $(-\frac{d\sigma}{dc})$ nimetatakse p i n d a k t i i v s u s e k s .

Eelneva põhjal võib öelda, et pindaktiivsete ainete korral $-\frac{d\sigma}{dc} > 0$, pindinaktiivsete ainete korral aga $-\frac{d\sigma}{dc} = 0$ või $-\frac{d\sigma}{dc} < 0$.



Joonis 29. Pindpinevuse isoterm.

Pindaktiivsete ainete molekulid on asümmeetrilise ehitusega. Nad sisaldavad nii mittepolaarseid - hüdrofoobset gruppi kui ka polaarset - hüdrofiilset gruppi. Sellised molekulid tungivad polaarsete gruppidega vee molekulide vahele, kutsudes sellega pindkihis esile molekulidevaheliste

jõudude nõrgenemise, mis omakorda viib pindpinevuse langusele.

Kui määrata pindpinevust molaarse kontsentratsiooni juures ühe homoloogilise rea piirides näiteks HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ jne., siis süsivesinikahela pikenedes pindaktiivsus suureneb ning seda väljendab Traube - D u c l a u x reegel:

homoloogilises reas süsivesinikahela pikenedes CH_2 -rühma võrra pindaktiivsus suureneb 3-3,5 korda.

Pindpinevuse sõltuvust lahuse kontsentratsioonist väljendab samuti Š i š k o v s k i poolt antud võrrand

$$\sigma_0 - \sigma_c = B \ln(1 + Ac), \quad (V, 11)$$

kus ζ_0, ζ_c - lahusti ja lahuse pindpinevused,

A, B - empiirilised konstandid, kusjuures B on püsiv kogu homoloogilise rea piirides, A muutub üleminekul ühelt rea liikmelt teisele ning $A_{n+1} : A_n = 3,2$,

c - lahuse kontsentratsioon.

4. Sorptsiooninähtuste iseloomustus.

Esipool nägime, et pinna vabaenergia vähenemist võib põhjustada komponentide kontsentratsiooni muutus faase eraldavas pindkihis. Isevolululiselt kulgevad komponentide kontsentratsiooni muutust heterogeense süsteemi faasidevahelisel piirpinnal nimetatakse sorptsiooniks. Ainet, millel heterogeenses süsteemis toimub sorptsioon, nimetatakse sorbendiks, kuna kogunevat ainet nimetatakse sorptiiviks (sorbaadiks).

Kuigi igasugune sorptsiooniline protsess algab faasidevaheliselt piirpinnalt, võib protsessi kulgemine olla kahesugune: see kas toimub ainult faasidevahelisel piirpinnal või laieneb ka faasi sisesse. Kui protsess toimub faasidevahelisel piirpinnal, nimetatakse teda adsorptsiooniks (vastavalt adsorbent ja adsorptiiv), laieneb ta aga faasi sisesse, nimetatakse absorptsiooniks (absorbent, absorptiiv).

Sorptsiooni põhjustavad jõud võib jagada van der

Waalsi ja keemilisteks jõududeks. Van der Waalsi jõudude hulka kuuluvad molekulide ja püsivate dipoolide vastastikune toime (orientatsiooniefekt), molekulide ja indutseeritud dipoolide vastastikune toime (induktsiooniefekt), mittepolaarsete molekulide vastastikune toime (dispersiooniefekt) ja vesinikside. Keemiliste jõudude hulka kuuluvad ioonsed, kovalentsed ja koordinatiivsed sidemed. Vastavalt toimivatele jõududele jagatakse ka sorptsiooninähtused kahte gruppi: f ü ü s i k a l i n e s o r p t s i o o n (põhjustavad van der Waalsi jõud) ja k e m o s o r p t s i o o n (põhjustavad keemilised jõud).

Tuleb märkida seda, et füüsikalise adsorptsiooni, kemisorptsiooni ja keemilise reaktsiooni vahele on raske tõmmata teravaid piire. Seetõttu on selline jaotus teataval määral tinglik.

Poorsetes sorbentides esineb veel nn. k a p i l l a a r n e s k o n d e n s a t s i o o n . Poorse sorbendi korral ei toimu mõnel juhul üksnes sorptsioon, vaid kõrvuti sellega esineb veel gaaside ja aurude kondensatsioon poorides. Kapillaarset kondensatsiooni täheldatakse esimeses järjekorras kergesti veelduvate gaaside ja aurude korral. Sorptiivi põhilise mass on sel juhul kondenseerunud kapillaarides.

Kui vedelik märgab kapillaari seinu, siis menisk kapillaaris on nõgus. Küllastatud auru rõhk nõgusal pinnal on aga väiksem kui tasapinnal. Selle tulemusena võib olla aur, enne kui ta saavutab küllastatud auru rõhu tasase pinna suhtes, juba küllastunud või isegi üleküllastunud vedela faasi suh-

tes, mis asub kapillaarides ning hakkab kondenseeruma.

Sorptsiooni iseloomustab sorbeerunud aine hulk, mida väljendatakse kas moolides või grammides sorbendi pinnauhiku kohta ($\text{mool}\cdot\text{cm}^{-2}, \text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) ning tähistatakse Γ . Kuna aga sorbendi pinda on praktiliselt raske määrata, siis väljendatakse sorptsiooni suurust sageli ka moolides või grammides sorbendi kaaluühiku kohta.

Kuna adsorbeerunud aine hulk sõltub kontsentratsioonist (c) /või rõhust (p)/ ja temperatuurist (T), siis võime eksperimentaalseid andmeid väljendada mitmeti:

- 1) $\Gamma = f(p)_T$ sorptsiooni isoterma võrrandid
 $\Gamma = f(c)_T$
- 2) $\Gamma = f(T)_p$ sorptsiooni isobaari võrrand,
- 3) $\Gamma = f(T)_c$ sorptsiooni isopüknii võrrand,
- 4) $c = f(T)_\Gamma$ sorptsiooni isosteerii võrrandid.
 $p = f(T)_\Gamma$

Toodud sõltuvustest on praktikas enamkasutatavad isoterma võrrandid ning edaspidi vaatlemegi neid.

Sorptsiooni isoterma kujutab endast kõverat, mis meenutab parabooli (joonis 30). Nagu näeme, on isoteramil kaks sirgjoonelist osa. Väikestel rõhkudel (kontsentratsioonidel) on sorptsioon võrdeline rõhuga (kontsentratsiooniga). Selline olukord vastab juhule, kui enamik pinnast on veel täitmata. Sirgjooneline peaaegu horisontaalne osa suurtel rõhkudel (kontsentratsioonidel) vastab pinnale, mis on sorptiiviga küllastunud ja sorbeerunud aine hulk ei sõltu

praktiliselt enam rõhust (kontsentratsioonist).

Kõikidest katsetest saada lihtsat matemaatilist võrrandit, mis küllaldase täpsusega kirjeldaks eksperimentaalseid

andmeid, osutus paremaks

Freundlichi võrrand

$$\Gamma = \frac{x}{m} = a p^{\frac{1}{n}},$$

$$\Gamma = \frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}, \quad (V,12)$$

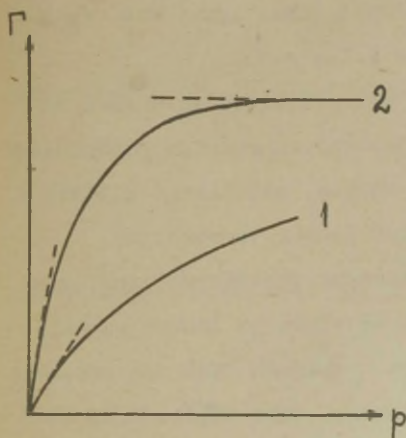
kus x - sorbeerunud aine hulk moolides,

m - sorbendi kaalu-
tis grammides,

p - gaasi tasakaalu-
line rõhk,

c - tasakaalukont-
sentratsioon,

$a, \frac{1}{n}$ - konstandid.



Joonis 30. Adsorptsiooni isotermid temperatuuridel T_1 ja T_2 ($T_1 > T_2$).

Konstant a , nagu järeldub võrrandist (V,12), on sorptsiooni suurus, kui $p = 1$ ($c = 1$). Võrrandi logaritmine näeme, et sõltuvus $\log x = f(\log p)$ [$\log x = f(\log c)$] kujutab sirget. Vastavalt graafikult võime määrata empiirilised konstandid a ja n .

5. Adsorptsioon piirpinnal vedelik-gaas.

Gibbsi võrrand.

Lahustatud aine, nagu me eespool nägime, võib suurendada või vähendada pindpinevust. Sel juhul on aine kontsentratsioon pindkihis erinev, võrreldes faasisisese kontsent-

ratsiooniga. Aine liiga või puudujääki pindkihis, väljendatuna pinnaühiku kohta, tähistatakse Γ ja mõõdetakse grammides või moolides cm^2 kohta. Kui aine kontsentratsioon pindkihis on suurem, siis $\Gamma > 0$ (positiivne adsorptsioon), vastupidisel juhul aga $\Gamma < 0$ (negatiivne adsorptsioon).

Adsorptsiooni uurimiseks piirpinnal vedelik-gaas on tarvis teada sõltuvust adsorptsiooni suuruse ja pindpinevuse vahel, sest pindpinevus on suurus, mida saame küllalt täpselt mõõta. See seos on antud Gibbsi võrrandiga.

Suurenegu mingisuguse protsessi tagajärjel pind, mis eraldab lahust teisest faasist ds võrra ja lahuse ruumala dv võrra ning olgu $T = \text{const}$ ja $c = \text{const}$. Kui see protsess toimub isotermiliselt ja pöörduvalt, siis väline töö

$$dA = -\sigma ds + pdv. \quad (V,13)$$

See töö on võrdne vaba energia muutusega protsessi vältel

$$dA = -dF_T. \quad (V,14)$$

Seega

$$-dF_T = -\sigma ds + pdv. \quad (V,15)$$

Kuna dF_T on täisdiferentsiaal funktsioonist $F_T = f(s, v)$, siis

$$dF_T = \left(\frac{\partial F_T}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial F_T}{\partial v}\right)_s dv. \quad (V,16)$$

Seostest (V,15) ja (V,16) saame

$$\left(\frac{\partial F_T}{\partial s}\right)_v = \sigma \quad \text{ja} \quad -\left(\frac{\partial F_T}{\partial v}\right)_s = p.$$

Täisdiferentsiaali korral võime kirjutada¹⁾

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right) = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)$$

ehk

$$\left(\frac{\partial g}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v . \quad (V,17)$$

Kogu aine hulka lahuses võime väljendada seosega

$$g = cv + \Gamma s ,$$

millest

$$c = \frac{g - \Gamma s}{v} . \quad (V,18)$$

Võrrandist (V,17) lähtudes saame

$$\left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_s \left(\frac{\partial c}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial c} \right)_v \left(\frac{\partial c}{\partial s} \right)_v . \quad (V,19)$$

Võrrandist (V,18) saame

$$\left(\frac{\partial c}{\partial v} \right)_s = - \frac{g - \Gamma s}{v^2} = - \frac{c}{v} , \quad (V,20)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial s} \right)_v = - \frac{\Gamma}{v} . \quad (V,21)$$

Asendades nüüd tulemused võrranditest (V,20) ja (V,21) võrrandisse (V,19), saame

$$- \frac{c}{v} \left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_s = \frac{\Gamma}{v} \left(\frac{\partial p}{\partial c} \right)_v ,$$

$$- c \left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_s = \Gamma \left(\frac{\partial p}{\partial c} \right)_v ,$$

$$- \left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_s = \frac{\Gamma}{c} \left(\frac{\partial p}{\partial c} \right)_v . \quad (V,22)$$

1) Matemaatikast on teada, kui
 $dz = Mdx + Ndy$, siis $\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$.

Saadud seos ongi Gibbsi võrrand üldisel kujul.

Kuna $\frac{\partial p}{\partial c} > 0$, siis võime võrrandist (V,22) teha järgmised järeldused:

- 1) kui $-\frac{\partial \sigma}{\partial c} > 0$, siis $\Gamma > 0$ ning on tegemist pindaktiivsete ainetega;
- 2) kui $-\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$, siis $\Gamma < 0$ ning on tegemist pindaktiivsete ainetega;
- 3) kui $-\frac{\partial \sigma}{\partial c} = 0$, siis $\Gamma = 0$ ning lahustunud aine ei mõjuta pindpinevust.

Lahjendatud lahuste korral võime, lähtudes van't Hoffi võrrandist (III,20), kirjutada

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right) = RT.$$

Asendades selle võrrandisse (V,22) ning samuti osatuletise tavalise tuletisega, sest ta sõltub ainult süsteemi koostisest, saame

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (V,23)$$

Selle võrrandi põhjal on võimalik pindpinevuse isotermist $\sigma = f(c)$ lähtudes arvutada adsorptsiooni isoterm $\Gamma = f(c)$.

Gibbsi võrrand on rakendatav kõikide adsorptsioonijuh-
tude jaoks, kuid praktiline rakendamine piirdub nende juhtu-
dega, kus me võime vahenditult määrata adsorbendi pindpine-
vust, s.o. piirpindade vedelik-gaas ja vedelik-vedelik kor-
ral.

6. Monomolekulaarse adsorptsiooni teooria. Langmuiri võrrand.

Langmuir esitas 1915.a. monomolekulaarse
se adsorptsiooni teooria, mis lähtus järg-

mistest seisukohtadest.

1. Adsorptsiooni põhjustavad valentsjõud või keemilise jääkvalentsi jõud (Langmuir luges keemilisteks jõududeks kõiki jõude, mis põhjustavad aine kohesioonset tugevust või ilmnevad aurustumise ja kristallisatsiooni juures ning põhjustavad pindpinevust).

2. Adsorptsioon toimub aktiivsetel tsentritel. Need aktiivsed tsentrid moodustavad aga ainult osa kogu adsorbendi pinnast.

3. Kuna adsorptsioonijõudude mõjuraadius on väike, siis iga aktiivne tsepter peab kinni ainult ühe molekuli. Seega on võimalik ainult monomolekulaarse adsorptiivi kihi teke.

4. Adsorbeerunud molekulid võivad peatuda aktiivsel tsentril ainult teatud ajavahemiku. Energia fluktuatsiooni tagajärjel võivad nad teatud aja möödudes lahkuda pinnalt gaasifaasi.

5. Adsorbeerunud molekulid üksteist ei mõjosta.

Lähtudes nendest seisukohtadest andis Langmuir lihtsa võrrandi gaasi adsorptsiooni jaoks siledal pinnal.

Olgu 1 cm^2 pinnal adsorbeerunud N molekuli, kusjuures igäüks nendest võtab enda alla pinna s . Seega kaetud pind on sN ja vaba pind $1 - sN$. Adsorptsiooni kiirus v_a on võrdeline gaasi rõhuga p ja vaba pinnaga

$$v_a = k_a p(1 - sN). \quad (V,24)$$

Desorptsiooni kiirus v_d on võrdeline kaetud pinnaga

$$v_d = k_d sN. \quad (V,25)$$

Tasakaalu korral $v_a = v_d$ ning

$$\frac{sN}{p(1-sN)} = \frac{k_a}{k_d} = k, \quad (V,26)$$

millest

$$sN = \frac{kp}{1+kp}. \quad (V,27)$$

Kuna $N = N_A \Gamma$ ja küllastunud kihi korral $N_\infty = N_A \Gamma_\infty$, võime kirjutada

$$\frac{sN}{sN_\infty} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}. \quad (V,28)$$

Võttes aga arvesse, et kihi küllastumisel kogu pind (1 cm^2) on täidetud, siis $sN_\infty = 1$. Arvestades nüüd võrrandit (V,27), võime kirjutada

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{kp}{1+kp}. \quad (V,29)$$

Tähistades $\frac{1}{k} = \alpha$, võime kirjutada Langmuiri isotermi kujul

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{p}{\alpha + p}. \quad (V,30)$$

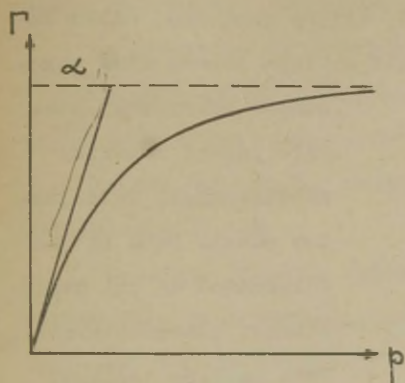
Adsorptsiooni korral lahustest saame analoogiliselt võrrandi

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{\alpha + c}. \quad (V,31)$$

Konstant α on nendes võrrandites arvuliselt võrdne rõhuga (kontsentratsiooniga), mille juures $\Gamma = 0,5 \Gamma_\infty$ ning seda võib määrata graafiliselt (joonis 31).

Vaatamata reale lihtsustustele ühtub Langmuiri võrrand hästi katseandmetega, kui adsorptsiooni põhjustavad jõud on oma iseloomult lähedased keemilistele jõududele ning kui adsorptsiooniga ei kaasne kõrvalnähtusi (näit. molekulide

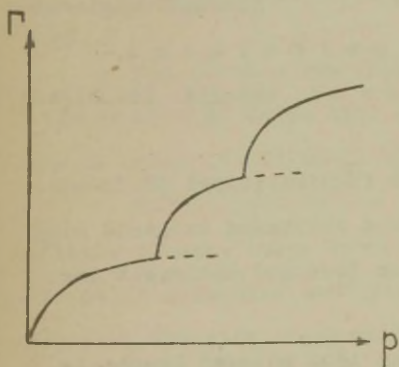
dissotsiatsioon pinnal). Seega võime öelda, et Langmuiri teooria teatud lähenduses selgitab nii füüsikalist kui keemilist adsorptsiooni.



Joonis 31. Langmuiri võrrandi konstandi graafiline määramine.

Lähtudes Langmuiri seisukohtadest on kerge selgitada ka astmelist adsorptsiooni isotermi (joonis 32). Võib arvata, et sel juhul aktiivsete tsentrite grupid erinevad oluliselt oma aktiivsuse poolest. Kõigepealt täituvad kõige aktiivsemad kohad, väik-

sema aktiivsusega tsentrid täituvad aga suuremal rõhul.

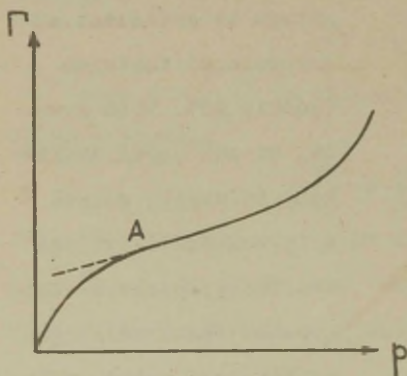


Joonis 32. Astmelise adsorptsiooni isotherm.

Langmuiri võrrand on tuletatud lähtudes monomolekulaarsest adsorptsioonikihist, katselised andmed viitavad sageli aga polümolekulaarsete kihtide tekkimisele.

7. Polümolekulaarse adsorptsiooni teooria.

Nagu näitavad eksperimentaalsed andmed kõrvuti isoter-
miga, mis on toodud joonisel 30, esineb isoterme, mille ku-
ju on toodud joonisel 33. Ilmselt ei lõpe adsorptiivi kogu-



Joonis 33. Polümoleku-
laarse adsorptsiooni iso-
term.

nemine adsorbendi pin-
nale pärast monokihi
moodustumist, vaid jät-
kub edasi. Seda ei saa
tõlgendada ka kui kapil-
laarset kondensatsiooni,
sest selline isotermi
kuju esineb mittepoor-
setel adsorbentidel,
kus kapillaarne konden-
satsioon on võimatu.

Nähtuse selgitami-

seks esitas M. Polany (1915.a.) p o l ü m o l e k u -
l a a r s e a d s o r p t s i o o n i t e o o r i a . S e e l ä h t u s
järgmistest seisukohtadest.

1. Adsorptsioon on tingitud füüsikalistest jõududest.
2. Adsorbendi pinnal puuduvad aktiivsed tsentrid ning adsorptsiooni põhjustavad jõud on jaotanud ühtlaselt kogu pinna ulatuses.

3. Adsorptsiooni põhjustavad jõud mõjuvad kaugusele, mis on suurem kui molekuli mõõtmed.

4. Adsorptsiooni põhjustavate jõudude mõju väheneb pin-
nast kaugenedes ja mingil kaugusel muutub võrdseks nulliga.

5. Antud molekuli adsorbeerumine pinnal ei sõltu teistest adsorptsioonilises kihis olevatest molekulidest, seega on võimalik polümolekulaarse kihi teke.

6. Adsorptsiooni põhjustavad jõud ei sõltu temperatuurist. Adsorptsiooni vähenemine temperatuuri tõustes on tingitud molekulide soojusliikumise suurenemisest.

Polany teooria on rakendatav ainult füüsikalise adsorptsiooni korral.

On tehtud katseid üldistada Langmuiri ja Polany teooriat ning anda võrrand, mis kirjeldaks mitmesuguse kujuga isoterme. Selles suunas arendasid teooriat S.Brunauer, P.Emmet ja E.Teller (BET teooria). See teooria lähtub järgmistest seisukohtadest.

1. Adsorbendi pinnal on kindel arv energeetiliselt võrdseid tsentreid.

2. Adsorbeerunud molekulid vastastikku üksteist ei mõjuta.

3. Iga esimene adsorbeerunud kihi molekul on adsorptsioonitsentriks teise kihi moodustumisel, teise kihi molekul on tsentriks kolmanda kihi moodustumisel jne.

4. Molekulidel teises ja kaugemates kihtides on statistiliste olekute summa samasugune kui vedelikus. Adsorbeerunud faasi molekulid moodustavad ahela, kusjuures ahelad omavahel üksteist energeetiliselt ei mõjuta.

Kuigi ka BET teooria lähteseisukohad on tinglikud, võimaldab see üsna edukalt lahendada terve rea probleeme ja annab matemaatilise seose s-kujulise isotermi jaoks, mis Polany seisukohtadest lähtudes polnud võimalik.

Samuti annab see võimaluse adsorbendi eripinna arvutamiseks. S-kujulisel isotermil (joonis 33) punkt A vastab küllastatud monokihile. Määrates adsorbeerunud aine molekulide arvu (punktis A) ühe grammi adsorbendi kohta ja teades ühe molekuli poolt hõivatud pinda, võime arvutada adsorbendi eripinna.

8. Adsorptsioon lahustest.

Kuigi piirkonna tahke aine-lahus kohta on hulgaliselt eksperimentaalset materjali, on seda küsimust teoreetiliselt vähe uuritud. Põhjus on selles, et adsorptsioonil lahustest peame kõrvuti lahustatud aine adsorptsiooniga arvestama samuti lahusti adsorptsiooni. Kõrvuti jõududega, mis mõjuvad adsorbendi ja adsorbeeruva aine vahel, peame arvestama jõude, mis mõjuvad lahustunud aine ja lahusti vahel. Protsessi mõjutavad peale selle veel ainete iseloom, pinna struktuur, temperatuur jne.

Adsorptsiooni lahustest võime jaotada kahte ossa:

- 1) molekulaarne adsorptsioon,
- 2) elektrolüütide adsorptsioon.

Molekulaarne adsorptsioon esineb ainete puhul, mis on mitteelektrolüüdid või vähedissotsieeruvad ained. Tulemusi väljendab küllalt täpselt Freundlich'i adsorptsioonisisoterm. Sellisel adsorptsioonil võib esineda kolm juhtu:

- 1) lahustatud aine adsorbeerub suhteliselt suures hulgas võrreldes lahustiga;
- 2) lahusti adsorbeerub suhteliselt suures hulgas võrreldes lahustatud ainega;

3) adsorptsioon puudub, s.t. lahustatud aine ja lahusti adsorbeeruvad võrdselt ning kontsentratsioon on faasi sise- muses ja piirpinnal ühesugune.

Molekulaarset adsorptsiooni lahustest mõjutavad lahusti, lahustatud aine ja adsorbendi iseloom, temperatuur ja ka kat- se aeg, sest mõnel juhul saabub tasakaal üsna aeglaselt.

Elektrolüüdid on lahustes suuremal või vähemal määral dissotsieerunud ioonideks. Seetõttu tuleb kõrvuti adsorptsii- ooni põhjustavate jõududega arvestada ka elektrilisi jõude. Olulist osa ioonide adsorptsioonil etendab adsorbendi ise- loom. Adsorptsioon toimub eelistatult tahketel polaarsetel adsorbentidel, kuna mittepolaarsetel adsorbentidel ioonid kas ei adsorbeeru või adsorbeeruvad vähe. Samuti tuleb mär- kida, et tahketel polaarsetel adsorbentidel omab elektrolüü- tide adsorptsioon ainult väga harva molekulaarset iseloomu, s.t. katioon ja anioon adsorbeeruvad võrdsetes hulkades. Tüü- piline on siin v a l i v a d s o r p t s i o o n , mis tä- hendab, et adsorbeeritakse eelistatult kas katiooni või ani- ooni. Adsorptsioonile avaldab olulist mõju ka iooni enda ise- loom. Ühesuguse valentsuse korral on suurem adsorbeeritavus ioonidel, mille raadius on suurem. Põhjus on selles, et suu- rema raadiusega ioonidel on hüdratatsioon väiksem ning nad polariseeruvad kergemini. Valiva adsorptsiooni tagajärjel võib muutuda ka keskkonna pH (h ü d r o l ü ü t i l i n e a d s o r p t s i o o n).

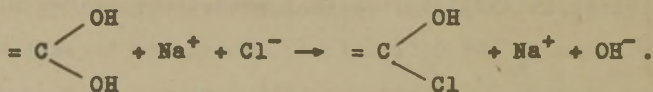
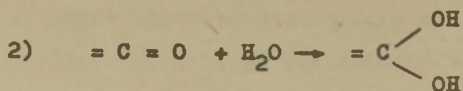
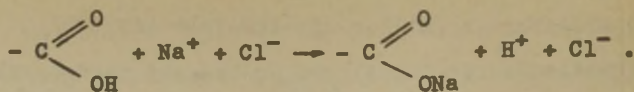
Kui adsorbendil on enne kokkupuutumist elektrolüüdi lahusega adsorbeerunud mõni teine ioon, siis esineb sageli nn. v a h e t u s a d s o r p t s i o o n. Selline ad- sorptsioon seisneb järgnevas. Tahke faas, mis on vees la-

hustumatu, adsorbeerib lahusest katioone või anioone ning saadab samal ajal lahusesse ekvivalentse hulga teisi sama liiki ioone. Selline vahetus toimub tavaliselt adsorbendi elektrilise kaksikkihi (vt. VI ptk) ja lahuse vahel. Adsorbenti vahetusadsorptsioonil nimetatakse i o n i i - d i k s (kationiit, anioniit).

Vahetusadsorptsioonil on rida iseärasusi. 1. Vahetusadsorptsioon on spetsiifiline, s.t. vahetusele alluvad ainult teatud ioonid. Seega vahetusadsorptsioon sõltub väga suurel määral ioonide ja adsorbeeruva iooni iseloomust. 2. Vahetusadsorptsioonil toimub vahetus ekvivalentsetes hulkades, kusjuures elektroneutraalsuse printsiip pole rikutud lahuses ega adsorbendi pinnal, kuid protsess pole alati pöörduv. 3. Vahetusadsorptsioon toimub aeglasemalt kui molekulaarne adsorptsioon. Eriti aeglaselt toimub see siis, kui vahetuvad ioonid asuvad adsorbendi sisemuses. 4. Vahetusadsorptsioonil võib toimuda keskkonna pH muutus. See esineb juhul, kui vahetuvaks iooniks on kas H^+ või OH^- .

Adsorbenti iseloomustab v a h e t u s e s u u r u s. Selle all mõistetakse ioonide hulka väljendatuna gramm-ekvivalentides (milligramm-ekvivalentides) adsorbendi kaaluühiku kohta, mida adsorbent antud tingimustel on võimeline välja vahetama. See suurus võib muutuda laiades piirides sõltuvalt tingimustest (ioonide kontsentratsioon ja iseloom, lahuse pH jne.).

Ioniitide peamiseks iseloomustajaks on täielik d ü - n a a m i l i n e v a h e t u s m a h t u v u s, mis väljendab kõikide vahetusvõimeliste ioonide hulka 1 grammis



Need oksiidid tekivad sõltuvalt söe saamise või aktiveerimise viisist. Söe pinnal võivad tekkida ka oksiidid, kus mõlemad rühmi on võrdselt. Sellel juhul lahuse pH muutust ei esine, kuna tekivad hape ja alus vastastikku neutraliseeruvad.

VI p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ELEKTRILISED OMADUSED.

1. Elektrilise kaksikkihi tekkimine.

Kui faasid sisaldavad elektriliselt laetud osakesi (elektrolüüte), tekib tahke ja vedela faasi vahelisel piirpinnal elektriline kaksikkiht.

Selle tekkimist võib selgitada järgmiselt. Homogeenses süsteemis on keemiline potentsiaal μ , ükskõik millise komponendi jaoks, tasakaaluolekus konstantne suurus kogu faasi ulatuses. Antud komponendi keemiline potentsiaal eri faasides (heterogeenses süsteemis) võib olla aga erinev. Seetõttu toimub kahe faasi kokkupuutumisel komponentide üleminek suurema keemilise potentsiaaliga faasist väiksema keemilise potentsiaaliga faasi. Laenguga osakeste üleminekul toimub faaside laadumine erinimeliselt. Elektrostaatilise tõmbe tõttu kogunevad laetud osakesed faasid vahelisse pindkihti ning moodustub elektriline kaksikkiht.

Kui sellised protsessid kulgevad elektrijuhi pinnal, siis kuulub vaadeldav nähtus enamikus elektrokeemia valdkonda (vt. I osa III ptk.). Kolloidkeemia tegeleb peamiselt nende juhtudega, kus nimetatud protsessid toimuvad mittejuhist tahkel pinnal.

Mittejuhtidel võib elektriline kaksikkiht tekkida io-

nide üleminekul disperssest faasist dispersioonikeskkonda või vastupidi. Ioonide üleminek dispersioonikeskkonda toimub dispersse faasi pindkihi molekulide dissotsiatsioonil. Vastupidisel juhul toimub ühe iooni valikadsorptsioon lahusest tahke faasi pinnal ning selliseks iooniks on tavaliselt kas tahke faasiga ühine või isomorfneioon. Esimene juhtum on iseloomulik kmü-le ja polühapetele, kus üks ioonidest (näit. H⁺) läheb üle vedelasse faasi, kuna teine, tugevamini seotud ioon (tavaliselt peavalentsjõududega) jääb tahkesse faasi. Teine juhtum esineb peamiselt lüfoobsete kolloidide korral (näit. I⁺, Br⁻ või Cl⁻ iooni adsorptsioon AgI-1).

2. Elektrilise kaksikkihi ehitus.

Milline on siis tekkinud kaksikkihi ehitus? Vastuse sellele küsimusele annavad H.Helmholtz, G.Gouy, O.Sterni jt. tööd.

H e l m h o l t z i (1879.a.) järgi võib elektrilist kaksikkihti vaadelda tasapinnalise kondensaatorina, mille üks plaat on tahke aine pinnal ja teine lahuses, kusjuures plaatidevaheline kaugus on määratud ioonide raadiuste summaga. Potentsiaali langus sellisel juhul toimub lineaarselt (joonis 34). Potentsiaali hüpe on määratud võrrandiga, mis kehtib tasapinnalise kondensaatori korral

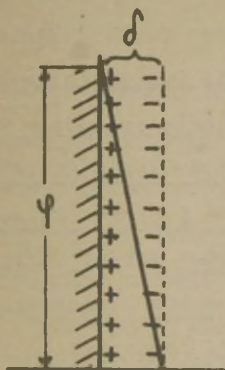
$$\varphi = \frac{4\pi\sigma\varepsilon}{D}, \quad (\text{VI}, 1)$$

kus φ - potentsiaali hüpe tahke faasi ja lahuse vahel,
 ε - laeng pinnaühiku kohta,

δ - ioonkihtide- (plaatide-) vaheline kaugus,

D - keskkonna dielektriline konstant.

Selline ettekujutus kaksikkihi ehitusest sattus aga vastu-
ollu eksperimentaalsete andmetega. Nagu näitavad hüdrodü-



Joonis 34. Elekt-
riline kaksikkihi
ehitus Helmholtzi
järgi.

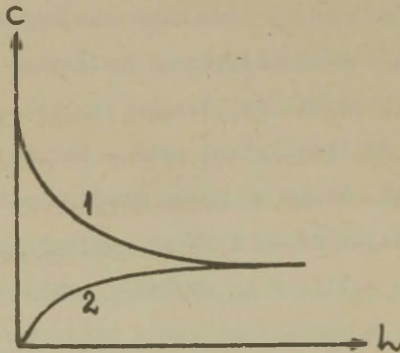
naamilised mõõtmised, toimub osakes-
te liikumisel vedelikus libisemine
mingil kaugusel faase eraldavast
piirpinnast. See kaugus on aga suu-
rem kui kaksikkihi paksus Helmholtzi
järgi. Seega ei peaks osakene elekt-
riväljas üldse liikuma. Potentsiaali
hüpe sellises kaksikkihis peaks vas-
tama termodünaamilisele potentsiaali
hüppele faaside vahel ning ei tohiks
sõltuda lahuses olevatest indiferent-
setest elektrolüütidest. Katsed näi-

tavad aga, et osakese käitumisele avaldavad olulist mõju la-
huses sisalduvad elektrolüüdid. Järelikult ettekujutus kak-
sikkihist kui tasapinnalisest kondensaatorist pole küllalda-
ne elektrokineetiliste nähtuste selgitamisel.

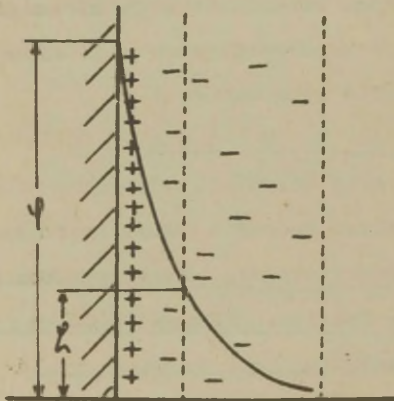
G. G o u y (1910.a.) ja D. C h a p m a n i

(1913.a.) poolt esitatud teooria kõrvaldas juba märgatavalt
neid puudusi, mis oli Helmholtzi teoorial. Vastavalt nende
teooriale kujutavad ioonid punktlaenguid, kusjuures üks pool
kaksikkihist on seotud tahke faasiga. Lahuses oleva kaksik-
kihi teise poole ioonid - vastasioonid - on ühelt poolt
elektrostaatilise tõmbejõu ja teiselt poolt soojusliikumise

mõju all. Seetõttu on vastasioonid hajutatud mingisugusele kaugusele tahke faasi piirpinnast. Seejuures on nende kontsentratsioon suurem pinna lähedal ja väheneb järk-järgult pinnast kaugenedes, kuni muutub võrdselt lahuse keskmise kontsentratsiooniga (vt. joonis 35). Selline difuusne jaotumine allub küllaltki hästi Boltzmanni statistilisele seadusele ning viib selleni, et tahke faasi pinnale (kolloid-osakese ümber) tekib omapärane ioonne atmosfäär. Potentsiaali langus sellises kaksikkihis toimub mööda mingit kõverat (joonis 36).



Joonis 35. Potentsiaali määravate (1) ja vastasioonide (2) kontsentratsioonide muutused tahke faasiga piirnevas kihis.



Gouy-Chapmani teooria aluseks on üldiselt samad ettekujutused kui Debye-Hückeli tugevate elektrolüütide teoorial. Peamine erinevus nende vahel seisneb selles, et esimene vaatleb tasapin-

Joonis 36. Elektrilise kaksikkihi ehitus Gouy-Chapmani järgi.

nalist difuusset kihti laetud pinnal, teine sfäärilist kih-
ti laetud iooni ümber. Sellise ioonse atmosfääri paksus h
on määratud seosega

$$h = \frac{A}{I}, \quad (\text{VI}, 2)$$

$$\text{kus } A = \sqrt{\frac{DRT}{8\pi F^2}},$$

$$I = \sum_i z_i^2 c_i - \text{lahuse ioonne jõud.}$$

Siit nähtub, et mida suurem on lahuse ioonne jõud, seda õhem
on kaksikkiht ning küllalt suure ioonse jõu korral on difuus-
ne kiht niivõrd kokku surutud, et langeb kokku Helmholtzi
kihiga ($h = \delta$). Samale tulemusele jõuame ka lähtudes laengu-
tihedusest kaksikkihis

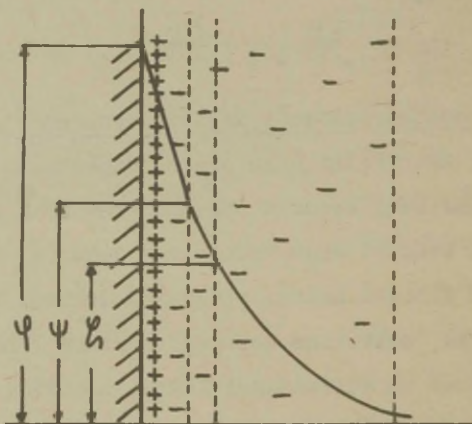
$$\varepsilon = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c \left(e^{\frac{F\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{F\varphi}{2RT}} \right). \quad (\text{VI}, 3)$$

Siit näeme, et kontsentratsiooni kasvades suureneb laengu ti-
hedus. järelikult kaksikkiht peab olema kompaktses.

Kuigi Gouy-Chapmani teooria lahendab rea neid küsimusi,
millele ei saanud vastust anda Helmholtzi teooria, ei selgi-
ta ka see teooria mitmeid nähtusi (ümberlaadumine, ionide
spetsiifiline toime, käitumine kontsentreeritud lahustes
jne.). Need raskused on küllaldasel määral ületatud O.Sterni
poolt.

S t e r n i teooria (1924.a.) kujutab endast Helmholtzi
ja Gouy-Chapmani teooria sünteesi. Vastavalt sellele teooria-
le omavad ioonid kindlaid mõõtmeid ning nende tsentrid ei
saa läheneda pinnale rohkem kui ioonraadiuse kaugusele. Li-
saks sellele arvestab Sterni teooria ka ionide spetsiifi-

list adsorptsiooni. Elektrilise kaksikkihi võib jagada kahte ossa. Üks on elektriliste ja adsorptsiooniliste jõududega tugevasti seotud tahke aine pinnaga ning selle paksust määratakse loonide mõõtmetega. See osa sarnaneb tasapinnalise kondensaatoriga ning potentsiaali langus sellises kihis toimub lineaarselt. Seda osa nimetatakse a d s o r b s e k s k i h i k s (Helmholtzi või ka Sterni kihiks). Ülejäänud vastasioonid on soojusliikumise tõttu kas rohkem või vähem hajutatud ning moodustavad nn. d i f u s s e k i h i. Potentsiaali langus selles kihis toimub piki kõverat (joonis 37). Potentsiaali hüpet loonraadiuse kaugusel



Joonis 37. Elektrilise kaksikkihi ehitus Sterni järgi.

sel tähistatakse ψ ning potentsiaali hüpet kaugusel, kus toimub faaside nihkumine teineteise suhtes, tähistatakse ζ .

3. Elektrokineetilised nähtused. ζ -potentsiaal.

Eespool nägime, et elektrilise kaksikkihi tekkimisel laadub üks faasidest positiivselt, teine negatiivselt. Rakendades välist elektrivälja, võime panna faasid teineteise suhtes liikuma, või vastupidi: faaside liikumisel (teineteise suhtes mehhaanilise mõju tagajärjel) tekib potentsiaali gradient liikumise suunas.

Nähtusi, kus välise elektrivälja toimel hakkavad liikuma faasid, või kus faaside liikumisel tekib potentsiaalide vahe, nimetatakse elektrokineetilisteks nähtusteks. Need nähtused liigitatakse järgnevalt:

1) elektroforees - osakeste liikumine välise elektrivälja mõjul dispersioonikeskkonnas;

2) elektro-osmoos - dispersioonikeskkonna liikumine välise elektrivälja mõjul liikumatu tahke faasi suhtes;

3) voolamise potentsiaal - potentsiaalide vahe, mis tekib vedeliku liikumisel tahke faasi suhtes;

4) sedimentatsioonipotentsiaal - potentsiaalide vahe, mis tekib tahke faasi liikumisel vedeliku suhtes.

Elektroforeesi ja elektro-osmoosi nähtused avastas F.Reiss (Moskva ülikool) 1808.a. Esimesi kvantitatiivseid mõõtmisi elektroforeesi, eriti elektro-osmoosi kohta teostas G.Wiedemann 1852.a., kes leidis, et läbi poorse dia-

fragma kandunud vedeliku hulk on võrdeline voolu tugevusega.

Voolamise potentsiaali avastas G.Quinke 1859.a. ning sedimentatsiooni potentsiaali E.Dorn 1878.a.

Tahke ja vedela faasi liikumisel teineteise suhtes ei toimu libisemine vahenditult tahke aine pinnal, s.o. elektirilise kaksikkihi sisemise ja välimise kihi vahel, vaid kaugemal. Adsorbse kihi ioonid ning ka osa difuusse kihi ioone jäävad paigale, kuna ülejäänud difuusse kihi ioonid liiguvad koos vedelikuga. Elektrokineetiliste nähtuste kiirust ei määra seega kogu potentsiaali hüpe φ , vaid potentsiaali hüpe ζ liikuva ja liikumatu piirpinna vahel. Seda potentsiaali nimetatakse elektrokineetiliseks ehk ζ -potentsiaaliks. See suurus määrab elektrokineetiliste nähtuste intensiivsuse ning on oluline näitaja ka kolloidlahuste püsivuse määramisel.

ζ -potentsiaali suurust võib leida kas elektroforeetilisest või elektro-osmootsetest mõõtmistest.

Kui elektro-osmoosil aja t jooksul voolutugevusel I ülekandunud vedeliku hulk on v ning tähistame vedeliku erijuhtivuse, viskoossuse ja dielektrilise konstandi vastavalt κ , η ja ϵ , siis saame ζ -potentsiaali voltides leida seosest

$$\zeta = 3,6 \cdot 10^5 \frac{\pi \eta v \kappa}{I t \epsilon} . \quad (\text{VI}, 4)$$

Kui elektroforeesil, rakendatud pinge U korral, osakene liigub aja t jooksul l_t , siis, arvestades elektrodidevahelist kaugust l , saame ζ -potentsiaali arvutada seosest

$$\zeta = 1,2 \cdot 10^3 \frac{\pi \eta l_t}{t \chi \varepsilon}, \quad (\text{VI},5)$$

kusjuures potentsiaali gradient χ on antud seosega

$$\chi = \frac{U}{300 l}, \quad (\text{VI},6)$$

juhul kui kolloidlahuse ja külgedeliku elektrijuhtivused on ligikaudu võrdsed. Kui aga kolloidlahuse ja külgedeliku erijuhtivused (ε ja ε_0) erinevad, siis peame veel arvestama kolloidlahuse piirpindade vahelist kaugust l_s ning potentsiaali gradienti saab arvutada seosest

$$\chi = \frac{U}{300 \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} (1 - l_s) + l_s \right]}. \quad (\text{VI},7)$$

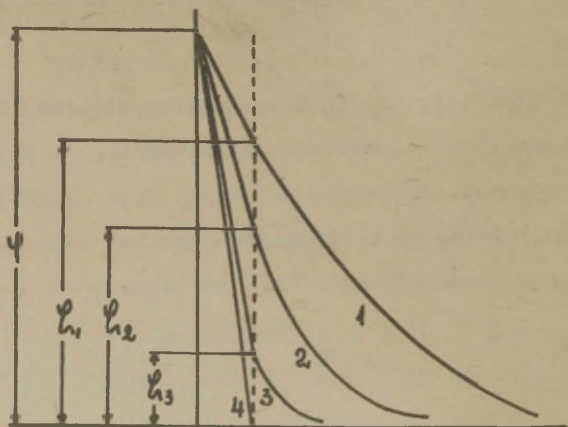
4. ζ -potentsiaali mõjutavad tegurid.

Kuna ζ -potentsiaal määrab ühelt poolt elektrokineetiliste nähtuste kulgemise ja teiselt poolt kolloidlahuste püsivuse (vt. VII ptk.), siis on oluline teada väliste tingimuste mõju selle väärtusele.)

A. Elektrolüütide mõju. +

Kui lisada süsteemile indiferentset elektrolüüti, s.o. elektrolüüti, mis ei oma kolloiosakesega ühist ega isomorfsset iooni, siis termodünaamiline potentsiaali hüpe praktiliselt ei muutu. Kuna difuusses kihis adsorptsioonilised jõud ei mõju, siis võib laengutiheduse arvutamisel kasutada võrrandit (VI,3). Sellest aga järeldub, et kontsentratsiooni kasvades on difuusne kiht kompaktsem (kokkusurutum). Nähtus on tingitud sellest, et küllaldase ioonide kontsentratsiooni puhul lahuses tungivad nad adsorptsiosse kihti, vä-

hendades seega vastasioonide arvu difuusses kihis. Jooniselt 38 aga näeme, et difuusse kihi paksuse vähenedes väheneb ka



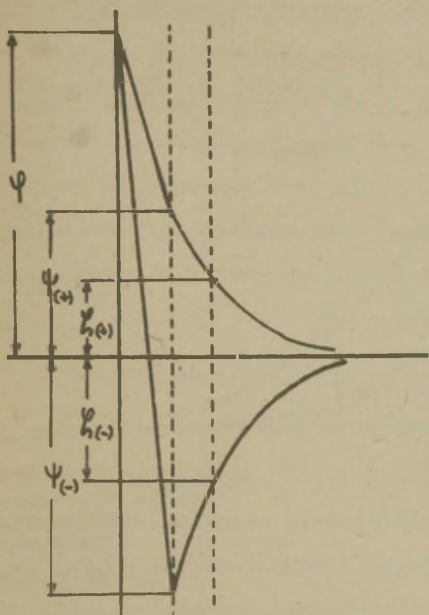
Joonis 38. Elektrolüüdi kasvava kontsentratsiooni mõju ζ -potentsiaalile ($c_1 < c_2 < c_3 < c_4$).

ζ -potentsiaal ning küllaldase elektrolüüdi kontsentratsiooni korral võib ka difuusne kiht olla kokku surutud kuni adsorbse kihini ning $\zeta = 0$.

Mitmevalentsate ioonide korral toimub aga sageli spetsiifiline adsorptsioon. Selle tulemusena võib adsorbtsiooni kihti minna rohkem ioone, kui on vaja tahke faasi pinna laengu neutraliseerimiseks. Selle tulemusena muutub ζ -potentsiaali märk ning nähtust nimetatakse ümberlaadumiseks (seejuures termodünaamiline potentsiaali hüpe ei muutu (joonis 39).

Kui lisatav elektrolüüt sisaldab potentsiaali määravaid ioone, siis ühelt poolt võib suurenda termodünaami-

line potentsiaali hüpe, kuna teiselt poolt vastasioon avaldab kaksikkihilise kokkusurutavat toimet. Nendest esimene

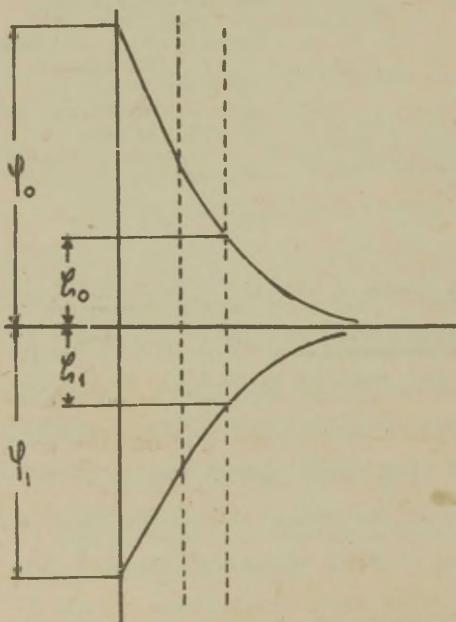
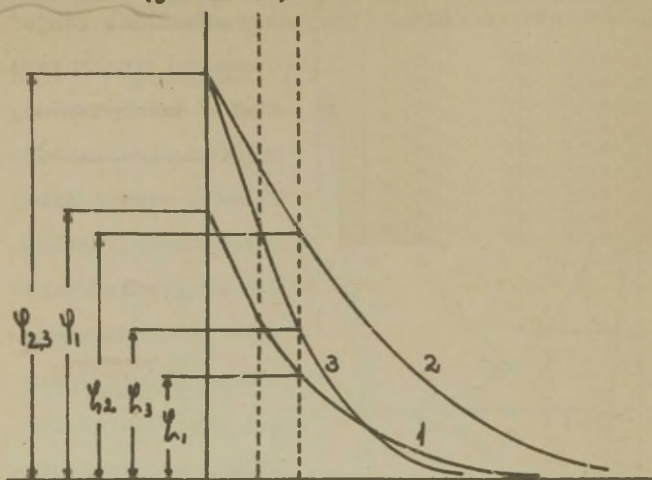


Joonis 39. Potentsiaali muutus elektrilises kaksikkihilises ümberlaadumise korral.

tendents toimub väikestel kontsentratsioonidel, sest siis lisatav potentsiaali määrav ioon, tungides kristallvõresse, viib selle väljaehitamise lõpule. Suuritel kontsentratsioonidel, kus kristallvõre väljaehitamine on juba lõppenud, hakkab mõju avaldama vastasioon ning ζ -potentsiaal vähenes uuesti (joonis 40).

Potentsiaali määravat iooni sisaldava elektrolüüdi lisamisel võib esineda ka ümberlaadumine. Näiteks lisades Ag^+ ioonidega stabiliseeritud AgI soolile juurde KI . Küllaldase hulga elektrolüüdi lisamisel omandavad positiivselt laetud osakesed negatiivse laengu ning stabiliseerivaks on nüüd I^- ioon. Eespool vaadeldud ümberlaadumisest erineb selline ümberlaadumine selle poolest, et siin ei muutu üksnes ζ -potentsiaali märk, vaid muutub ka termodünaamilise potentsi-

aali märk (joonis 41).



Joonis 40. Potent-
siaali määravaid
ioone sisaldava
elektrolüüdi mõju
 ψ - ja ξ -potentsi-
aalile:

- 1 - elektrolüüti
pole lisatud,
- 2 - elektrolüüti
lisatud väikes-
tes hulkades,
- 3 - elektrolüüti
lisatud suurtes
hulkades.

Joonis 41. Ümber-
laadumine potentsi-
aali määravate ioon-
ide lisamisel.

B. Lahjendamise (kontsentreerimise) mõju. †

Kolloidsüsteemi lahendamisel väheneb vastasioonide kontsentratsioon, seega peaks kõikides süsteemides lahendamisel ζ -potentsiaal kasvama. Teiselt poolt võib lahendamisel toimuda potentsiaali määravate ionide desorptsioon, mis viib ζ -potentsiaali vähenemisele. Kontsentreerimisel on olukord vastupidine. Seega ζ -potentsiaali muutus sõltub lõpptulemusena sellest, kas antud konkreetsel juhul on määrav kaksikkihi difussemaks muutumine (kokkusurumine) või potentsiaali määravate ionide desorptsioon (adsorptsioon).

C. Temperatuuri mõju. †

Temperatuuri muutus avaldub samuti kui kontsentratsiooni muutus kahesuuguselt. Ühelt poolt suureneb temperatuuri tõustes soojusliikumise intensivistumise tagajärjel kaksikkihi paksus, teiselt poolt aga kasvab ka potentsiaali määravate ionide desorptsioon. Temperatuuri alanemisel on olukord vastupidine. Lõpptulemus sõltub siin samuti kolloidsüsteemi individuaalsetest iseärasustest.

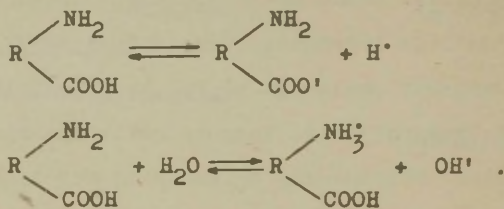
D. pH mõju. †

pH omab erilist tähtsust soolides, mille dispersne faas on amfoteerne (näit. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ jt.). Keskkonna pH-st sõltub dispersse faasi pindmiste molekulide ionisatsiooni iseloom, ühtlasi ka termodünaamilise potentsiaali ja ζ -potentsiaali väärtus ning märk.

5. Isoelektriline olek. +

Eespool nägime, et ξ -potentsiaal võib vastavalt tingimustele olla nii positiivne kui negatiivne. Järelikult võib esineda olukord, kus $\xi = 0$. Seda olukorda nimetatakse isoelektriliseks olekuks. Näiteks AgBr kolloidlahuses on osakesed laetud kas positiivselt või negatiivselt sõltuvalt sellest, kas liias on Ag⁺ või Br⁻ ioonid. Kui aga $C_{Ag^+} = C_{Br^-}$, siis osakesed on laenguta (isoelektriline olek).

Eriti tähtis on see küsimus valkude korral. Valgud sisaldavad vastupidiste omadustega rühmi (-NH₂ ja -COOH), mistõttu neil on amfoteersed omadused. Valgu molekulid võivad dissotsieeruda kui happed või kui alused



Seega võib valguosake (molekul) olla laetud nii negatiivselt kui ka positiivselt. Erinevalt lüfoobsetest kolloididest sõltub valkainete laeng pH-st. Leeliselises lahuses on osake laetud negatiivselt, kuid happelises positiivselt. Mingi pH juures on aga valgu osake neutraalne, s.o. isoelektrilises olekus. Lahuse pH väärtust, mille juures valgu osake on isoelektrilises olekus, nimetatakse isoelektriliseks täpiks. Selle väärtus on

erinevatel valkudel erinev, kuid enamikel juhtudel on $pH < 7$.

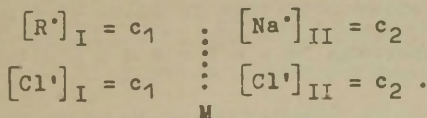
Kuna valkude laeng sõltub lahuse pH-st, siis lahuse kindla pH juures on erinevad valgud erineva laenguga ja ka erineva elektroforeetilise liikuvusega. Tänu sellele võib elektroforesil valke eraldada.

6. Membraantasakaal.

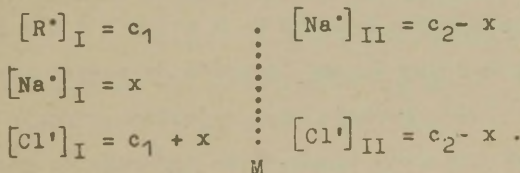
Kuna valgud on teatud mõttes samuti elektrolüüdid, siis osmootse rõhu määramisel tuleb arvestada seda, kuidas ionide kontsentratsioon muutub mõlemal pool membraani siis, kui vähemalt üks ionidest on kolloidosakestele vastavate mõõtmetega ega läbi membraani. Sellise tasakaalu-probleemi lahendas F. Donnan 1911. a.

Olgu ühel pool membraani elektrolüüt RCl ja teisel pool membraani $NaCl$, kusjuures R^+ on makrokatsioon, mis ei difundeeru läbi membraani, kuna teised ionid läbivad.

Esiialgu saame siis järgmise süsteemi:



Pärast tasakaalu tekkimist saame süsteemi



dn mooli aine üleviimiseks ühest lahusest teise on vajalik

$$A_1 = dn RT \ln \frac{[Na^+]_{II}}{[Na^+]_I}, \quad (VI,8)$$

$$A_2 = dn RT \ln \frac{[Cl']_{II}}{[Cl']_I}.$$

Kuna aga vaadeldav protsess kulgeb isotermaaliliselt ja pöörduvalt, siis

$$A_1 + A_2 = 0,$$

$$dn RT \ln \frac{[Na^+]_{II}}{[Na^+]_I} + dn RT \ln \frac{[Cl']_{II}}{[Cl']_I} = 0.$$

Seega tasakaalu tingimuseks saame

$$[Na^+]_I [Cl']_I = [Na^+]_{II} [Cl']_{II}. \quad (VI,9)$$

Seda jaotust iseloomustab ka veel jaotuskoefitsient

$$K = \frac{[NaCl]_{II}}{[NaCl]_I} = 1 + \frac{c_1}{c_2}. \quad (VI,10)$$

Ebaühtlane ioonide jagunemine kummalgi pool membraani viib potentsiaalide erinevuse tekkele. Seda potentsiaalide erinevust nimetatakse membraanpotentsiaalliks.

VII p e a t ü k k .

KOAGULATSIOON.

1. Kolloidlahuste püsivusest.

Igasuguse süsteemi, seejuures ka kolloidsüsteemi püsivuse all mõistetakse tema omadust säilitada muutumatuna oma olokut. Erinevalt molekulaarsetest süsteemidest on kolloidsüsteemid vähepüsivad.

Lüfoobsetes soolides on disperssel faasil väga ^{KK-} suur pind ja seoses sellega ka suur pinnaenergia. Seega termodünaamilisest seisukohast on need süsteemid ebapüsivad ning toimuvad protsessid on suunatud dispersse faasi ja dispersioonikeskkonna vahelise piirpinna vähenemisele.

Kolloidsüsteemidel eraldatakse k i n e e t i l i s t ja a g r e g a t i i v s e t püsivust.

Kineetiline püsivus (vt. III ptk.) on püsivus raskustungi suhtes ja seda tingivad molekulaar-kineetilised omadused. Süsteeme, kus sadenemine raskustungi mõjul on nii väike, et seda ei tarvitse arvestada, nimetatakse k i n e e t i l i s e l t p ü s i v a t e k s s ü s t e e m i d e k s.

Agregatiivne püsivus on süsteemi omadus kas rohkem või vähem säilitada dispersiooniaset. See püsivus seletub ühelt poolt kolloidosakeste ühenimelise laenguga. Teiselt poolt seletub agregatiivne püsivus solvaatkatete tekkimisega osakeste ümber.

Kolloidsüsteemide püsivus võib tõusta ka osakeste osalisel lahustumisel - dissolutsioonil, sest siin väheneb samuti faasidevaheline piirpind.

2. Koagulatsiooni mõiste.

Kuna kolloidsüsteemides on faasidevaheline piirpind (samuti ka faasidevaheline energia) suur, siis on toimuvad protsessid sageli suunatud piirpinna vähenemisele. Toimub osakeste ühinemine suuremateks agregaatideks ning seda osakeste suurenemise protsessi nimetatakse koagulatsiooniks.

Kolloidsüsteemide oleku muutused, mis on seotud faasidevahelise piirpinna vähenemisega, võib jagada kahte staadiumi:

- 1) osakeste suurenemine - koagulatsioon,
- 2) dispersse faasi sadenemine - sedimentatsioon.

Kuna koagulatsioon on protsess, mis kulgeb ajas, siis võime eraldada ka siin kahte staadiumi. Esimeses staadiumis toimub dispersiooniastme vähenemine, kuid süsteemis ei toimu silmaga märgatavaid muutusi - varjatud koagulatsioonistaadium. Protsessi edasine areng viib aga varem või hiljem selleni, et muutused on jälgitavad visuaalselt - nähtava koagulatsioonistaadium.

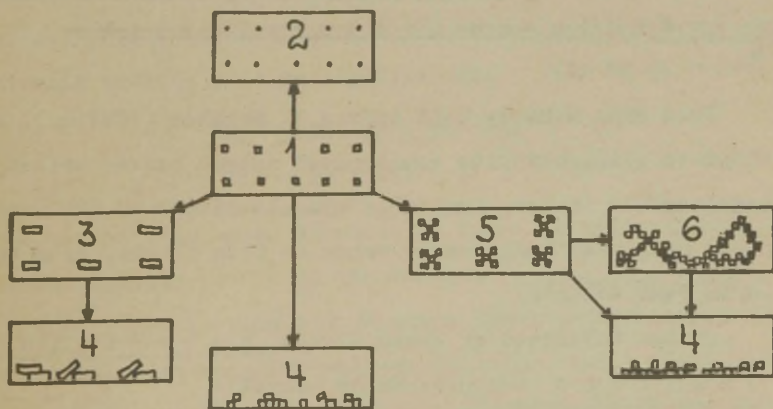
Lüüfoobsetes kolloidsüsteemides läheb kord alanud koagulatsiooniprotsess alati üle nähtava koagulatsioonistaadiumi ning protsess lõpeb dispersse faasi väljalangemi-

sega sademesse. Varjatud koagulatsiooni staadium on lühike.
Lüofilsetes süsteemides on aga olukord teistsugune. Min-
gist mõjust ajendatud koagulatsioon ei pruugigi üle minna
nähtavasse vormi.

Koagulatsiooni võib esile kutsuda mitmeti: pikaajali-
 sel dialüüsil, elektrolüütide ja mitteelektrolüütide lisa-
 misega, mehhaanilise mõjutusega, temperatuuri muutmisega,
 elektrivoolu toimel jne. jne.

Kolloidsüsteemi pikemaajalisel seismisel võib koagu-
 latsioon alata nende elektrolüütide toimel, mis võtsid osa
 kolloidse faasi moodustamisest. Sellist iseseisvalt toimu-
 vat protsessi nimetatakse v a n a n e m i s e k s .

Kolloidsüsteemides toimuvad muutused võib kokku võtta
 järgnevasse skeemi (joonis 42).



Joonis 42. Kolloidsüsteemides toimuvad muutused:
 1 - püsiv kolloidsüsteem, 2 - dissolutsioon, 3 - osakeste
 suurenemine (koagulatsioon), 4 - sedimentatsioon, 5 - osa-
 keste ühinemine agregaatideks, 6 - tardumine.

3. Koagulatsioon elektrolüütide toimel.

Kuna kolloidlahuste püsivus on suhteliselt väike, siis võib koagulatsiooni esile kutsuda mitmesuguste faktorite mõjul, kuid tähtsaimaks osutub elektrolüütide liiamine. Seda asjaolu täheldasid juba esimesed kolloidkeemia uurijad F.Selmi, T.Graham, I.Borstšov.

Uurides elektrolüütide mõju leidis H.Hardy (1900.a.), et kolloidlahuste püsivus on tingitud ühenimeliste osakeste tõukumisest ja selle mõõduks on elektroforeetiline liikuvus. Koaguleerivaks ioniks on osakesele vastasnimelineioon. Hardy tööde mõjul tekkis arvamus, et koagulatsioon toimub isoelektrilises olekus. F.Powise (1914.a.) ja R.Ellise (1912.a. - 1915.a.) töödes aga näidati, et koagulatsioon algab siis, kui ζ -potentsiaal langeb allapoole mingist minimaalsest väärtusest. Seda minimaalset väärtust nimetatakse kriitiliseks potentsiaaliks ($\zeta_{kr} \sim 25-30$ mV).

Juba enne H.Hardy töid leidis H. Schulze (1882.a.), et erinevate elektrolüütide samasugused hulgad omavad erinevat koaguleerivat toimet, kusjuures koaguleerivaks on üks ioonidest ning tema koaguleeriv toime on seda suurem, mida suurem on tema valents.

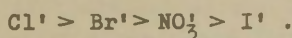
Saadud tulemused on kokku võetud valentside reeglisse (Schulze-Hardy reegel):
elektrolüüdi koaguleeriv toime suureneb kolloidosakesele vastasnimelise iooni valentsuse tõustes.

Kui lugeda koaguleerivaks toimeks suurust, mis on pöördvõrdeline kontsentratsiooniga ja lugeda ühevalentse iooni toime ühikuks, siis saame järgneva vastavuse (ligikaudselt):

$$\text{Me}^+ : \text{Me}^{++} : \text{Me}^{+++} \div 1 : 10 : 1000 .$$

Eespool me nägime (vt. VI ptk.), et ζ -potentsiaali väärtus elektrolüütide lisamisel väheneb. Seega peavad kõik elektrolüüdid mingil kontsentratsioonil vähendama ζ -potentsiaali alla kriitilise ($\zeta \leq \zeta_{kr}$) ning toimub kolloidlahuse koagulatsioon. Vähimat elektrolüüdi kontsentratsiooni (millimoolides ühe liitri kolloidlahuse kohta), mis kutsub esile nähtava koagulatsiooni, nimetatakse koagulatsiooniläveks.

Koaguleeriv toime, nagu me nägime, sõltub iooni valentsusest. Kuid nagu näitavad eksperimentaalsed andmed, pole ka ühesuguse valentsusega ionide koaguleeriv toime ühesugune. Sellelt seisukohalt võib nii ühevalentsed katioonid kui ka anioonid asetada kindlasse järjekorda:



Samasugused read võime koostada ka kahe- ja kolmevalentsete ionide korral. Neid ridu nimetatakse lüotroopseteks ridadeks ning nad on suure tähtsusega mitmesugustes kolloidkeemilistes protsessides. Selliste ridade olemasolu on nähtavasti põhjustatud ionide erinevast hüdratatsiooniastmest.

Samuti avaldata iooni koaguleerivale toimele teatavat mõju ka teine ioon (aniooni iseloom avaldata mõju katiooni koaguleerivale toimele ja vastupidi).

Kui lisada kolloidlahusele elektrolüüti, milles kolloid- osakesele vastasmärgiline ioon on mitmevalentne, siis teatud kontsentratsioonide vahemikus võib ümberlaadumise tõttu koagulatsioon mitte toimuda. Lisades kolloidlahusele mitmevalentset iooni sisaldavat elektrolüüti järjest kasvavas kontsentratsioonis, siis küllalt väikeste kontsentratsioonide korral koagulatsiooni ei toimu. Kui kontsentratsioon ületab koagulatsiooniläve ($\xi < \xi_{kr}$), algab nähtava koagulatsiooni piirkond. Elektrolüüdi kontsentratsiooni suurenedes (alates teatud kontsentratsioonist) muutub kolloidlahus uuesti püsivaks (ümberlaadumine) ja juba suurte elektrolüüdi kontsentratsioonide korral koaguleerub uuesti. Sellist koagulatsioonitsoonide vaheldumist püsivuse tsoonidega nimetatakse koagulatsiooni ebakõrrapärasteks ridadeks.

✓ Koagulatsioonil elektrolüütide segu toimel on võimalikud kolm juhtu.

1. Ühe elektrolüüdi koaguleeriv toime liitub teise elektrolüüdi koaguleeriva toimega - aditiivsus.

2. Elektrolüüdid segus soodustavad üksteise koaguleerivat toimet. Neid kulub vähem, kui on vajalik vastavalt aditiivsuse reeglile - sünergism.

3. Elektrolüüdid segus vähendavad üksteise koaguleerivat toimet. Neid tuleb lisada rohkem, kui on tarvis vastavalt aditiivsuse reeglile - antagonism.

Aditiivsust täheldame siis, kui elektrolüütide koaguleerivad omadused on lähedased (sisaldavad samasugust vastasiooni). Antagonism esineb sageli siis, kui elektrolüütide koaguleerivad omadused järsult erinevad. Sünergismi korral üldisi tingimusi pole täheldatud. Kuigi antagonismi põhjendamiseks on esitatud rida teooriaid, pole see küsimus lõplikult lahendatud.

Rida uurijaid (S.Oden, H.Kruyt, S.Ghosh jt.) seletavad antagonismi sellega, et kolloidosakesed samaaegselt adsorbeerivad samanimelisi ioone. Seega ζ -potentsiaal kasvab ning teist elektrolüüti kulub koagulatsioonil rohkem.

Adsorptsioonilise teooria pooldajad (H.Freundlich, H.Weiser) loevad, et antagonismi aluseks on ühe iooni omadus vähendada teise adsorbeeritavust, seega ka koaguleerivat toimet.

Mõned uurijad (L.Lepin, A.Bromberg) loevad antagonismi põhjuseks ionidevahelisi elektrostaatilisi või keemilisi mõjutusi (kompleksühendite teke).

J.Glasmani töödest järeldub, et suure laenguga osakeste korral määravad nii antagonismi kui ka sünergismi elektrostaatilised mõjutused difuusses kihis. Väiksema laenguga osakeste korral esineb ionidevaheline konkurss koha pärast adsorbses kihis.

Kui lisada kolloidlahusele koaguleerimiseks vajalik elektrolüüdi hulk (kas korruga või vähehaaval) siis selgub, et aeglasel elektrolüüdi lisamisel kulub teda rohkem. Seda nähtust nimetatakse h a r j u m i s e k s. Mõnel juhul

täheldatakse ka vastupidist nähtust - n e g a t i i v -
s e t h a r j u m i s t .

Harjumise põhjuseks (Weiseri järgi) loeti asjaolu, et aeglasel elektrolüüdi lisamisel toimub osaline koagulatsioon, kusjuures väljalangevad osakesed adsorbeerivad koaguleerivaid ioone.

On avaldatud ka arvamust (S.Ghosh, N.Dhar), et osakesed adsorbeerivad samanimelisi ioone, mis taastab osaliselt laengu.

Glasmani arvates pole samanimeliste ioonide adsorptsioon võimalik ning aeglasel lisamisel peaks esinema negatiivne harjumine, sest juba esimesed elektrolüüdi hulgad astabiliseerivad sooli. Harjumine peaks olema seotud peptisatsiooninähtustega.

Harjumist on seotud ka kolloidosakese keemilise muutusega elektrolüüdi aeglasel lisamisel (V.Krestinskaja).

Toodud andmetest võib teha järelduse, et nii elektrolüütide segu toime kui ka harjumise nähtus pole veel seni teoreetilisest seisukohast üheselt selgitatud.

4. Koagulatsiooniteooriad.

Espool toodud materjal annab melle ettekujutuse sellest, milliste nähtustega tuleb kokku puutada koagulatsiooninähtuse uurimisel. Vaatleme nüüd edasi, kuidas on püütud neid küsimusi lahendada teoreetiliselt.

A. Keemilise koagulatsiooni teooria (W.Pauli, J.Duc-laux) järgi moodustub elektrilises kaksikkihis mittedissot-

sieeruv ühend. Selline olukord võib aga realiseeruda siis, kui stabiliseerivate ionide ja lisatud ionide vahel kulgeb keemiline reaktsioon, kusjuures moodustub uus ühend hoopis uue dissotsiatsiooni-konstandi väärtusega (uue lahustuvusega).

B. Adsorptsioonilise koagulatsiooni teooria aluseks olid S.Linderi, H.Pictoni jt. tööd, kes, uurides soolide koagulatsiooni elektrolüütide toimel, leidsid, et koagulaadid suureneb koaguleerivate ionide hulk. Samuti leiti, et erinevad katioonid neelduvad ekvivalentsetes hulkades ning koagulaadis võib ühteiooni asendada teisega. H.Freundlich (1910.a.) esitas adsorptsioonilise koagulatsiooni teooria seisukohad. Selle järgi poolide koagulatsioonil koaguleerivad ionid adsorbeeruvad kolloidosakestel. Selle tulemuseks neutraliseerub osa osakese laengust (väheneb termodünaamiline potentsiaali hüpe) ja ζ -potentsiaal muutub väiksemaks kriitilisest. Ioonide adsorptsiooni sõltuvalt kontsentratsioonist võib väljendada Freundlichi adsorptsiooniisotermiga (vt. V, 12). Seega näeme, et see teooria ei arvesta üldse elektrilise kaksikkihi kokkusurumist elektrolüütide toimel. See on ka mõistetav, kui arvestada, et kaksikkihi ehitus selgitati täpsemalt mõned aastad hiljem, kui oli esitatud Freundlichi teooria.

Kuigi Freundlichi teooria oli aastaid üldtunnustatud, näitasid edasised uurimused selle ühekülgust. Kõige rohkem kahtlusi tekitas asjaolu, et adsorptsiooniisoterm erinevate ionide adsorptsioonil peab olema sama. Samuti tekitas

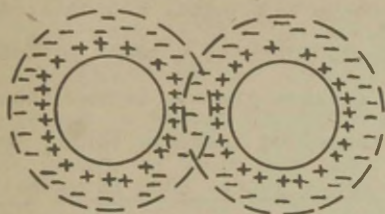
kahtlusi adsorptsiooni ekvivalentsus ja see, et pole arvestatud adsorbtses kihis toimuvaid spetsiifilisi protsesse, samanimelise iooni mõju, molekulide adsorptsiooni jne. Kõik see viis elektrostaatilise koagulatsiooni teooria tekkele.

C. Elektrostaatiline koagulatsiooni teooria väljendus täpsemalt H.Mülleri töödes (1928.a.). Põhiline erinevus adsorptsioonilisest teooriast seisneb selles, et selle teooria järgi ei toimu ζ -potentsiaali langus mitte üldise laengu vähenemise arvel, vaid kaksikkihi kokkusurumise arvel, mille tulemusena väheneb sooli stabiilsus. See teooria ei arvesta aga võimalikku ionide sissetungimist adsorbtsesse kihti (adsorptsioon või vahetusadsorptsioon). Kasutades määratud aatomite meetodit, tõestati aga seos adsorptsiooni ja koagulatsiooni vahel.

Teooria, mis püüdis ühendada adsorptsioonilist ja elektrostaatilist koagulatsiooni teooriat, andis A.Rabinovitš. Tema järgi koagulatsiooniprotsess kulgeb kahes staadiumis: 1) toimub kaksikkihi katioonide (anioonide) vahetusadsorptsioon lisatud elektrolüüdi toimel, milline protsess lõpeb mõlemate ionide ekvivalentsete hulkade korral; 2) toimub tegelik koagulatsioon, mille jaoks kehtib valentside reegel. Selles staadiumis toimub difuusse kaksikkihi kokkusurumine, ζ -potentsiaali langus ning püsivuse järsk vähenemine.

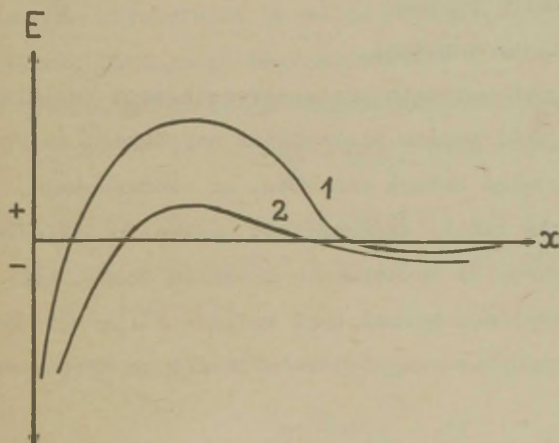
D. Koagulatsiooni füüsikaline teooria on antud B.Derjagini töödes. Vastavalt sellele on kaks lähenevat osakest kahe vastupidi suunatud jõu mõju all. Osakestele mõjub ühelt poolt molekulaarne tõmbejõud ja teiselt poolt elektro-

staatiline tõukejõud. See tõukejõud aga ilmneb siis, kui osakeste ioonised atmosfäärid osaliselt kattuvad (joonis 43).



Joonis 43. Ioonatmosfääride osaline kattumine.

tõmbejõud ning toimub osakeste ühinemine.



Joonis 44. Kolloidosakestevahelise energia sõltuvus osakestevahelisest kaugusest.

Kaksikkihi kokkuresumisel elektrolüütide toimel võivad osakesed rohkem läheneda teineteisele. Väikestel osakestevahelistel kaugustel aga hakkavad mõjuma osakestevahelised

Summaarset osakestevahelist energiat, sõltuvalt kaugusest, iseloomustavad joonisel 44 toodud kõverad, kus positiivsed väärtused näitavad tõukumist ja negatiivsed tõmbumist. Siit näeme, et ühinemi-

seks peavad osakesed ületama energeetilise barjääri. Selle barjääri suurus aga sõltub lisatud elektrolüüdi hulgast la-

huses (kõver 2 joonisel 44 näitab osakestevahelist energiat, kui elektrolüüti on lisatud suuremas koguses).

Derjagini järgi eristatakse kõigepealt neutraliseerivat koagulatsiooni, kus mingil põhjusel väheneb potentsiaali määravate ioonide hulk osakese pinnal. Laengu vähenemise tulemusena vähenevad ka tõukejõud osakeste vahel. Kriitiline potentsiaal φ ($\varphi \approx \zeta$), mille juures kaob energeetiline barjäär, on antud seosega

$$\varphi_{kr} = \sqrt{C \frac{A \alpha^2}{\epsilon}}, \quad (\text{VII,1})$$

kus A - konstant, mis iseloomustab van der Waalsi jõude,

C - konstant,

$\frac{1}{\alpha}$ - difuusse kihi paksus,

ϵ - dielektriline konstant.

Teiselt poolt eraldab Derjagin kontsentratsioonset koagulatsiooni, millisel juhul toimub elektrilise kaksikkihi kokkusurumine. Kokkusurumine toimub seetõttu, et vastasioonid, tungides adsorbsesse kihti, ekraneerivad osakese pinnalaengu. Seetõttu vähenevad ka tõuketungid osakeste vahel. Küllaldase kontsentratsiooni korral kaob energeetiline barjäär. Elektrolüüti iseloomustav koagulatsioonilävi L on arvutatav seosest

$$L = C \frac{\epsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z^6}, \quad (\text{VII,2})$$

kus C - konstant, mis sõltub elektrolüüdi asümmeetriast,

T - temperatuur,

e - elektroni laeng

z - vastasiooni valents.

5. Koagulatsiooni kineetika.

Koagulatsioon on protsess, mis ei kulge hetkeliselt, vaid teatud kiirusega. Kiirus sõltub osakeste vastastikuse mõju raadiusest ja osakeste difusiooni koefitsiendist.

Koagulatsioonil eristatakse kahte kineetilist staadiumi: aeglast ja kiiret koagulatsiooni. Aeglasel koagulatsioonil on soolil säilinud mõningane stabiilsus ning kõik osakestevahelised põrked ei vii sihile, s.o. ühinemisele. Kiirel koagulatsioonil viib iga põrge osakeste ühinemisele. Kiire koagulatsiooni teooria sfääriliste osakeste korral on välja töötatud M.Smoluhovski poolt (1916.a.).

Koagulatsiooniprotsessi võime vaadelda kulgevana analoogiliselt teist järku reaktsioonile, sest tõenäosus kahe osakese ühinemiseks on palju suurem kui kolme, nelja jne. osakese üheaegseks ühinemiseks.

Sellise protsessi kiirus on antav seosega

$$\frac{dx}{dt} = k(n_0 - x)^2, \quad (\text{VII}, 3)$$

kus n_0 - osakeste arv ajamomendil $t = 0$,

x - ajamomendiks t muutusele allunud osakeste arv,

k - konstant.

Pärast muutujate eraldamist

$$\frac{dx}{(n_0 - x)^2} = k dt$$

teostame asenduse $n_0 - x = n_t$ ja $dn_t = -dx$ $dx = -dn_t$.

Seega

$$\int_{n_t}^{n_0} - \frac{dn_t}{n_t} = \int_0^t k dt \quad (\text{VII,4})$$

ja

$$\frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_0} = kt .$$

Seega osakeste arv ajamomendil t on arvutatav seosest

$$n_t = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} . \quad (\text{VII,5})$$

Antud juhul konstant k väljendab osakeste põrkumise tõenäosust, mis viib kahe osakese ühinamisele. See suurus aga sõltub Browni liikumise intensiivsusest ja osakeste tõmbejõudude mõjuraadiusest ning ta on leitav seosest

$$k = 4\pi DR, \quad (\text{VII,6})$$

kus R - osakeste tsentrite vaheline kaugus,

D - difusioonikoefitsient.

Tähistame aja, mille möödudes osakeste arv väheneb kaks korda, T , siis võrrandist (VII,5) saame, et $n_t = \frac{n_0}{2}$, kui $kn_0 T = 1$. Seega

$$T = \frac{1}{kn_0} = \frac{1}{4\pi DRn_0} . \quad (\text{VII,7})$$

Viies selle suuruse võrrandisse (VII,5), saame

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}} . \quad (\text{VII,8})$$

Võrrand (VII,8) annab seose, mis võimaldab leida üldise osakeste arvu ajamomendil t . Üksikosakeste kahe-, kolme- jne. kaupa agregeerunud osakeste arvu lahuses saame aga leida seostest

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^2},$$

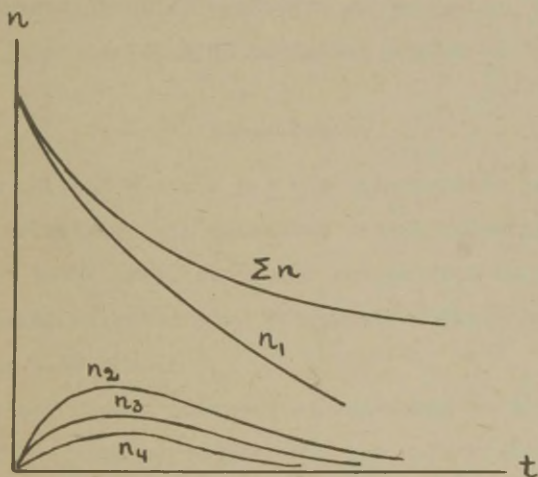
$$n_2 = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^3},$$

.....

$$n_i = \frac{n_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{i+1}}.$$

(VII,9)

Graafiliselt on kiire koagulatsiooni protsessis esinev osakeste jaotus antud joonisel 45.



Joonis 45. Osakeste arvu sõltuvus ajast kiirel koagulatsioonil.

J

Smoluhovski teooria on kehtiv ainult kiire koagulatsiooni korral. Arvatakse, et seda teooriat on võimalik rakendada ka aeglase koagulatsiooni korral, kui tuua sisse

efektiivseid pörkeid arvestav suurus k^* :

$$n_t = \frac{n_0}{1 + k^* \left(\frac{t}{T}\right)} . \quad (\text{VII,10})$$

Samuti on näidatud, et ka T pole aeglasel koagulatsioonil alati konstantne suurus. Seega aeglase koagulatsiooni kineetika vajab veel edasist uurimist.

VIII p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ERILIIGID.

Kõrvuti eespool vaadeldud disperssete süsteemidega on veel süsteeme, mida iseloomustavad mitmed iseärasused. Tuleb muidugi meeles pidada, et nende süsteemide korral eespool vaadeldud omadused suuremal või vähemal määral kehtivad. Nende süsteemide hulka kuuluvate emulsioonide, vahtude, aerosoolide ja poolkolloidide omadustel peatumegi alljärgnevalt.

1. Emulsioonid.

E m u l s i o o n i d e k s nimetatakse selliseid dispersseid süsteeme, mis koosnevad kahest teineteises mittelahustuvast vedelikust, kusjuures üks nendest on jaotatud teises väikeste tilgakestena. Tilgakeste mõõtmed on tavaliselt vahemikus 1-50 μ m.

Mõlemad faasid (dispersioonikeskkond ja dispersne faas) peavad erinema märgatavalt oma polaarsuselt. Vähepolaarset faasi, milleks on mingi orgaaniline vedelik, nimetatakse lihtsalt õliks (õ). Et polaarset faasiks on tavaliselt vesi, siis nimetatakse seda faasi veeks (v) ka laiemas mõttes.

Emulsioonide korral võivad mõlemad vedelikud olla dispersioonikeskkonnaks kui ka dispersseks faasiks. Seepärast

tuleb vahet teha kahe emulsiooni tüübi vahel, nimelt vesi õlis (v/õ) ja õli vees (õ/v). Emulsiooni valmistamisel tekkinud emulsiooni tüüpi on suhteliselt lihtne määrata kas segamismeetodil (ühinemise järgi vee või õliga), värvimismeetodil (tilkade värvuse järgi, sest lisatud värvaine lahustub ainult kas õlis või vees) või elektrijuh-tivuse meetodil (kui keskkonnaks on vesi, on juhtivus hea, vastupidisel juhul aga väike).

Emulsioone jagatakse ka dispersse faasi kontsentratsiooni järgi: lahjendatud, kontsentreeritud ja želatineeritud emulsioonid.

Lahjendatud emulsioonides on dispersse faasi sisaldus kuni 0,1 %. Neid iseloomustab suhteliselt suur dispersiooniaste (tilga diameeter $< 10^{-5}$ cm) ja küllaldane püsivus (tekivad ilma emulgatorit lisamata). Sellised emulsioonid on omadustelt, rohkem kui ülejäänud emulsioonid, sarnased lüfoobsete kolloididega.

Kontsentreeritud emulsioonides disperseeritud faasi hulk ulatub ruumalaliselt kuni 74 %-ni. Kuna selliseid emulsioone saadakse disperseerimisel, siis on tilgakeste mõõtmed suhteliselt suured ($0,1 - 1 \mu\text{m}$ ja suuremad). Sellistes süsteemides toimub kergesti sedimentatsioon. Agregatiivne püsivus on määratud emulgatori iseloomuga.

Želatineeritud emulsioonides on disperseeritud faasi kontsentratsioon suurem kui 74 %. Sellistes süsteemides on tilk deformeerunud juba po-

lüeedriks ja dispersioonikeskkond on õhukese kilena tilkade vahel. Mehhaanilistelt omadustelt sarnanevad nad tarretega (vt. IX ptk.).

Kui loksutada kahte puhast mittesegunevat vedelikku (\bar{o} , ∇), ei teki püsivat emulsiooni, sest tilgad üksteisega põrkudes ühinevad - k o a l e s t s e e r u v a d ning emulsioon laguneb kiiresti. Agregatiivse püsivuse tõstmiseks tuleb juurde lisada aineid, mis adsorbeeruvad tilkade pinnal ja takistavad nende ühinemist. Neid stabiliseerivad aineid nimetatakse e m u l g a a t o r i t e k s .

Emulsiooni püsivust määravateks peamisteks tingimusteks on:

- 1) emulgaatori juuresolek, mis alandab tunduvalt pindpinevust kahe faasi vahelisel piirpinnal, s.o. emulgeator on pindaktiivne aine;
- 2) tilga adsorptsioonikihi kattumise aste, kusjuures püsivaim emulsioon tekib siis, kui adsorptsioonikiht on küllastatud. Orgaanilised ioonid (anorgaaniliste ioonide adsorptsioon on väike) moodustavad adsorbeerudes kaksikkihi, kusjuures emulsioonidele \bar{o}/∇ toimivad elektrolüüdid samade seaduspärasuste kohaselt nagu hüdrofoobsstele kolloididele;
- 3) adsorptsioonikihi mehhaanilised omadused, sest emulgaatori küllaldase kontsentratsiooni korral tekib tilga pinnal struktureeritud geelitaoline kile.

Emulgaatori omadused määravad ühtlasi tekkiva emulsiooni tüübi. Emulgeerimisel ilmnevad seaduspärasused võib kokku võtta järgmiseks reegliks:

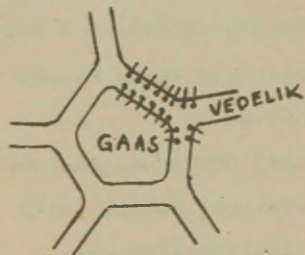
emulgeerimisel kujuneb dispersioonikeskkonnaks see vedelik, millel on emulgaatoriga suurem sugulus.

Seega tekib õlis lahustuva (hüdrofoobse) emulgaatori korral emulsioon v/\bar{o} , kuma vees lahustuva (hüdrofiilse) emulgaatori korral \bar{o}/v .

Lisades emulsioonile \bar{o}/v vastupidise toimega emulgaatorit, võib viimane muutuda emulsiooniks v/\bar{o} . Protsessi, mille tagajärjel võetud emulsioonis dispersioonikeskkond muutub dispersseks faasiks ning dispersne faas dispersioonikeskkonnaks, nimetatakse emulsiooni f a a s i d e p ö ö r - d u v u s e k s .

2. Vahud.

V a h u d kujutavad endast dispersseid süsteeme, kus dispersioonikeskkonnaks on vedelik ja dispersseks faasiks gaas (süsteem g/v). Vahtude iseärasuseks on see, et dispersse faasi (g) ruumala on palju suurem kui dispersioonikeskkonna (v) ruumala. Vedelik kui dispersioonikeskkond asetseb õhukeste kiledena gaasimullide vahel (joonis 46). Faa-



Joonis 46. Vahu struktuur.

sidevaheline piirpind on seega väga suur ning süsteemid ebapüsivad. Selleks et tõsta süsteemi püsivust, on analoogiliselt emulsioonidele vajalik kolmas komponent - stabilisaator.

Vahu püsivus on proportsionaalne tema " e l u e a g a ".

Selle all mõistetakse aega, mille vältel püsib vahumullike. Kuna vahumullikesel on kõik vahu omadused, siis võime teda nimetada e l e m e n t a a r s e k s v a h u k s.

Kuna vedeliku kile pindpinevuse tõttu kergesti puruneb, siis peab lisatav stabilisaator - v a h u m o o d u s t a j a kõigepealt alandama vedeliku pindpinevust piirpinnal vedelik-gaas. Teiselt poolt peab vahumoodustaja, adsorbeerudes vedeliku ja gaasi vahelisel piirpinnal, suurendama kile struktuur-mehhaanilisi omadusi.

Nagu näeme jooniselt 46, moodustuvad kohtades, kus ühinevad mullikestevahelised kiled, nõgusad pinnad. See kutsub esile voolamise kilede keskelt äärtele, mille tulemuseks kile keskkohas pindaktiivse aine kontsentratsioon langeb ja liitekohtades suureneb. Selle tõttu tekib aga pindkontsentratsiooni gradient, mis on suunatud kile keskele. Tekivastupidi suunatud voolamine takistab kile õhenemist.

Seega näeme, et vahtude püsivust põhjustavad mitmed faktorid. Enamik uurijaid on tulnud seejuures järeldusele, et erinevate vahumoodustajate korral võivad osutuda määravaks erinevad faktorid.

3. Aerosoolid.

Dispersseid süsteeme, kus dispersioonikeskkonnaks on gaasiline aine, nimetatakse a e r o s o o l i d e k s. Sõltuvalt dispersse faasi agregaatolekust jagatakse aerosoolid kahte rühma:

- 1) u d u d (aeroemulsioonid) - dispersseks faasiks

on vedelik. Osakeste mõõtmad on tavaliselt 10^{-5} - 10^{-3} cm;

2) suitsud, tolmud (aerosuspensioonid)
- dispersseks faasiks on tahke aine. Suitsud on seejuures kondensatsioonil, kuid tolmud disperseerimisel tekkinud aerosoolid. Osakeste mõõtmad suitsudes on 10^{-7} - 10^{-3} cm, tolmudes $\sim 10^{-3}$ cm.

Aerosoole võib saada nii disperseerimis- kui ka kondensatsioonimeetoditel.

Disperseerimismeetodid põhinevad otsesele aine mehhaanilisele peenendamisele ja saadavad süsteemid on küllalt jämedisperssed ning reeglina polüdisperssed. Kondensatsioonil tekivad küllaltki kõrge dispersiooniastmega süsteemid, mis on osakeste mõõtmelt, võrreldes disperseerimisel saadavate süsteemidega, ühtlasemad.

Aerosoolides ei teki osakese ümber elektrilist kaksikihti. Sellele vaatamata võivad osakesed teatud tingimustes olla laenguga, kuigi laeng reeglina pole suur. Laeng osakestel võib tekkida gaasi ionide adsorptsiooni, dispersse faasi dipoolsete molekulide orientatsiooni või osakeste vahelise pörkumise tulemusena. Osakeste laengu suurus ja märk on juhuslikku laadi, sõltudes põhjustest, mille tagajärjel ta tekib.

Väiksemate osakeste korral omavad aerosoolid mõningat kineetilist püsivust, kuid suuremate osakeste korral on see üsna väike. Põhjus on selles, et dispersioonikeskkond on väikese viskoossuse ja tihedusega. Samuti on tiheduste erinevus dispersse faasi osakeste ja dispersioonikeskkonna vahel suur.

Kuna osakeste laeng aerosoolis on väike ja juhuslikku laadi ning puudub adsorptsioonikiht, siis on agregatiivne püsivus väike. Koagulatsioon aerosoolides toimub seetõttu üsna kiiresti.

4. Poolkolloidid.

Mõningad disperssed süsteemid võivad sõltuvalt kontsentratsioonist ja temperatuurist esineda nii molekulaarse lahuseks kui ka kolloidses olekus või siis esinevad üheaegselt mõlemad olekud. Selliseid süsteeme nimetatakse poolkolloidideks ja nendes toimub seega üleminek

tõeline lahus \rightleftharpoons kolloidlahus

pöörduvalt. Seetõttu esineb sellistes süsteemides osakesi alates disperseeritud aine molekulidest ja lõpetades mit-sellidega, s.t. süsteem on polüdispersne. Selle tulemusena on nendel süsteemidel omadusi, mis iseloomustavad nii tõelisi kui ka kolloidlahuseid. Sõltuvalt temperatuurist ja kontsentratsioonist saavutavad ülekaalu ühed või teised omadused.

Molekulaarse lahuse kolloidse fraktsiooni vahel ei toimu üksnes agregatsioon- ja deagregatsiooniprotsessid, vaid kõrvuti nendega võivad kulgeda ka mitmesugused adsorptsiooni- ja solvatatsiooniprotsessid, mis stabiliseerivad kolloidset faasi. On võimalikud ka hüdrofüülilised ja elektrofüülilised protsessid osakeste ja lahusti molekulide vahel, mis on tingitud sellest, et enamik poolkolloid-

ses olekus aineid on elektrolüüdid. Seetõttu on lahuses nii tavalisi kui ka assotsieerunud ioone. Sõltuvalt sellest, kas assotsiaadid on katioonse või anioonse iseloomuga, jagatakse poolkolloidid k a t i o o n a k t i i v s e t e k s (näit. mõned alkaloidid) või a n i o o n a k t i i v s e t e k s (näit. seebid).

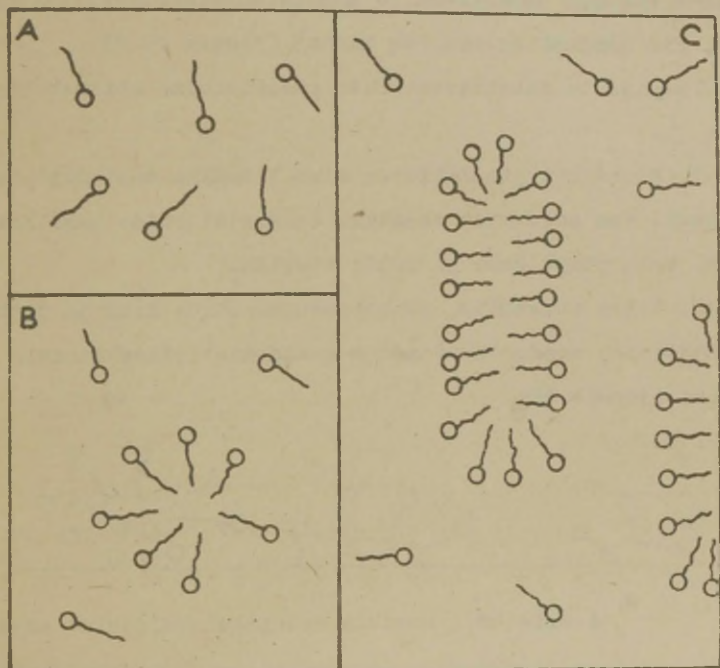
Praktilisest seisukohast on poolkolloididest kõige tähtsamad seebid ja pesemisvahendid.

Tavaliselt mõistetakse s e e p i d e n a ühealuse-
liste rasvhapete sooli metallidega. Tehnilisest seisukohast on tähtsad aga ainult vees lahustuvad naatrium- ja kaalium-
seebid. Seepe iseloomustab nende p e s e m i s v õ i m e ,
mis ilmneb siis, kui süsiniku aatomite arv rasvhappe radi-
kaalis on 11-22.

Pesemisvahenditeks on kõigepealt suuremolekuliliste sulfoonhapete soolad - alküülsulfonaadid - $C_nH_{2n+1}SO_3Me$ ja alküülarüülsulfonaadid - $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Me$, kus Me = Na, K, NH_4 . Kuna sulfoonhapped on tugevad happed, siis lahustuvad vees küllalt hästi ka nende soolad mitmevalentsete katioonidega ja happed ise. See võimaldab neid kasutada karedas vees ja ka happelistes keskkondades.

Lahustes võivad seebid (pesemisvahendid) esineda dis-
sotsieerumata molekulide (RCO_2Me), ionide (RCO_2^- , Me^+),
hüdrolüüsi produktide ($RCOOH$, $MeOH$) ja agregaatide
($xRCO_2Me \cdot yRCOOH \cdot zRCO_2^- \cdot zMe^+$) kujul. Molekulide, ionide ja
hüdrolüüsiproduktide hulk lahuses sõltub lahuse kontsent-
ratsioonist, temperatuurist ja lahuses oleva aine iseloo-

must. Agregaatide teke algab mingil kindlal kontsentratsiooni, mida nimetatakse mitselli tekke kriitiliseks kontsentratsiooniks. Sellest kontsentratsioonist alates tekib uus kelloidne faas. Mitselli teket võib selgitada järgnevalt. Lahjendatud lahuses esinevad ainult pindaktiivsed molekulid (joonis 47 A). Kont-



Joonis 47. Mitselli tekke skeem.

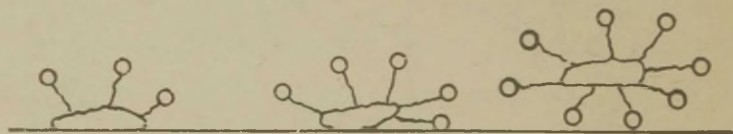
sentratsiooni tõustes lahuse pind küllastub pindaktiivsete molekulidega. Vee molekulid ja pikad süsivesinikradikaalid erinevad teineteisest märgatavalt oma polaarsuselt. Seetõ-

tu aine olek lahuses molekulidena on takistatud, sest vastasel juhul peavad H_2O molekulid üksteisest eralduma. Selleks kuluva töö arvel kasvab aga vaba energia. Seepärast pinna küllastumisel ülejääv aine eraldub sfääriliste mitsellidena (joonis 47 B), mille keskmine mitsellaarne kaal on tavaliselt $1,2-2,2 \cdot 10^4$. Kontsentratsioonitõustes mitsellide mõõtmed suurenevad ja moodustub plaadikujuline mitsell, mis koosneb molekulide kihist (joonis 47 C).

Seepide ja pesemisvahendite pesemistoime seisneb järgnevas.

1. Seebi kui pindaktiivse aine lisamine vähendab pindpinevust. See soodustab vedeliku tungimist riide kapillaaridesse, kuhu puhas vesi ei suuda tungida.

2. Seebi molekulid, adsorbeerudes riide kiul ja mustuse osakestel, soodustavad nende eraldumist riide kiudude pinnalt (joonis 48).



Joonis 48. Mustuse osakeste eraldumise skeem.

3. Mustuse osakesed jäävad tekkiva mitselli sisemusse. Seega pole võimalik nende kleepumine riidele mõnes teises kohas.

4. Tekkiv vaht soodustab mustuse floteerumist.

5. Rasvad ja õlid lahustuvad samuti mitsellis ning eemalduvad riidelt.

Peale seepide ja pesemisvahendite on poolkolloidide
omadustega veel rida parkaineid ja värvaineid.

IX p e e t ü k k .

KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSED.

1. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste üldine iseloomustus.

Kõrgmolekulaarsete ühendite lahused, edaspidi tähistame neid kmü lahused, on oma molekulaar-kineetiliste omaduste poolest (väike osmootne rõhk ja difusiooni kiirus, osakesed ei läbi dialüüsil poolläbilaskvaid membraane jne.) väga sarnased eespool vaadeldud kolloidlahustele. Sarnasus on tingitud sellest, et osakeste mõõtmed, mis määravad molekulaarkineetilised omadused, on sama suurusjärku kui kolloidlahustes.

Teiselt poolt erinevad kmü lahused printsiipsiaalselt kolloidlahustest. Osake kolloidlahuses kujutab enesest mit-selli, s.o. molekulide agregaati, osake kmü lahustes on aga hiigelmõõtmega molekul - makromolekul. Sellest lähtu-des tuleb kolloidlahuseid vaadelda kui heterogeenseid ter-modünaamiliselt ebapüsivaid dispersseid süsteeme, millele püsivuse tõstmiseks tuleb lisada stabilisaatorit. Samal ajal on kmü lahused homogeensed, termodünaamiliselt pöörduvad ning püsivad ilma stabilisaatorita.

Kmü-teks nimetatakse aineid, mis kocsnevad molekulidest (makromolekulidest), mille molekulkmaal pole väiksem $1-1,5 \cdot 10^4$. Looduslike kmü-te molekulkmaal võib ulatuda ku-

ni mitme miljonini. Makromolekuli iseloomustab peale kül-
lalt suure molekulkaalu veel tema painduvus, mis on seda
suurem, mida suurem on molekul (mida suurem on molekul-
kaal). Mõned uurijad loevadki makromolekuli olemasolu tun-
nuseks painduvuse ilmumist.

Kmü-d on oma molekuli suurte mõõtmete tõttu mittelen-
duvad ning nad ei destilleeru. Temperatuuri tõustes paljud
kmü-d pehmenevad aegamööda, omamata kindlat sulamistempe-
ratuuri; seevastu lagunemistemperatuur on madalam kui kee-
mistemperatuur. Seega kmü-d võivad olla ainult kondensee-
ritud olekus.

Kmü omadused ei sõltu üksnes molekulkaalust, vaid ka
molekuli kujust. Kmü-d, mille molekulid on isodiametri-
lised (hemoglobiin, glükogeen jt.) on tavaliselt pulbrilised
ained, mis lahustumisel peaaegu ei pundu. Nende ainete
lahused on väikese viskoossusega ka suhteliselt suurte
kontsentratsioonide korral. Kmü-d, mille molekulid on aga
tugevalt asümmeetrilised (želatiin, tselluloos, kautšuk
jt.), punduvad lahustumisel märgatavalt ning annavad suu-
re viskoossusega lahuseid.

Kmü-d jagatakse looduslikeks ja sünteetilis-
teks. Looduslike kmü-te nimetused ei
väljenda nende ainete ehitust ega omadusi. Sünteetilisi
ühendeid nimetatakse tavaliselt lähteühendi (monomeeri)
nimetuse järgi, lisades sellele eesliite "polü".

Looduslike kmü-te hulka, mis on tähtsad nii bioloogil-
lisest kui tehnilisest seisukohast, kuuluvad valgud, po-
lüsahhariidid (tärklis, tselluloos) ja looduslik kautšuk.

Kaasaegses tehnikas aga omandavad järjest suuremat tähtsust sünteetilised kmü-d (sünteetilised kautšukid, polüsiloksaanid, polüetüleen, polüstürool, fenoolformaldehüüdvaigud jne. jne.).

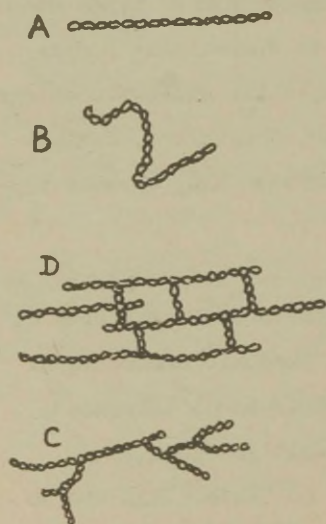
Kmü-te saamine põhineb kas polümerisatsioonil- või polükondensatsioonireaktsioonidele.

2. Makromolekulide ehitusest.

Kmü-te omadused sõltuvad peale molekuli mõõtmete ka molekuli kujust. Makromolekuli struktuuri määravad molekuli koostisesse kuuluvate aatomite iseloom, nende ruumiline asetus ja sideme iseloom aatomite vahel.

Oma kujult võivad makromolekulid (ahelad) olla niidiku-
julised (väljavenitatatud või paindunud), hargnevad või ruumi-

lised. Viimased saadakse niidiku-
kujuliste ahelate vahele tekki-
vate keemiliste sidemete arvel.
Polümeeride ahelate tüübid on
esitatud joonisel 49.



Joonis 49. Ahelate tüübid kmü-tes:

- A - niidikujuline väljavenitatatud;
- B - niidikujulised paindunud;
- C - hargnevad;
- D - ruumilised.

Paindunud ahelad annavad polümeerile tähtsa omaduse - elastsuse. Need ahelad lähevad pärast venitava jõu mõju lakkamist iseseisvalt tagasi endisesse olekusse. Üheks olulisemaks teguriks on seejuures ahelate painduvus, mis sõltub ahelat moodustavate aatomite iseloomust ja nende jaotusest piki ahelat, molekulivaheliste jõudude iseloomust ja temperatuurist.

Lahustes võivad esineda nii makromolekulid kui ka aggregaadid mitmest makromolekulist - mitsellid. Mõnel juhul on molekulid omapärasel tasakaalus mitsellidega.

3. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste püsivusest.

Kmü lahuseid võime vaadelda molekulaarsete lahustena, seetõttu võib nende püsivust samuti võrrelda tõeliste lahuste püsivusega.

Kmü lahuste suur püsivus on tingitud kahest faktorist: elektrilisest kaksikkihist (laengust) ja solvaatkattest. Viimane nendest osutub sageli määravaks.

Samuti kui tõelised lahused, on ka kmü lahused termodünaamiliselt püsivad. See on üks põhilisi erinevusi varem vaadeldud lüüfoobsetest kolloidsüsteemidest. Lahustumine peab kulgema seega isevoolulise protsessina, mille korral termodünaamilise potentsiaali muutus

$$Z = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (\text{IX}, 1)$$

Seega on isevooluline lahustumine võimalik juhul, kui

$\Delta H < 0$ ja $\Delta S > 0$, või juhul, kui $\Delta H \geq 0$, siis peab $\Delta S > 0$ ja $T\Delta S > \Delta H$.

Kuna küü lahustumisel molekulivaheliste sidemete lõhkumiseks kuluv energia on väiksem kui solvatatsioonil eralduv energia, siis on lahustumissoojus positiivne $Q_1 > 0$ ja seega entalpia muutus lahustumisel $\Delta H < 0$. Kui meil on tegemist polaarsete gruppe sisaldavate polümeeridega, siis on solvatatsioon peamiseks faktoriks, mis määrab entalpia muutuse. Mittepolaarsete polümeeride lahustes on aga solvatatsioon väike, seega $\Delta H \sim 0$ või isegi $\Delta H > 0$. Järelikult sellistes süsteemides määrab lahustumise protsessi entroopia muutust sisaldav liige võrrandis (IX,1).

Entroopia muutus segamisel

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \quad (\text{IX},2)$$

kus n_1, n_2 - lahusti ja lahustuva aine moolide arvud,

N_1, N_2 - lahusti ja lahustuva aine moolosad,

millest partsiaalsed entroopia muutused

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \frac{\partial \Delta S}{\partial n_1} = -R \ln N_1, \\ \Delta S_2 &= \frac{\partial \Delta S}{\partial n_2} = -R \ln N_2. \end{aligned} \quad (\text{IX},3)$$

Siit näeme, et molekulkaalu kasvades molekulide arv 1 g süstemi kohta väheneb, seega peab liige $T\Delta S$ molekulkaalu kasvades vähenema ja määravaks peaks olema ΔH . See oleks õige ainult jääkade ahelate korral. Makromolekulide iseloomulikuks omaduseks oli aga paindumus. Mittelahustunud küü-s on vastastikuse mõjutuse tõttu molekulil võimalike asendite arv väiksem kui lahuses. Selle tõttu suureneb la-

hustumisel termodünaamiline tõenäosus W . Seega

$$\Delta S = S_1 - S_2 = K \ln W_1 - K \ln W_2,$$

(IX,4)

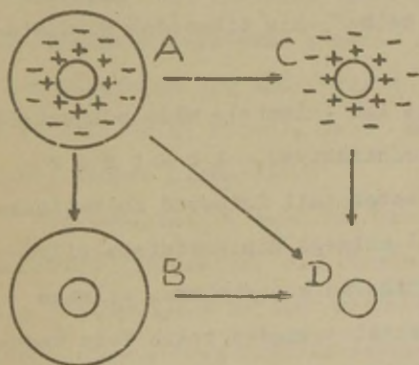
$$\Delta S = K \ln \frac{W_1}{W_2}.$$

Kuna $W_1 > W_2$, siis $\Delta S > 0$.

Sellest järeldub, et juhul kui $\Delta H > 0$, kulgeb lahustumise protsess isevooluliselt, kui on täidetud tingimus $T\Delta S > \Delta H$.

Teiselt poolt võib välistingimuste muutmine kmü lahustes põhjustada ka piiratud lahustuvust või mittelahustuvust. See viib aga lahuse püsivuse vähenemisele. Peamisteks püsivast vähendavateks teguriteks on lahuse koostise ja temperatuuri muutused.

Kmü lahuste koaguleerimiseks on tarvis neutraliseerida osakesse laeng ja lõhkuda solvaatkate. Skemaatiliselt on seda protsessi kujutatud joonisel 50. Osakene on lahuses ümbritsetud



Joonis 50. Kmü lahuste koaguleerimise skeem.

loodud loense kaksikkihi-
ga ja solvaatkattega
(A). Kui lisame väike-
ses koguses elektro-
lüüti, neutraliseerub
laeng, kuid osakene
säilitab seejuures
oma solvaatkatte (B).
Viimase desolvatisee-
rimisel koaguleerub
laengu ja solvaatkatte
kaotanud osake (D).

Kui osakene ainult desolvatiseerida (C), siis omandab ta teravalt piiritletud piirpinna (sarnaneb lüfoobsele kolloidosakesele) ja tema püsivus on määratud elektrilise kaksikkihiga. Nüüd piisab väikesest elektrolüüdi kogusest, et koagulatsiooni esile kutsuda.

Koagulatsiooni võib esile kutsuda ka suure koguse elektrolüüdi lisamisega, kusjuures neutraliseerub laeng ja hävineb solvaatümbris (üleminek $A \rightarrow D$). Seda protsessi nimetatakse **s o o l u t a m i s e k s**. Soolutamisel etendab olulist osa ioonide võime solvatiseeruda ning adsorbeeruda osakestel. Valentside reegel pole siin rakendatav.

Elektrolüütide soolutatav toime sõltub peamiselt aniooni iseloomust ning vastavalt sellele asetatakse anioonid nn. **l ü o t r o o p s e s s e** ritta, näit. sulfaat > tsitraat > atsetaat > kloriid > nitraat > tiotsüanaat.

Soolutamisel tekivad aine osakeste vabanemisel solvaatkattest esialgu tahke aine helbed, mis tihenedes moodustavad lõpuks sademe.

Elektrolüütide lisamine kmü lahustele võib põhjustada ka teise nähtava koagulatsiooninähtuse - **k o a t s e r - v a t s i o o n i**. Koatservatsioonis ühinevad solvatiseerunud osakesed esialgu palja silmaga nähtamatuteks tilgakesteks, mis järk-järgult ühinevad suuremateks, silmaga nähtavateks tilkadeks. Protsessi arenedes tekib kaks vedelikukihti. Ühe kihi moodustab kmü suure kontsentratsiooniga lahus - **k o a t s e r v a a t**, teises kihis on sama aine lahjendatud lahus.

Mõnele kmü-tele (näit. valkudele) on omane püsivuse vähenemine, mida nimetatakse denatureerumiseks. Selle all mõistetakse kmü omaduste pöördumatut muutust mitmesugustel põhjustel (kuumutamine, kiirgusenergia jne.). Denatureerumisele kaasneb lahustuvuse vähenemine.

Kmü suurt püsivust kasutatakse lüfofoobsete soolide stabiliseerimisel. See väljendub selles, et lisatuna lüfofoobsele soolile tõstavad nad märgatavalt soolide agregatiivset püsivust. Sellist kmü lahuste omadust nimetatakse kaitsetoimeks ning vastavad kmü-d on kaitsekolloidid. Kaitsetoime sõltub lahustunud polümeeri ja kaitstava lüfofoobse sooli iseloomust. Selle iseloomustamiseks kasutatakse kullaarvu. Selle all mõistetakse kmü minimaalset hulka milligrammides, mis on küllaldane 10 ml punase kullasooli (valmistatud Zeigmondy meetodil) kaitsmiseks 1 ml 10%-lise NaCl lahuse lisamisega. Iseloomustamiseks kasutatakse samuti rauaarvu, mille all mõistetakse kmü minimaalset hulka milligrammides, mis on vajalik 10 ml $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sooli kaitsmiseks 1 ml 0,005 N Na_2SO_4 lahuse lisamisega.

Kaitsetoime on tingitud kmü molekulide adsorptsioonist lüfofoobse kolloidosakese pinnale. Kaitsetoime on spetsiifilise iseloomuga ja sõltub kaitstava ja kaitstava kolloidi ainest, nende dispergeerimisastmest, soolis leiduvatest lisanditest ja keskkonna pH-st. Samuti tuleb arvestada, et kmü liiga väikese hulga lisamine ei vähenda sooli tundlikkust elektrolüütide suhtes, vaid vastupidi koguni alandab

koagulatsiooniläve. Nähtust nimetatakse *s e n a i b i l i -*
s a t s i o o n i k s ja on tingitud sellest, et kmü-t ei
jätku osakeste kaitsmiseks, kuid teda on küllaldaselt sel-
leks, et kolloidosakeselt võtta ära (adsorptsiooniliselt)
osa seda stabiliseerivaid ioone.

4. Kmü molekulaalu määramisest.

Kmü omadused (elastsus, võime punduda, lahustuvus jne.)
sõltuvad molekulaalust. Seepärast on selle määramine kmü-te
korral üks tähtsamaid küsimusi.

Kõik meetodid kmü molekulaalu määramiseks võib jagada
nelja gruppi.

1. *K e e m i l i s e d m e e t o d i d*. Kui makromo-
lekulis on teadaolev arv reaktsioonivõimelisi gruppe, siis
nende kvantitatiivne määramine võimaldab välja arvutada mo-
lekulaalu.

2. *T e r m o d ü n a a m i l i s e d m e e t o d i d*
põhinevad lahjendatud lahuseid iseloomustavatel termodünaa-
milistel omadustel ning nad taanduvad lahustunud aine mool-
osa määramisele lahuses (osmomeetriline, krüoskoopiline,
ebullioskoopiline meetod).

3. *M o l e k u l a a r - k i n e e t i l i s e d*
m e e t o d i d põhinevad makromolekuli liikumisel lahuses
(difusioon, ultratsentrifuugimine, lahuste viskoossus).

4. *O p t i l i s e d m e e t o d i d* põhinevad lahu-
se optilise ebaühtluse mõõtmisel, mis tekib kmü lahuses
kontsentratsiooni fluktuatsioonide tulemusena.

Kuna \bar{M}_w -te korral on alati tegemist polümeerhomoloogide seguga, s.t. molekulid omavad erinevat molekulkaalu, siis võime rääkida ainult keskmisest molekulkaalust. Pealegi sõltub keskmine sellest, millist meetodit kasutada molekulkaalu määramisel. Kasutatakse arvkeskmi ja kaalkeskmi molekulkaalu.

Arvkeskmist molekulkaalu saab leida seosest

$$\bar{M}_a = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}, \quad (\text{IX},5)$$

kus n_i on molekulide arv molekulkaaluga M_i . Selle tulemuse annavad määramismeetodid, mis võimaldavad määrata molekulide arvu uuritavas lahuses (näit. osmomeetriline, krüoskoopiline ja ebullioskoopiline meetod).

Kaalkeskmist molekulkaalu saab leida seosest

$$\bar{M}_k = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}, \quad (\text{IX},6)$$

kus m_i on fraktsiooni kaal, mis omab molekulkaalu M_i .

Selle tulemuse annavad meetodid, mis võimaldavad määrata molekuli keskmisi mõõtmeid lahuses (näit. difusioon, sedimentatsioon ultratsentrifugis, valguse hajumine).

5. Struktuuri teke disperssetes süsteemides. Tarded.

Disperssetes süsteemides, eriti \bar{M}_w lahustes võivad kulgeda protsessid, mille tagajärjel süsteem kaotab voolavuse. Süsteemis tekib sisemine struktuur, mille põhjuseks

on kõigepealt asümmeetriliste osakeste olemasolu lahuses. Nimetatud osakeste korral oletatakse, et solvaatkiht pole kogu pinna ulatuses ühtlane ja kohad, kus solvaatkiht on nõrgem, on koagulatsioonile suhtes aktiivsemad. Arvatakse, et nendes kohtades on ka kaksikkihi difuusne osa vähenenud, s.t. ζ -potentsiaal on väiksem. Solvaatkiht võib nendes kohtades katkeda ja osakesed ühinevad omavahel. Tulemuseks tekib ruumiline võre, mille sisemuses on immobiliseeritud olekus osa (või suurem osa) dispersioonikeskkonda. Süsteemi mehhaanilised omadused hakkavad lähenema tahke aine omadustele.

Struktuuri iseloomu ja omadusi määravad süsteemis mõjuvad molekulaarsed jõud, struktuurielementide - mitsellide, makromolekulide, mikrokristallide - ehituse omapära, dispersioonikeskkonna molekulide ja struktuurielementide soojuslik liikumine ning dispersioonikeskkonna ja struktuurielementide vaheline seos. Nende asjaoludega on määratud ka struktuuri mehhaanilised omadused ja deformatsioonilised protsessid välise mõju korral.

Disperse süsteemi viskoossus peab olema suurem dispersioonikeskkonna viskoossusest ning kasvama disperse faasi kontsentratsiooni kasvuga. Nimelt rikuvad osakesed voolujooni ühtlases keskkonnas, mille tõttu täiendav hulk kineetilist energiat muutub soojuseks. Disperse süsteemi viskoossust seob kontsentratsiooniga Einsteini võrrand

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha \varphi), \quad (\text{IX}, 7)$$

kus η_0 , η - lahusti ja lahuse viskoossused,

α - koefitsient, mis sõltub osakeste kujust,

φ - dispersse faasi ruumalaline osa, s.o. tema ruumala (väljendatuna millimeetrites) ühes milliliitris lahuses.

Selle võrrandi kohaselt kasvab viskoossus lineaarselt kontsentratsioonile kasvades. Võrrand on kehtiv eeldustel, et dispersse faasi osakeste vahel ei mõju jõude, dispersse faasi osakesed erinevad oma mõõtmetelt märgatavalt dispersioonikeskkonna molekulidest, dispersse faasi osakesed on mitte-deformeeritavad ja voolamise kiirus on väike. Viskoossuse määramisel kasutatakse sageli kapillaarset meetodit, mis põhineb J.Poiseuille' võrrandil

$$v = \frac{\pi r^4 \rho t}{8\eta l}, \quad (\text{IX},8)$$

kus v - kapillaarist väljavoolanud vedeliku ruumala,

η - vedeliku viskoossus,

ρ - vedelikule avaldatud rõhk,

t - väljavoolamise aeg,

r - kapillaari raadius,

l - kapillaari pikkus.

Nagu näeme, on läbi kapillaari voolanud vedeliku hulk püsiva ruumala korral võrdeline rõhuga

$$\rho t = \frac{\eta}{k} = \text{const} . \quad (\text{IX},9)$$

Rea disperssete süsteemide (eriti kümne lahuste) korral pole aga seos (IX,9) kehtiv, vaid rõhu suurenedes korrutus ρt väheneb, s.t. rõhu suurenedes väheneb viskoossus. Sellist kõrvalekaldumist nimetatakse anomaalseks (struk-

tuurseks) viskoossuseks. Selliste süsteemide korral pole ka sõltuvus $\eta = f(c)$ lineaarne, vaid kontsentratsiooni kasvades suureneb viskoossus palju kiiremini, kui see tuleneb Einsteini võrrandist.

Sellist viskoossuse anomaaliat põhjustab lahuses tekkinud seesmine struktuur, mis on küllalt liikuv ja kergesti katkev, ning seda võime lugeda struktuuri tekkimise esimeseks astmeks. Sel juhul süsteem ei kaota küll veel voolavust, kuid struktuur ilmutab juba mõningaid tahke keha omadusi.

Struktureerumise protsess võib aga kulgeda ka nii, et kõik osakesed, mis moodustavad dispersse faasi, on omavahel kas tugevamini või nõrgemini seotud. Dispersioonikeskkond on sel juhul suletud osakestevahelisse ruumi. Sellised süsteemid on juba kaotanud vedeliku põhiomaduse - voolavuse ning neid nimetatakse tarreteks ehk geelideks. Tarde tekkimise kulgu mõjustavad lahuse temperatuur, lahuse kontsentratsioon, elektrolüütide ja pindaktiivsete ainete lisandid lahuses.

Tardumise protsessi võib ette kujutada järgmiselt. Üksikud osakesed (anisodiametrilised, sest isodiametriliste osakeste korral tarret ei teki) pörkuvad molekulaar-kineetilise liikumise tagajärjel ja ühinevad lüfofoobsemate osade kaudu. Tekib kohev ruumiline võrk, mis haarab enesesse dispersioonikeskkonna.

Tarretega ei tule aga ära segada pastasid, mis kujutavad endast suspensioone, kuid on kaotanud voolavuse dispersse faasi kõrge kontsentratsiooni tõttu.

Osakeste ühinemine võib olla suhteliselt ebapüsiv, nii et välise mehhaanilise toime mõjul struktuur laguneb. Pärast välise mehhaanilise mõju lakkamist struktuur aga taastub. Sellist nähtust nimetatakse t i k s o t r o o p i - a k s ja aega, mille vältel süsteem uuesti tardub, nimetatakse t i k s o t r o o p s e t a r d u m i s e a j a k s .

Mõnede tarrete korral aga soodustab väline mehhaaniline mõju tarde struktuuri tugevnemist. Seda nähtust nimetatakse r e o p e k s i k s .

Tardumine, mis toimub isevooluliselt, pole aga struktureerumisel toimuvate koagulatsiooniliste protsesside lõppstaadiumiks. Osakeste lähenemine üksteisele jätkub ka pärast tardumist. Osakeste vahele suletud dispersioonikeskkond surutakse sealt välja ning süsteem jaguneb kaheks faasiks. Seda nähtust nimetatakse s ü n e r e e s i k s . Sünerees toimub kas isevooluliselt või siis elektrolüütide ja lahustuvust vahendavate ainete toimele.

6. Pundumine.

P u n d u m i s e k s nimetatakse vedeliku imamist kmü poolt, millele kaasneb viimase ruumala ja kaalu suurenemine.

Kmü-s on molekulid tavaliselt omavahel "sassis" ja üksikud ahelad ei asetse tihedalt üksteise vastu, mistõttu nende vahele jääb vaba ruumi. Kui asetada kmü mingisse lahustisse, tungivad lahusti molekulid ahelatevahelisse ruumi. Tungides ahelate vahele suurendavad nad ühtlasi ahelatevahelist kau-

guat ja tekkiv ruum täitub aete vedeliku molekulidega. Väikesed vedeliku molekulid tungivad kiiresti makromolekulide vahele, viimased aga ei jõua selle aja vältel difundeeruda vedelikku. Tulemusena aine pundub.

Eraldatakse piiratud ja piiramatut pundumist. Piiratud pundumisel protsessi lõpul on aine üle läinud tarde seisundisse, kuna piiramatul pundumisel lõpptulemusena aine lahustub.

Pundumise iseloomustamiseks kasutatakse pundumisisastet, mille all mõistetakse vedeliku hulka grammides, mis neeldub antud pundumise astmel, antud temperatuuril ühes grammis polümeeris

$$w = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_1}, \quad (\text{IX}, 10)$$

kus ε_1 - polümeeri kaal enne pundumist,

ε_2 - polümeeri kaal pärast pundumist.

Pundumisastet võib leida samuti ruumala juurdekasvu järgi. Seejuures tuleb arvestada, et pundumisele (vähemalt esimesel staadiumil) kaasneb peaaegu alati kontraktioon, s.t. pundunud polümeeri ruumala v_2 on alati väiksem kui polümeeri ruumala v_1 ja neeldunud vedeliku ruumala v_0 summa

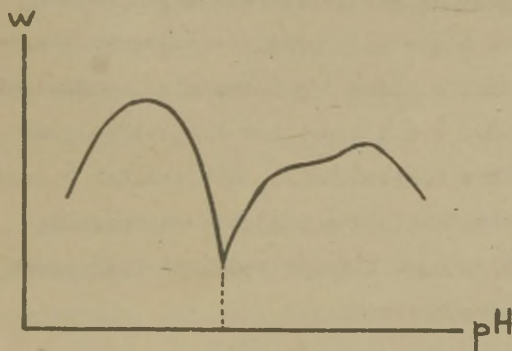
$$v_2 < v_1 + v_0. \quad (\text{IX}, 11)$$

Pundumine on valiva iseloomuga, s.t. polümeer pundub teatud vedelikes. Seega sõltub pundumine nii punduva aine kui ka vedeliku keemilisest iseloomust.

Mingi polümeeri pundumine kindlas lahustis sõltub tem-

peratuurist, välisest rõhust, keskkonna pH-st, elektrolüütide ja teiste ainete lisanditest ning peenenduse astmest.

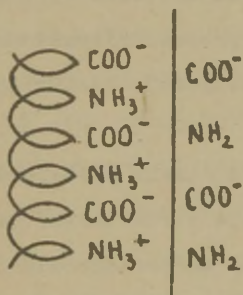
Keskkonna pH mõju on hästi uuritud valkude korral, kus ta on ka kõige märgatavam. Minimaalne pundumine vastab val-



Joonis 51. Pundumisastme sõltuvus pH-st.

gu isoelektrilisele täpile (joonis 51). Isoelektrilises täpis (vt. VI ptk.) või pH-väärtustel, mis on selle lähedased, on valgu molekulis isenimiselt laetud grupid $-NH_3^+$ ja $-COO^-$.

Vastastikku tõmbudes põhjustavad need spiraalse valgu molekuli kokkutõmbumise (joonis 52). Keskkonna pH väärtuse kaugenemisel isoelektrilisest täpist jäävad ülekaalu ühenimiselt laetud rühmad. Nende tõukumise tõttu spiraalne molekul on rohkem välja venitatud. Selle tõttu on ka lahusti molekulide tungimine polümeeri kergem.



Joonis 52. Valgu molekuli skeem.

Punduvatel ainetel suureneb ruumala ja nad avaldavad ümbritsevatele keskkonnale rõhku. Seda rõhku nimetatakse p u n d u -

m i a r õ h u k a . Pundumisrõhk võib ulatuda sadadesse atmosfääridesse, olles seega suurem osmootselt rõhust.

Pundumine on eksotermiline protsess. Eralduvat soojust nimetatakse p u n d u m i s s o o j u s e k s , kusjuures eraldatakse integraalset ja diferentsiaalset pundumissoojust. I n t e g r a a l s e k s pundumissoojuseks nimetatakse soojuse hulka, mis eraldub 1 g kuiva aine pundumisel vedeliku liias. D i f e r e n t s i a a l s e k s pundumissoojuseks nimetatakse soojuse hulka, mis eraldub 1 g vedeliku nseldumisel kuivas või juba pundunud polümeeris. Pundumissoojus sõltub punduvs aine ja vedeliku iseloomust, temperatuurist ja pundumisastmest.

7. Difusioon ja keemilised reaktsioonid tardeis.

Tarre, nagu me eespool nägime, kujutab ruumilist võret, mille moodustavad kolloidosakeed või makromolekulid. Nad täidavad aga väikese osa tarde üldruumalast. Ülejäänud osa täidab osakeste vahele suletud dispersioonikeskkond. Tardeis võivad seetõttu kulgeda mitmesugused füüsikalised ja keemilised protsessid.

Tardeis võib kulgeda mitmesuguste ainete difusioon, mis sõltub tarde kontsentratsioonist ja struktuurist ning difundeeruva aine kontsentratsioonist. Molekulaarselt lahustunud ainete (mitte kõrgmolekulaarsete) difusiooni kiirus väikese kontsentratsiooniga tarretes (kuni 2 %-lised) on peaaegu samasugune kui puhastes vedelikes. Tarde kont-

sentratsiooni suurenedes difusiooni kiirus väheneb. Difusiooni kiiruse vähenemist tingib sisemise struktuuri ja tihedamate (võrreldes puhta vedelikuga) solvaatkatete olemasolu. Kõrgmolekulaarsed ained tardesse ei difundeeru.

Difusiooninähtused puhtal kujul esinevad tardes harva, sest paralleelselt difusiooniga toimub kas adsorptsioon või keemiline reaktsioon tarret moodustavate osakeste ja difundeeruva aine vahel. Siis pole ka rakendatavad difusiooniseadused.

Tarded, mis sisaldavad elektrolüüte, omavad küllat head elektrijuhtivust. Kui puuduvad keemilised reaktsioonid ja adsorptsioon, siis on elektrijuhtivus natuke väiksem elektrijuhtivusest lahustes. Seda tingib ioonide väiksem liikuvus tardeis.

Aine A difusioonil tardesse, mis sisaldab ainet B, sõltub difusioon reaktsioonil tekkiva aine C lahustuvusest. Kui aine C on lahustuv, siis tema difusioon toimub nii tardes eneses kui ka tardest lahusesse. Pole aga aine C lahustuv, siis tekib sade sõltuvalt ainete A ja B kontsentratsioonist kas lahuses, tarde pinnal või tardes.

Kui sade tekib tardes, siis tarde sisemine struktuur ja konvektsiooni vähenemine loob tingimused suurte kristallide tekkeks. Konvektsioonivoolude puudumine ja difusiooninähtused on samuti perioodilise kristallisatsiooni (nn. Liesegang'i rõngaste) tekkimise põhjuseks.

SOOVITATAVA KIRJANDUSE LOETELU.

1. Митрофанов П.П. Физическая химия. Изд. "Высшая Школа", М., 1965.
2. Кочергин С.М. и др. Краткий курс физической химии. Изд. "Высшая Школа", М., 1968.
3. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. Изд. "Высшая Школа", М., 1964.
4. Николаев Л.А., Туликов В.А. Физическая химия. Изд. "Высшая Школа", М., 1964.
5. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. I, Госхимиздат, М., 1963. Курс физической химии. Т.2, Изд. "Химия", М., 1966.
6. Федулов И.Ф., Киреев В.А. Учебник физической химии. Госхимиздат, М., 1954.
7. Базезин С.А., Парфенов Г.С. Основы физической и коллоидной химии. Изд. "Учпедгиз", М., 1956.
8. Пасникий А.Г. Биофизическая химия. Изд. "Высшая Школа", М., 1963.
9. Вовцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. "Химия", М., 1964.
10. Рудков А.П. Краткий курс коллоидной химии. Госхимиздат, Л., 1958.
11. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковив А.Г. Курс коллоидной химии. Изд. "Высшая Школа", М., 1964.
12. Пасникий А.Г. Коллоидная химия. Изд. "Высшая Школа", М., 1963.
13. K.Naldma jt. Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum. ERK, Tln., 1962.

SISUKORD.

lk.

I o s a .

F Ü Ü S I K A L I N E K E E M I A .

SISSEJUHATUS.

4

I p e a t ü k k .

TERMODÜNAAMIKA ALUSED.

8

1. Termodünaamika esimene seadus. 11
2. Soojusmahtuvused. 15
3. Keemilise reaktsiooni soojusefekt. 16
4. Reaktsiooni soojusefekti sõltuvus temperatuurist. 20
5. Termodünaamika teine seadus. 21
6. Carnot' ringrotsess. 22
7. Entroopia. 25
8. Termodünaamika teise seaduse statistiline iseloom. 27
9. Termodünaamilised funktsioonid. 29
10. Keemiline potentsiaal. 33
11. Termodünaamiline tasakaal. 35
12. Keemiline tasakaal. 37
13. Reaktsiooni isotermi võrrand. 38
14. Tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist. 39
15. Faaside tasakaal. 42
16. Individuaalse aine faaside tasakaalu võrrand. 43
17. Ühekomponentsed süsteemid. 45
18. Kahe- ja kolmekomponentsed süsteemid. 46
19. Füüsikalise-keemilise analüüsi meetod. 50
20. Bioloogiliste protsesside termodünaamikast. 52

II p e a t ü k k .

LAHUSED.

55

1. Lahuste üldised omadused. 57
2. Ideaalsed lahused ja piiriliselt lahjendatud lahused. 59

3. Reaalsed lahused.	60
4. Kahe vedeliku segu.	62
5. Jaotusseadus.	68
6. Temperatuuri mõju lahustuvusele.	69
7. Lahuste külmumine ja keemine.	70
8. Osmoos.	72

III p e a t ü k k .

ELEKTROKEEMIA. 74

1. Klassikaline elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria.	74
2. Tugevad ja nõrgad elektrolüüdid.	76
3. Lahuste elektrijuhtivus.	79
4. Vee elektrolüütiline dissotsiatsioon.	85
5. Tasakaal elektrolüütide lahustes.	86
6. Nähtused metall-lahus piirpinnal.	90
7. Elektromotoorne jõud. Elektrodipotentsiaal.	93
8. Elektrodide klassifikatsioon.	97
9. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotentsiaal.	100
10. Elektrodiprotsessid.	101

IV p e a t ü k k .

KEEMILINE KINEETIKA. 106

1. Reaktsiooni kiirus.	106
2. Keemiliste reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon.	108
3. Kineetilised teooriad. Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele.	111
4. Ahelreaktsioonid.	117
5. Fotokeemilised reaktsioonid.	121
6. Katalüüs.	122

II o s a .

K O L L O I D K E E M I A .

I p e a t ü k k .

ÜLEVAADE KOLLOIDKEEMIA AINEST JA AJALOOListEST
ARENGUST. 126

1. Kolloidkeemia aine ja tähtsus. 126
2. Kolloidkeemia ajaloolisest arengust. 128

II p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE VALMISTAMINE. 134

1. Disperssete süsteemide klassifikatsioon. 134
2. Kolloidsüsteemide valmistamine. 137
3. Kolloidosakese ehitus. 146
4. Kolloidlahuste puhastamine. 148

III p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE MOLEKULAAR-
KINEETILISED OMADUSED. 152

1. Difusioon kolloidlahustes. 152 +
2. Browni liikumine. 155
3. Osmootne rõhk kolloidsüsteemides. 159
4. Hüpsomeetriline seadus. 161
5. Sedimentatsioon ja sedimentatsioonianalüüs. 164

IV p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE OPTILISED OMADUSED. 170

1. Valguse hajumine disperssetes süsteemides. 170
2. Valguse neeldumine disperssetes süsteemides. 174
3. Kolloidsüsteemide uurimise optilised meetodid. 176

V p e a t ü k k .

PINDNÄHTUSED JA ADSORPTSIOON. 180

1. Eripind ja pinnaenergia. 180

2. Märgumine.	184
3. Lahuste pindpinevus.	187
4. Sorptsiooninähtuste iseloomustus.	190
5. Adsorptsioon piirpinnal vedelik-gaas. Gibbsi võrrand.	193
6. Monomolekulaarse adsorptsiooni teooria. Langmuiri võrrand.	196
7. Polümolekulaarse adsorptsiooni teooria.	200
8. Adsorptsioon lahustest.	202

VI p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ELEKTRILISED OMADUSED.	207
1. Elektrilise kaksikkihi tekkimine.	207 +
2. Elektrilise kaksikkihi ehitus.	208 +
3. Elektrokeemilised nähtused. ζ -potentsiaal.	213 +
4. ζ -potentsiaali mõjutavad tegurid.	215 +
5. Isoelektriline olek.	220 +
6. Membraantasakaal.	221

VII p e a t ü k k .

KOAGULATSIOON.	223
1. Kolloidlahuste püsivusest.	223
2. Koagulatsiooni mõiste.	224 +
3. Koagulatsioon elektrolüütide toimel.	226 +
4. Koagulatsiooniteooriad.	230 +
5. Koagulatsiooni kineetika.	235 +

VIII p e a t ü k k .

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ERILIIGID.	239
1. Emulsioonid.	239
2. Vahud.	242
3. Aerosoolid.	243
4. Poolkolloidid.	245

IX p e a t ü k k .

KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSED.	250
1. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste üldine iseloomustus.	250
2. Makromolekuli ehitusest.	252
3. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste püsivusest.	253
4. K_m molekulkaalu määramisest.	258
5. Struktuuriteke disperssetes süsteemides. Tarded.	259
6. Pundumine.	263
7. Difusioon ja keemilised reaktsioonid tardeis.	266
SOOVITATAVA KIRJANDUSE LOETELU.	268

В. Лоудина, А. Коуртс

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛЕКЦИОННОЙ ХИМИИ

На эстонском языке

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Пилвооли, 18

Vastutav toimetaja G. Veeman
Korrektor V. Lang

TRÜ rotaprint 1971. Paljundamisele antud 10.VI 1971.
Trükipoognaid 17,13. Tingtrükipoognaid 15,93. Arves-
tusepoognaid 12,9. Trükiarv 800. Paber 30 x 42. 1/4.
NB 05298. Tell. nr. 535.

Hind 65 kop.