

EESTI PÕLLUMAJANDUSE AKADEEMIA  
Keemia kateeder

K. JALDMA  
Füüsikaline  
KEEMIA  
JA KOLLOID-  
KEEMIA

TARTU 1964

AM

ARH A-26082

EESTI PÕLLUMAJANDUSE AKADEEMIA  
Keemia kateeder

K. JALDMA  
Füüsikaline  
KEEMIA  
JA KOLLOID-  
KEEMIA

TARTU 1964

Эстонская сельскохозяйственная академия

г. Тарту, пл. Ленина, 1

К. Халдма

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

На эстонском языке

Toimetaja: E.-M. Kruusmaa

Korrektor: V. Kingo

---

EPA rotaprint 1964. Trükipoognaid 11.  
Tiraaž 1000 eks. MB 04327. Tellimise nr. 73.

Hind 33 kop.

Tartu Ülikooli Raamatukogu  
ARHIIVKOGU

## S a a t e k s

Käesolev töö on koostatud EPA Agronoomiateaduskonna üliõpilastele peetud füüsikalise keemia ja kolloidkeemia loengute põhjal ning on mõeldud kasutamiseks peamiselt selle teaduskonna üliõpilastele. Abimaterjalina sobib töö ka Veterinaaria- ja Zootehnikateaduskonna üliõpilastele füüsikalise keemia ja kolloidkeemia teoreetiliste aluste omandamiseks. Töös on selgitatud füüsikalise keemia ja kolloidkeemia põhitõdede olemus ning esitatud nende rakenduslikke näiteid. Lõpus on toodud kasutatud tähistused ja sobivate õpikute loetelu.

Autor avaldab tänu EPA keemia kateedri õppejõule dots. kt. Jalvistele käsikirja läbivaatamisel ja lõplikul vormistamisel tehtud väärtuslike näpunäidete ja märkuste eest.

A u t o r

## I o s a

# F Ü Ü S I K A L I N E K E E M I A

## SISSEJUHATUS

### 1. Ajaloost

Füüsikaline keemia on teadus, mis uurib keemiliste protsesside füüsikalisi seaduspärasusi.

Nimetus "füüsikaline keemia" pärineb M. V. L o m o - n o s s o v i l t, kes 1751. a. luges Peterburis Teaduste Akadeemias üliõpilastele esimest füüsikalise keemia kursust. Järgmisel aastal kirjutas Lomonossov raamatu "Sissejuhatus tõelisse füüsikalisse keemiasse".

Lomonossov oli materialist. Arendades füüsikalist keemiat lähtus ta liikumise ja materia lahutamatuselt. Lomonossov põhjendas esimesena keemiliste reaktsioonide põhilise seaduse - m a s s i j ä ä v u s e s e a d u s e. Lomonossov andis aatomi (ta nimetas seda elemendiks) keemilise sisu. Atomistlik looduskäsitlus viis Lomonossovi järeldusele soojuse kineetilisest loomusest. Seni valitsevale nn. "soojusaine teooriale" vastandas Lomonossov oma vaate, et soojus on seotud aineosakeste liikumisega, tema arvates pöörlemisega. Sellest tegi ta ka järelduse madalaima, piirilise temperatuuri (absoluutse nulli) esinemisest, millele vastab osakeste pöördliikumise täielik seiskumine. Ta formuleeris esimesena termodünaamika II printsiibi: ei ole võimalik soojuse isevooluline üleminek külmemalt kehalt soojemale kehale.

Tähelepanuväärsed on Lomonossovi tööd lahuste alal. Ta selgitas lahustuvuse sõltuvust temperatuurist, lahustumise soojusefekti, lahuse külmumistäpi languse sõltuvuse lahuse

kontsentratsioonist jt. Uurimistööl püüdis ta alati rakendada kvantitatiivseid meetodeid, kasutades seejuures oma-konstrueeritud termomeetrit, kaalusid jne. Lomonossov rajas esimese keemialaboratooriumi Peterburis. Ta oli Venemaal esimene, 1755. a. avatud Moskva ülikooli rajamise initsiaator.

18. sajandi teisel poolel ja 19. sajandil toimus keemialaste teadmiste ja seaduspärasuste kogumine, mis olid suure tähtsusega füüsikalise keemia edaspidisele arengule. Toogem siin mõned näited: 1780. a. teostavad A. L. Lavoisier ja P. S. Laplace ainete soojusmahtuvuse ja reaktsioonide soojusefekti katselise uurimise. Sajandi vahetusel avaldatakse L. A. Galvani ja A. Volta tööd elektrootodide polarisatsioonist. 1801. a. avaldab M. Berthelot oma tuntud töö keemilisest sugulusest, kasutades selles ka keemilise tasakaalu mõistet. 19. sajandi I poolel omandavad keemias laialdase leviku atomistlikud vaated, tänu peamiselt J. Daltoni, J. L. Gay-Lussac'i, A. Avogadro jt. töödele. Suur tähtsus on H. Davy, M. Faraday ja J. Berzeliuse töödel elektrolüüsi-protsesside uurimisel.

Termokeemia üks rajajaid, Peterburi mäeinstituudi professor H. Hess püstitab 1836. a. põhilise termokeemia seaduse - Hessi seaduse.

Õige kujutuse loomisel keemilisest valentsist ja ainete keemilisest ehitusest on olulise tähtsusega A. M. Butlerovi keemilise struktuuri teooria (1861). Vastavalt sellele peegeldavad keemilised valemid aatomite asendit ja nende vahelist sidet molekulis. Kogu keemia arengule on suure tähtsusega D. I. M e n d e l e j e v i tööd. Elkõige tuleb nimetada Mendelejevi elementide perioodsuse süsteemi 1869. a. Suurt tähelepanu pööras Mendelejev lahuste uurimisele, mille tulemusena arendas 1880. a. lahuste hüdraatse teooria. Selle kõrval on Mendelejev uurinud gaaside elastsust, vedelike termilist paisumist, pindpinevust. Ta püstitab kriitilise temperatuuri mõiste ja viis ideaalsete gaaside oleku võrrandisse gaaside universaalkonstandi.

Pärast Lomonossovit luges järgmisena iseseisvat füüsikalise keemia kursust N. N. B e k e t o v 1865. a. Harkovi ülikoolis. Beketovi teeneks oli massitoime seaduse, ühe põhi-

lise keemiaseaduse eksperimentaalne põhjendus. Selle seaduse matemaatilise väljenduse andsid 1867. a. C. M. Guldberg ja P. Waage. Seda aega (1865) tuleb lugeda füüsikalise keemia kui iseseisva teaduse tekkeajaks, millest alates kõigis keemiaharudes laialipillatud füüsikalise-keemiliste teadmiste elemendid ühendatakse iseseisvaks teaduseks - f ü ü s i k a l i s e k s k e e m i a k s selle tänapäevases mõistes. Läänes peetakse füüsikalise keemia tekkeajaks 1886.-87. a., millal J. H. v a n ' t H o f f ja Wi. O s t w a l d asutasid esimese füüsikalise keemia ajakirja "Zeitschrift für physikalische Chemie". Samal ajal ilmus ka Ostwaldi üldise keemia õpik, mis üldistas ja võttis kokku selleks ajaks kogunenud füüsikalise keemia alased teadmised. 1886. a. hakkas Ostwald lugema füüsikalise keemia kursust Leipzigitis.

19. sajandi lõpul arenes suurte sammudega õpetus keemiliste reaktsioonide kiirusest. Suunava tähtsusega on siin van't Hoffi ja Arrheniuse tööd, kes püstitasid seaduspärasused mitmesuguste faktorite kohta reaktsiooni kiirusele. Van't Hoffi nimega on seotud ka keemilise tasakaalu termodünaamiline teooria, samuti lahjendatud lahuste kvantitatiivne teooria (1886).

Tasakaaluprotsesside termodünaamilise teooria arendajate seas on esikohal J. W. G i b b s (1878) ja H. L. le C h a t e l i e r (1885).

Kaaluv koht kaasaegses elektrokeemias on S. A r r h e n i u s e poolt 1887. a. loodud elektrolüütilise dissotsiatsiooni teoorial.

20. sajandil areneb füüsikaline keemia veelgi tormilise-malt. Olulise tähtsusega selles arengus on uued võimsad uurimismeetodid kõrge vaakuumi, kõrgete rõhkude, ülimadalate temperatuuride, märgitud aatomite ja lõpuks elektroonika kasutamise-ga. See loob uusi võimalusi keemiliste protsesside loomuse selgitamiseks. Nõukogude akadeemik N. I. K u r n a k o v rajab uue füüsikalise-keemilise analüüsi meetodi. N. D. Z e l i n s k i, A. E. F a v o r s k i ja S. V. L e b e d e v i uurimused orgaanilise katalüüsi alal võimaldasid välja arendada väga tähtsa sünteetilise kautšuki tootmise, bensiini saamise krakkimismeetodil, tahkete rasvade saamise taimeõli-

dest jne. Keemilise kineetika uurijad N. A. M e n š u t k i n, N. A. Š i l o v ja N. N. S e m j o n o v töötasid välja põlemisprotsesside detonatsioonide ja plahvatuste teooria. Need on ainult üksikud näited 20. sajandist.

Tänapäeva füüsikaline keemia kasutab edukalt 19. ja 20. sajandi vahetusel tehtud füüsika avastusi (radioaktiivsus, valguse kvantteooria). Käesoleval sajandil on tekkinud ja välja kujunenud terve rida uusi füüsika harusid - kvantmehaanika, statistiline mehhaanika, aatomiehituse teooria jne., milledega kaasaegne füüsikaline keemia ei ole kujuteldav.

## 2. Füüsikalise keemia aine

Praegusel ajal kujutab füüsikaline keemia iseseisvat ja tähtsat keemia kursust, mis oma meetoditega valitseb keemia-alast uurimistööd. Anorgaaniline, orgaaniline, bioloogiline, analüütiline jt. keemia harud koguvad faktilist materjali, uurivad konkreetsete ainete omadusi konkreetsete keemiliste reaktsioonide kaudu. Neist erinevalt uurib füüsikaline keemia ainete klasse ja reaktsioone üldiselt. Kasutades füüsikalist aparatuuri, selgitab füüsikaline keemia keemiliste protsesside füüsikalised seaduspärasused, ühendab keemia eri harude faktilise materjali ühisteks seaduspärasusteks ja töötab välja nende seaduspärasuste matemaatilised formuleeringud. Üksikud seaduspärasused üldistatakse aga materja liikumise ja ühest vormist teise ülemineku üldiste seaduste abil. Sellest järeldub füüsikalise keemia üldteaduslik tähtsus. Füüsikalises keemias leitud seaduspärasusi kasutatakse kõikides teadusharudes, kus on tegemist keemiliste protsessidega. Siia ei kuulu mitte ainult keemilised distsipliinid, vaid kõik bioloogiateadused: mullateadus, agrokeemia, geoloogia jt. Sellepärast nimetatakse füüsikalist keemiat sageli ka üldiseks keemiaks. D. I. M e n d e l e j e v nimetas teda teoreetiliseks keemiaks. Nimetus "füüsikaline keemia" viitab keemia ja füüsika seosele. Side nende teaduste vahel loodi füüsikalise aparatuuri (esimesena kaalude) kasutusele võtmisega. Ilma füüsikalise aparatuurita pole võimalik teostada kvantitatiivseid keemia-alaseid määramisi.

Kursus koosneb kahest osast, millest esimene, füüsikaline keemia, on märksa laialdasem distsipliin, kolloidkeemia aga on tema üks ulatuslikum, iseseisvam osa.

Kaasaegne füüsikaline keemia on laialdane teadusharu, mis jaguneb allosadeks (sageli ka eraldi kursusteks).

Aine ehitus. Aatomite ja molekulide struktuuri ja keemilise sideme iseloomu uurimine on olnud teoreetilise keemia kõige vanemaks ja põhilisemaks probleemiks. Füüsikalise keemia see haru kasutab selleks edukalt kaasaegse füüsika aatomite ja molekulide teooriat, mis tekkis seoses kvantmehaanika arenguga.

Füüsikalise keemia selle haru üheks probleemiks on õpetus agregaatolekutest, mis arenes materia kineetilise energia teooria ja statistilise füüsika baasil.

Struktuuri uurimise eksperimentaalsete meetodite, eriti röntgenograafilise analüüsi väljatöötamine võimaldab uurida osakeste mõõtmeid, geomeetrilist kuju ning nende paigutust kristallilises ja amorfses aines.

Keemiline termodünaamika. Füüsikalise keemia see osa selgitab energia muundumist, selle üleminekut ühest vormist teise keemilistel protsessidel. Termodünaamika, s. o. teadus materia soojusliikumise seaduspärasustest, arenes füüsika iseseisva haruna. Keemiline termodünaamika rakendab üldise termodünaamika seisukohti ja teoreetilisi meetodeid mitmesuguste keemiliste probleemide lahendamisel. Tema arengu peamiseks suundadeks on praegu: termokeemia, s. o. õpetus reaktsioonide soojusefektidest; keemilise tasakaalu küsimus; õpetus lahustest; elektroodprotsesside teooria; pindnähtuste termodünaamika jt. Ta on aluseks kõikidel energeetilistel arvutustel keemilistes protsessides ja keemilises tasakaalus.

Lahused. Õpetus lahustest käsitleb lahuste loomust, nende sisemist struktuuri, peamisi omadusi ning nende sõltuvust kontsentratsioonist ja komponentide keemilisest iseloomust. Lahused esinevad väga laialdaselt nii looduses kui ka tehnoloogias. Neil on äärmiselt suur tähtsus bioloogilistes protsessides.

Elektrokeemia. Füüsikalise keemia see haru on seotud ioone sisaldavate süsteemide, nagu elektrolüütide lahuste, metallide jt. omaduste uurimisega. Samuti selgitatakse protsesses, mis toimuvad metallide ja elektrolüüdilahuse eralduspinnal ning millest võtavad osa ioonid (elektroodiprotsessid). Elektrokeemia tegeleb kõige laiemas käsitluses keemilise ja elektrienergia vahelise seose uurimisega. Seoses rea tähtsate ainete tootmismeetodite arenguga elektrolüüsi ja elektrosünteesi kaudu on elektrokeemia suure praktilise tähtsusega. Elektrokeemia baasil on tekkinud mitmesugused praktikas laialt kasutatavad kiired ja täpsed elektrokeemilised uurimismeetodid, mida rakendatakse keemiliseks analüüsiks ja kontrolliks.

Keemiline kineetika. Keemia ja keemilise tehnoloogia areng on väga lähedalt seotud keemiliste protsesside iga-külge, põhjaliku uurimisega. Keemilises kineetikas selgitatakse reaktsiooni kiiruse sõltuvus tingimustest ja reaktsiooni mehhanismist, samuti vastavad põhilised seaduspärasused.

Kolloidkeemia. Looduses ja tööstuses puutume sageli kokku väga mitmesuguste disperssete süsteemidega, kus pihustatud aine osakeste läbimõõt ulatub ca  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  cm. Sellised osakesed sisaldavad tavaliselt sadu ja tuhandeid aatomeid. Vastavalt osakeste ehitusele ja keskkonna omadustele võib neid struktuurilt olla kahte tüüpi:

1. Mitsellaarse struktuuriga osakesed, mida iseloomustab eralduspind lahusti suhtes.
2. Pikad ahelmolekulid.

Selliseid süsteeme nimetatakse kolloidseteks süsteemideks. Nende süsteemide füüsikalise-keemiliste omaduste ja seaduspärasuste uurimisega tegeleb kolloidkeemia.

Kolloidsetel süsteemidel on suur bioloogiline ja rahvamajanduslik tähtsus. Valkude, tärklise, tselluloosi, glükogeeni, nukleiinhapete jt. molekulid, millest koosnevad eluprotsesside substraadid ja organismide struktuur, kujutavad hiiglaslikke ahelmolekule. Sama võib öelda inimese toiduainete, kangaskaupade, sünteetiliste vaikude ning plastmasside

kohta. Ka mullad sisaldavad teatud määral kolloidseid süsteeme.

Tavaliselt eraldatakse kolloidkeemia omaette distsipliinina. Toodud jaotus on siiski tinglik, sest füüsikaliskemiline protsess on tavaliselt seotud mitmesuguste nähtustega. Siin on raske tõmmata kindlat piiri üksikute nähtuste vahele, on terved üleminekualad.

Füüsikalisel keemial on mitte ainult teoreetiline, vaid ka praktiline tähtsus. Ta võimaldab täiustada tehnoloogilisi protsesse, on aluseks uute materjalide sünteesimisel ning määrab maavarade ratsionaalsed kasutusviisid. Näiteks väga tähtis on füüsikaline keemia keemiatööstuses. Tema seadusi rakendatakse mitmesuguste ainete, nagu ammoniaagi, seebikivi, väävelhappe, sünteetilise kautšuki, kiudainete, plastmasside, metallide, nende sulamite jne. tootmisel. Põllumajanduses kasutatakse füüsikalise keemia seadusi mineraalväetiste tootmisel, efektiivsete meetodite väljatöötamisel võitluses kahjurite ja haigustega taimekasvatuses, muldade omaduste ja nendes toimuvate füüsikaliskemiliste protsesside uurimisel, taimedes kulgevate biokeemiliste protsesside selgitamisel jne. Praktika seab füüsikalise keemia ja kolloidkeemia ette järjest uusi ülesandeid, mille lahendamine ühtlasi rikastab ja arendab neid teadusi. Füüsikalise keemia seadused püüavad meile võimalikult täpselt edasi anda keemiliste protsesside iseloomu. Olles objektiivse reaalsuse peegelduseks, täienevad ja täpsustuvad nad järjest. Pidevalt täienevad ja omandavad laiemat rakendusala ka mitmesugused füüsikaliskemilised uurimismeetodid.

NLKP pleenumil 1959 detsembris, kui arutati põllumajanduse arendamise küsimusi, märgiti otsuses põllumajandusteaduste kohta:

"Pidada põllumajandusteaduste tähtsamaks ülesandeks arendada teoreetilisi uurimisi bioloogia, füüsika, keemia ja piirnevate teadusalade uusimate saavutuste täielikuma ärakasutamise alusel, mis tagavad tootlike jõudude kasvu ja pideva tehnilise progressi põllumajanduses."

Eeltoodu põhjal on vajalik füüsikalise keemia ja kolloidkeemia esinemine põllumajanduslike erialade õppeplaanides.

### 3. Füüsikalise keemia meetodid

Füüsikaline keemia kasutab põhiliselt kolme teoreetilist üldistavat meetodit, millest igaühel on oma rakendusala. Alles nende kompleksne kasutamine annab meie poolt püstitatud ülesandele täieliku lahenduse. Need meetodid on: statistiline, termodünaamiline ja kvantmehhaaniline.

A. S t a t i s t i l i n e m e e t o d l ä h t u b s e l l e s t , e t k ö i k m e i d ü m b r i t s e v a d k e h a d k o o s n e v a d v ä g a s u u r e s t a r v u s t k o r r a p ä r a t u l t l i i k u v a t e s t o s a k e s t e s t - a a t o m i t e s t j a m o l e k u l i d e s t .

Paljudest osakestest koosnevatel süsteemidel on oma spetsiifilised liikumisseadused, mis, täiendatud üksikute osakeste liikumisseadustega, seletavad ja määravad ka keha de iseloomulikke omadusi. Nii läheneb teatud probleemile statistiline meetod. Seda meetodit kasutatakse edukalt ainet e omaduste selgitamisel erinevates agregaatolekutes (näit. gaaside kineetiline teooria), samuti reaktsiooni kiiruse ja keemilise tasakaalu käsitlemisel. Statistiline meetod tekkis möödunud sajandi II poolel. Käesoleval ajal on ta arenenud, kuid muutunud ka väga keeruliseks oma matemaatilise aparatuuri poolest.

B. Füüsikalise keemia kursuses on lihtsaim ja ülevaatl ik e m t e r m o d ü n a a m i l i n e m e e t o d , m i d a s a g e l i k a s u t a t a k s e e n e r g e e t i k a - a l a s t e l j a k e e m i l i s e t a s a k a a l u k ü s i m u s t e g a s e o t u d a r v u t u s t e l . T e r m o d ü n a a m i l i n e m e e t o d b a s e e r u b s u u r e h u l g a f a k t i l i s e m a t e r j a l i ü l d i s t u s e l , m i s o n v ö e t u d k o k k u k o l m e s t e r m o d ü n a a m i k a p ö h i s e a d u s e s . K ö i k t e r m o d ü n a a m i l i s e d j ä r e l d u s e d o n t ä n a p ä e v a l t u l e t a t a v a d k a s t a t i s t i l i s e m e e t o d i a b i l , k u i g i t u l e t u s k ä i k o n t i h t i v ä g a k e e r u l i n e . T e r m o d ü n a a m i l i n e m e e t o d e i n õ u a p r o t s e s s i m e h h a n i s m i d e t u n d m i s t , s a m u t i m i t t e e t t e k u j u t u s t a i n e e h i t u s e s t , v a i d l ä h t u b s ü s t e e m i a l g - j a l ö p p o l e k u t e s t . K u i d t e m a k a s u t u s a l a o n p i i r a t u d , s e s t t a e i v ö i m a l d a t e o r e e t i l i s i k ü s i m u s i l a h e n d a d a l ö p u n i , s . o . a r v u l i s t e t u l e m u s t e n i .

C. K v a n t m e h h a a n i l i n e m e e t o d . J u b a a m m u t e h t i k a t s e i d s e l e t a d a k e e m i l i s i p r o t s e s s e a a t o

mite ja molekulide omaduste abil, samuti selle abil, mis toimub nendega keemiliste protsesside vältel. Alles pärast kvantmehhaanika teket ja klassikalise füüsika kujutluste asendamist kvantmehhaanilistega sajandi vahetusel hakkavad sellised katsed tulemusi andma. Lühikese ajaga tungisid kvantmehhaanika kujutlused paljudesse füüsikalise keemia harudesse ja selgitasid rea põhilisi nähtusi, mida varem ei osatud seletada.

## I. LAHUSED

### 1. Lahuste mõiste ja lahuste kontsentratsiooni väljendusviisid

Lahuseks nimetatakse süsteemi, mis tekib ühe või mitme aine ühtlasel jaotumisel mingis keskkonnas. Lahus koosneb vähemalt kahest komponendist: disperseerimiskeskkonnast ehk lahustist ning disperssest faasist ehk lahustunud aine-  
nest. Selline jaotus on siiski tinglik, sest termodünaamika seisukohalt on ükskõik, kumba komponenti lugeda lahustiks.

Tõelistes lahustes esineb dispersne faas aatomitena, molekulidena,ioonidena või nende väikeste assotsiatsioonidena. Siin on osakeste läbimõõt väiksem kui 1 nm ( $10^{-7}$  cm). Osakesed ei ole nähtavad ultramikroskoobis ning seepärast loetakse tõelist ehk molekulaarlahust homogeenseks. Kolloidlahused, mis sageli esinevad bioloogiliste vedelike-  
na või tehnikas, loetakse aga heterogeenseteks. Nendes on disperseeritud aine osakesed, läbimõõduga 1-100 nm, nähtavad ultramikroskoobis.

Homogeensuse tõttu on lahused keemiliste ühendite sarnased. Soo-  
juse eraldumine lahustumisprotsessil osutab lahustatava aine ja lahusti vahelisele keemilisele reaktsioonile. Selle alusel tekkis lahuste keemiline teooria, mille esimesi arendajaid oli D. I. M e n d e l e j e v. Mendelejevi järgi on lahustumine keemiline protsess ja lahus selle protsessi produkt. Lahustatud aine ja lahusti ühendi - solvaadi osalise dissotsiatsiooni tõttu on lahus muutuva koostisega. Nimelt täheldas Mendelejev, et lahuse kontsentratsiooni muutudes ei muutu lahuse erikaal pidevalt, vaid esinevad murdepunktid. Nende põhjuseks pidas Mendelejev ühendi moodustumist. Näiteks oli leitud, et väävelhape ja vesi moo-

dustavad järgmisi hüdraate:  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$  ja  $H_2SO_4 \cdot 15H_2O$ .

Tõsiseks vastuväiteks keemilisele teooriale on asjaolu, et paljud lahuste omadused sõltuvad ainult lahustatud aine kontsentratsioonist, mitte aga selle iseloomust. See põhjustas "füüsikalise vaate" kujunemise, mis algul vastandati keemilisele. Teooria autor J. H. v a n' t H o f f vaatles lahust kui gaaside segule analoogilist süsteemi. See teooria üksinda osutus aga väheviljakaks. Praegu ollakse arvamisel, et lahuste üldine teooria peab arvestama protsessi nii füüsikalist kui keemilist külge. Selles suunas toimuvadki rohkearvulised uurimised. Käesoleval momendil puudub aga üldine lahuste teooria isegi vesilahuste kohta, rääkimata mittevesilahustest. Küll on aga uuritud lahuste omadusi termodünaamilisest käsitlusest lähtudes ja saadud seejuures häid tulemusi.

Lahuseid mille moodustumisel ei esine ruumala- ega soojusefekti, nimetatakse i d e a a l s e t e k s. Rängelt arvestades ei ole ühelgi reaalsel lahusel selliseid omadusi. Kuid lahused, mis on saadud keemiliselt sarnastest ainetest (bensool-toluool jt.) või on tugevasti lahjendatud, käituvad lähedaselt ideaalsetele. Nende korral saab rakendada ideaalsete lahuste jaoks tuletatud seaduspärasusi. Ideaalsete, samuti ka lahjendatud lahuste üldised omadused sõltuvad lahustunud aine k o n t s e n t r a t s i o o n i s t. Lahuse kontsentratsiooniga väljendatakse tema koostist - lahustatud aine ja lahusti hulgalist vahekorda. Kasutatakse järgmisi kontsentratsiooni väljendusviise:

1. M o l a a r n e k o n t s e n t r a t s i o o n (c) väljendab lahustunud aine gramm-molekulide (moolide) arvu ühes liitris lahuses.
2. N o r m a a l n e k o n t s e n t r a t s i o o n (n) väljendab lahustunud aine gramm-ekvivalentide (vaalide) arvu ühes liitris lahuses.
3. M o l a a l n e k o n t s e n t r a t s i o o n (m) väljendab lahustunud aine gramm-molekulide arvu 1000 g lahustis.
4. M o o l o s a ( $N_i$ ) näitab teatava komponendi mooli-

de arvu suhet lahuse kõikide komponentide moolide arvu summasse.

Näiteks kahekomponendilise lahuse puhul arvutatakse moolosad järgmiste valemite järgi:

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

kus  $N_1$  ja  $N_2$  tähistavad lahusti ja lahustunud aine moolosaid,  $n_1$  ja  $n_2$  vastavalt lahusti ja lahustunud aine moolide arvu.

Lahuse kõikide komponentide moolosade summa on alati võrdne ühega. Erinevalt molaarsusest ja normaalsusest ei sõltu lahuse molaalsus, samuti ka moolosa temperatuurist.

5. T i i t e r (T) annab lahustunud aine kaaluühikud (grammid või milligrammid) lahuse 1 milliliitris.

6. P r o t s e n d i l i n e k o n t s e n t r a t s i o o n (%) väljendab lahustunud aine kaaluühikuid lahuse 100 kaaluühikus. Gaaside ja vedelike segude korral kasutatakse ruumalaprotsente.

Et mitteideaalsete (eriti elektrolüütide) lahuste korral saaks rakendada ideaalsete lahuste jaoks tuletatud seaduspärasusi, asendatakse termodünaamilistes võrrandites aine kontsentratsiooniga - a k t i i v s u s e g a. Lahustunud aine aktiivsuse  $a_2$  kõrvalekaldumine tema moolosast  $N_2$  iseloomustab antud lahuse omaduste kõrvalekaldumist ideaalse lahuse omadustest. Aktiivsuse ja kontsentratsiooni suhet nimetatakse a k t i i v s u s k o e f i t s i e n d i k s:

$$\gamma_2^i = \frac{a_2}{N_2}, \quad (\text{I, 2})$$

kus  $\gamma_2^i$  on lahustunud aine aktiivsuskoeffitsient.

Aktiivsus sõltub lahuse kõikide komponentide iseloomust ja kontsentratsioonist, temperatuurist ning rõhust. Lahuse lahjendamisel läheneb aktiivsuskoeffitsient ühele ja aktiivsus kontsentratsioonile.

## 2. Lahuse aururõhk

Vedeliku molekulid ei liigu ühesuguse kiirusega. Suurema kineetilise energiaga molekulid võivad ületada teiste molekulide tõmbetungid ja siirduda aurufaasi. Aurufaasist võivad molekulid uuesti sattuda vedelikku - kondenseeruda. Aurustumis- ja kondenseerumisprotsesside kulgemisel saabub lõpuks tasakaaluolek, kus ajaühikus vedelikust aurufaasi ja aurufaasist vedelikku üleminevate molekulide arv on võrdne. Vedelikuga tasakaalus olevat auru nimetatakse küllastatud auruks.

Küllastatud aururõhk sõltub temperatuurist, mitte vedeliku hulgast. Seda sõltuvust väljendatakse seosega:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{L}{4,573} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (\text{I, 3})$$

kus  $p_1$  ja  $p_2$  on aururõhud vastavalt temperatuuridel  $T_1$  ja  $T_2$ ,  $L$  aga on molaarne aurustumissoojus.

Kui vedelikus lahustatakse praktiliselt mittelenduvat tahket ainet, siis väheneb lahusti kontsentratsioon lahuses ja ühtlasi ka tema aururõhk. Vastavalt F. M. Raoult'i antud seadusele on lahuse küllastatud auru rõhk (s. o. lahusti aururõhk lahuse kohal) võrdne lahusti moolosa ja puhta lahusti aururõhu korrutisega samal temperatuuril. Kui  $N_1$  ja  $N_2$  on lahusti ja lahustunud aine moolosad lahuses,  $p_1$  lahusti aururõhk lahuse kohal ja  $p_1^0$  puhta lahusti aururõhk samal temperatuuril, siis saab Raoult'i seadust väljendada avaldisega

$$p_1 = p_1^0 N_1 = p_1^0 (1 - N_2). \quad (\text{I, 4})$$

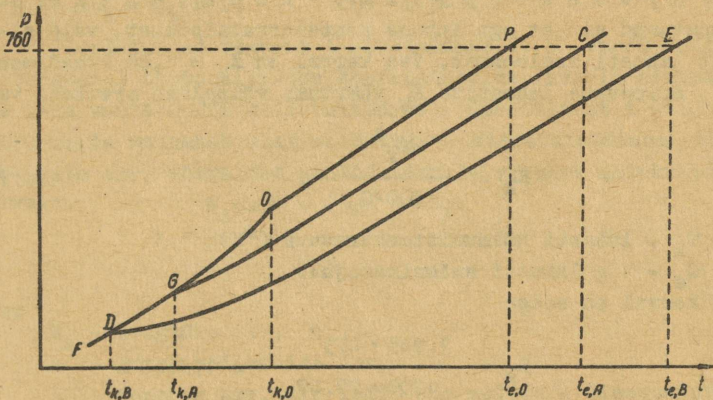
Avaldades võrrandist (I, 4)  $N_2$ , saame

$$N_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}. \quad (\text{I, 5})$$

Järelikult on lahusti aururõhu suhteline langus võrdne lahustunud aine moolosaga lahuses. Raoult'i seadus on kehtiv ainult mitteelektrolüütide lahjendatud lahuste puhul.

### 3. Lahuse külmumis- ja keemistemperatuur

Vedelik külmub temperatuuril, mille puhul vedela ja tahke faasi aururõhud on võrdsed. Lahusti ja lahuste küllastatud auru rõhkude sõltuvus temperatuurist on kujutatud joonisel 1. Kõver OP väljendab lahusti - vee - küllastatud au-



Joon. 1. Aururõhu sõltuvus temperatuurist.

ru rõhku, kõverad GC ja DE lahusti aururõhku mittelenduva aine erinevate kontsentratsioonidega lahuste A ja B kohal. Lahuse B kontsentratsioon on suurem lahuse A kontsentratsioonist. Kõver FO iseloomustab jää küllastatud auru rõhu sõltuvust temperatuurist. Lahusti külmumistäpile vastab kõverate OP ja FO lõikepunkt. Lahjendatud vesilahuse A külmumisel eralduvad tahke faasina jää kristallid. Jää ja lahuse aururõhkude võrdsus saavutatakse punktis G, millele vastab lahuse külmumistemperatuur  $t_{k,A}$ . Suurema kontsentratsiooniga lahusel B on madalam külmumistemperatuur  $t_{k,B}$ .

Lahuse külmumistemperatuuri sõltuvuse lahuse kontsentratsioonist määrab Raoult'i II seadus: Lahuse külmumistemperatuuri alanemine on võrdeline lahustunud aine molaalse kontsentratsiooniga lahuses. Matemaatiliselt võib seda väljendada järgmiselt:

$$\Delta t_k = K_k m, \quad (I, 6)$$

kus  $\Delta t_k$  tähistab lahuse külmumistemperatuuri alanemist, võrreldes lahusti külmumistemperatuuriga  $t_{k,0}$  ( $\Delta t_k = t_{k,0} - t_{k,A}$ ), ja  $K_k$  lahusti krüoskoopilist konstanti.

Krüoskoopiline konstant ei sõlt lahustunud ainest ega lahuse kontsentratsioonist, vaid ainult lahusti iseloomust. Vee korral on  $K_k = 1,86$  kraad/mool.

Erinevate lahustite  $K_k$  väärtusi võimaldab arvutada valem

$$K_k = \frac{RT_k^2}{1000 \cdot Q_S}, \quad (I, 7)$$

kus  $T_k$  - lahusti külmumistemperatuur ( $^{\circ}K$ ),

$Q_S$  - 1 g lahusti sulamissoojus.

Vee korral on seega

$$K_k = \frac{1,985 \cdot 273^2}{1000 \cdot 79,67} = 1,86.$$

Lahuse külmumistemperatuuri alanemise mõõtmisel baseeruvad uurimismeetodeid nimetatakse krüoskoopilisteks.

Valemi (I, 6) alusel võib määrata mitteelektrolüüdi molekulkaalu ja elektrolüüdi dissotsiatsioonastme.

Olgu näiteks lahuse valmistamisel lahusti kaalutis  $a$  grammi ja lahustatud aine kaalutis  $b$  grammi. Et valemis (I, 6) esineb molaalne kontsentratsioon, arvutame  $m$  väärtuse:

$$a - b$$

$$q = \frac{a - b}{1000}$$

$$q = \frac{a \cdot 1000}{b}, \quad \text{siit}$$

$$m = \frac{q}{M} = \frac{a \cdot 1000}{M \cdot b}.$$

Seega

$$\Delta t_k = K_k \frac{a \cdot 1000}{M \cdot b}, \quad \text{kust}$$

$$M = K_k \frac{a \cdot 1000}{\Delta t_k \cdot b} . \quad (\text{I, 8})$$

Elektrolüütide lahustes on dissotsiatsiooni tõttu osakeste arv suurem, võrreldes molaalsele kontsentratsioonile vastava osakeste kontsentratsiooniga. Seepärast

$$\Delta t_k = K_k m i, \quad \text{kus } i > 1. \quad (\text{I, 9})$$

Juurdetulnud tegurit  $i$  nimetatakse J. H. van't Hoffi ettepanekul isotooniliseks koefitsiendiks (sageli nimetatakse teda van't Hoffi koefitsiendiks). Koefitsient  $i$  väljendab, mitu korda suureneb elektrolüütilise dissotsiatsiooni tõttu osakeste arv, võrreldes moolide arvule vastava molekulide arvuga.

$$i = \frac{N_A c n \alpha + (1 - \alpha) N_A c}{N_A c} ,$$

kus

$N_A$  - Avogadro arv,

$c$  - gramm-molekulide arv,

$n$  - ioonide arv, mis tekib ühe molekuli dissotsiatsioonil,

$\alpha$  - dissotsiatsiooniaste.

$$i = n \alpha + 1 - \alpha = \alpha (n - 1) + 1, \quad (\text{I, 10})$$

ning

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (\text{I, 11})$$

Vastavalt osakeste arvule kasvab ka lahuse külmumistemperatuuri langus. Seega

$$i = \frac{\Delta t_k (\text{eksp.})}{\Delta t_k (\text{teor.})} . \quad (\text{I, 12})$$

$\Delta t_k$  (teor.) arvutatakse seosest (I, 6).

Nii molekulkalu kui ka dissotsiatsiooniastme määramiseks võib kasutada ka lahuse keemistemperatuuri tõusu. Vede-lik keeb, kui tema aururõhk saab võrdseks välisrõhuga. Et lahuse kohal on aururõhk madalam kui lahusti kohal, peab lahust, selleks et ta hakkaks keema, soojendama kõrgema temperatuurini, võrreldes lahustiga. Joonisel 1 vastab puhta lahusti keemistemperatuurile  $t_{e,0}$ , lahuste A ja B keemitempera-

tuuridele  $t_{e,A}$  ja  $t_{e,B}$ . Keemistemperatuure seob võrratus

$$t_{e,B} > t_{e,A} > t_{e,o}$$

Lahuse keemistemperatuuri tõusu iseloomustavad (I, 6) ja (I, 7) analoogilised valemid:

$$\Delta t_e = K_e m \quad (I, 13)$$

ja

$$K_e = \frac{RT^2}{1000 Q_a} \quad (I, 14)$$

Siin  $\Delta t_e$  - lahuse keemistemperatuuri tõus;  
 $K_e$  - ebullioskoopiline konstant;  
 $Q_a$  - 1 g lahusti aurumissoojus.

Analoogiliselt saab ka i väljendada keemistemperatuuride tõusu kaudu.

Katseliselt on kergem määrata lahuste külmumistemperatuuride langust kui keemistemperatuuride tõusu. Krüoskoopilisel meetodil leitakse eksperimentaalselt  $\Delta t_k$ , milleks määratakse tavaliselt metastaatilise (Beckmanni) termomeetriga lahusti ja lahuse külmumistäpid  $t_{k,o}$  ja  $t_{k,A}$ .

$$\Delta t_k = t_{k,o} - t_{k,A}$$

Eksperimentaalselt määratud  $\Delta t_k$  (või  $\Delta t_e$ ) kaudu võib valemite (I, 8) ning (I, 11) alusel arvutada  $M$  ja  $\alpha$ .

Lahuse külmumistemperatuuri alanemise ja keemistemperatuuri tõusu kohta kehtivate seaduspärasustega on seotud taimede külma- ja kuivusekindlus. Bioloogilised uurimised on näidanud, et normaalsetest tingimustest kõrvalekaldumisel, kas temperatuuri alanemisel või tõusmisel, intensiivistuvad taimedes biokeemilised protsessid, mille juures moodustuvad lahustuvad ained - peamiselt suhkrud. Sellega suureneb rakumahla kontsentratsioon ja alaneb tema külmumistemperatuur (keemistemperatuur tõuseb), mis võimaldab taimel elutegevust jätkata ka temperatuuri langemisel allapoole nulli.

Teiseks on suurema kontsentratsiooni korral rakumahla aururõhk madalam ja vee auramine aeglasem. Sellega aitab taim temperatuuri tõusmisel kaasa vee säilitamisele endas.

#### 4. Osmootne rõhk

Lahjendatud lahuste omaduste uurimine näitab, et aine olek lahustes on väga sarnane tema gaasilise olekuga. Analoo-giliselt gaaside molekulidele toimub ka lahustatud aine ja lahusti osakeste difusioon. Viimane tagab lahuse ühtlase kontsentratsiooni.

Kui eraldada lahus puhtast lahustist või erineva kontsentratsiooniga lahusest poorse vaheseinaga, mis laseb läbi ainult lahusti osakesi, toimub ainult viimaste difusioon. Niisugust lahusti osakeste difusiooni läbi poolläbilaskva vaheseina väiksema kontsentratsiooniga lahusest (või puhtast lahustist) suurema kontsentratsiooniga lahuse suunas nime-tatakse o s m o o s i k s. Suurema kontsentratsiooniga lahu-  
sesse tunginud lahusti põhjustab hüdrostaatilise rõhu. See kasvab osmoosi kulgemisel pidevalt, ühtlasi soodustab ta la-  
husti osakeste tungimist suurema kontsentratsiooniga lahu-  
sest läbi membraani väiksema kontsentratsiooniga lahusesse. Seetõttu saabub lõpuks dünaamiline tasakaal, kus lahusti osa-  
keste difusioon läbi poolläbilaskva kile toimub võrdselt mõ-  
lemas suunas, ning osmoos lakkab.

Rõhku, mis on vaja osmoosi tasakaalustamiseks, nimetatakse o s m o o t s e k s r õ h u k s. Osmootse rõhu katse-  
listel määramistel saadud seaduspärasused võttis 1887. a.  
kokku J. H. van't Hoff:

Osmootne rõhk on võrdne rõhuga, mida lahustatud aine avaldaks ideaalse gaasina, lahusega võrdses ruumalas ja samal temperatuuril.

Osmootse rõhu sõltuvust lahuse kontsentratsioonist ja temperatuurist väljendatakse võrrandiga

$$\pi = c R T, \quad (I, 15)$$

kus  $\pi$  - osmootne rõhk,

$c$  - lahuse molaarne kontsentratsioon.

Võrrand (I, 15) on kehtiv ainult lahjendatud mitteelekt-  
rolüütide lahuste korral.

Taimede kasvamise ja arenemise suhtes on olulise täht-  
susega rakumahla ja mullalahuse osmootse rõhu vahekord. Tai-  
med võivad normaalselt kasvada ainult siis, kui rakumahlal

on kõrgem osmootne rõhk kui mullalahusel. Rakumahla osmootse rõhu liig (nn. hüpertoonia) põhjustab taimekoe rakkudes turgori. Kui aga olukord on vastupidine, s. t. rakumahlal osmootne rõhk on väiksem kui rakku ümbritseval lahusel, algab plasmolüüs, mis viib taime hukkamisele. Taimerakkude mahla osmootne rõhk võib olla erinev, ulatudes tavaliselt 4–20 atmosfäärini. Veelgi kõrgem on see kõrbetaimedel. Mustmullalahuse osmootne rõhk on keskmiselt 2,5 at.

Loomsete kudede osmootne rõhk on tavaliselt kuni 8 at. Loomne organism on võimeline säilitama osmootset rõhku kindlal tasemel organismis oleva veehulga muutmise kaudu. Lahustuvate ainete, näiteks soola, suhkru jt. viimisel organismi tõuseb kudede osmootne rõhk. Sama juhtub, kui organism kaotab vett, näiteks higi näol. Organismi tung viia osmootne rõhk normi piiridesse kutsub esile janu. Vee joomine vähendab kudedes lahustunud ainete kontsentratsiooni ja alandab sellega ka osmootset rõhku.

Ka taimed on võimelised reguleerima kudedes olevate lahuste osmootset rõhku. Taimed rakendavad seejuures aga mitmesuguseid keemilisi protsesse, mis kas suurendavad või vähendavad molekulide arvu rakkudes, millele vastavalt kas tõuseb või alaneb rakumahlal osmootne rõhk.

## II. LAHUSTE ELEKTRIJUHTIVUS

### 1. Erijuhtivus. Ekvivalentjuhtivus

Lahuste elektrijuhtivust põhjustab laetud osakeste -  
ioonide - liikumine. Lahuse võimet elektrit juhtida iseloo-  
mustatakse tema takistuse  $R$  pöördväärtusega - elektrijuhtivu-  
sega  $L$ :

$$L = \frac{1}{R}. \quad (\text{II, 1})$$

Lahuse elektrijuhtivuse määramiseks mõõdetakse elektroodide vahel oleva lahusekihi takistus  $R$ , mis on võrdeline elektroodidevahelise kaugusega  $l$  ja pöördvõrdeline elektroodide pinnaga  $s$ :

$$R = \varrho \frac{l}{s}. \quad (\text{II, 2})$$

Koefitsienti  $\varrho$  nimetatakse eritakistuseks ja tema pöördväärtust erijuhtivuseks:

$$\kappa = \frac{1}{\varrho}. \quad (\text{II, 3})$$

Erijuhtivus  $\kappa$  on järelkult 1-sentimeetrise servapik-  
kusega lahuse kuubi juhtivus ja tema dimensiooniks on  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Paigutades võrrandis (II,2) eritakistuse  $\varrho$  asemele erijuhtivuse pööriväärtuse  $\frac{1}{\kappa}$ , saame

$$R \cdot \kappa = \frac{1}{s}. \quad (\text{II, 4})$$

Ühtede ja samade elektroodide kasutamisel eri lahuste elektrijuhtivuse mõõtmisel on suhe  $\frac{1}{s}$  konstantne. Seda nime-  
tatakse elektroodide konstandiks ja tähistatakse tähega  $C$ .  
Järelkult

$$C = R \cdot \kappa. \quad (\text{II, 5})$$

I liiki juhtide - metallide - erijuhtivused on suured

$\kappa \sim 10^6 - 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Elektrolüütide erijuhtivused on märksa väiksemad:

sulanud NaCl (750°)	$\kappa = 3,40$
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vesilahuse (18°C)	$\kappa = 0,74$
1 N KCl " "	$\kappa = 0,0978$
0,01 N KCl " "	$\kappa = 0,0112$

Lahuse elektrijuhtivus sõltub temperatuurist, elektrolüüdi kontsentratsioonist, ionide laengust ja liikumiskiirusest. Ioonide liikumiskiiruste võrdlemisel kasutatakse nn. absoluutseid kiirusi - katioonil ja anioonil vastavalt  $u_k$  ja  $u_a$ . Absoluutseks nimetatakse iooni liikumiskiirust elektriväljas, kus pingelangus on 1 volt/cm. Hüdratsioonid ja keskkonna takistuse tõttu on ionide liikumiskiirused lahustes palju väiksemad kui molekulide liikumiskiirused gaasides. Tavalisel temperatuuril on ionide liikumiskiirused suurusjärgus  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Teoreetiliselt peaks erijuhtivuse sõltuvus lahustatud aine kontsentratsioonist olema lihtne: ootame  $\kappa$  lineaarset kasvumist kontsentratsiooniga. Praktikas aga kasvab elektrijuhtivus kontsentreeritud lahuse lahendamisel, sest esialgu ei suuda kontsentratsiooni vähenemine tasakaalustada dissootsiooniastme ja aktiivsuskoeffitsiendi suurenemise mõju. Pärast maksimumi langeb  $\kappa$  lahuse kontsentratsiooni vähenemisel. Et ei ole õnnestunud leida lihtsat seaduspärasust erijuhtivuse sõltuvuse kohta lahuse kontsentratsioonist, siis kasutatakse lahuste elektrijuhtivuste võrdlemiseks ekvivalentjuhtivusi.

Ekvivalentjuhtivus  $\lambda$  on arvuliselt võrdne lahusekihil elektrijuhtivusega, kui teineteisest 1 cm kaugusel asuvate paralleelsete elektroodide vahel on lahusehulk, mis sisaldab 1 grammekvivalenti elektrolüüti. Kummagi elektroodi pindala on sel juhul  $\frac{1000}{n} \text{ cm}^2$ . Seega võib ekvivalentjuhtivust avaldada valemiga

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{n} = \kappa \cdot 1000 \cdot V, \quad (\text{II}, 6)$$

kus  $V$  tähistab normaalse kontsentratsiooni ( $n$ ) pöördväärtust - lahjendust;

$\lambda$  dimensiooniks on  $\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{g-ekv.}$

Nõrkade elektrolüütide ekvivalentjuhtivus sõltub lahuse kontsentratsioonist ja on võrdeline dissotsiatsiooniastmega:

$$\lambda_v = \lambda_o \alpha, \quad (\text{II}, 7)$$

kus  $\lambda_o$  tähistab ekvivalentjuhtivust lõpmatul lahjendusel,

$\lambda_v$  aga teatud lahjendusel  $V$ .

Lahuse kontsentratsiooni vähenemisel suureneb vastavalt dissotsiatsiooniastme suurenemisele ka ekvivalentjuhtivus. Küllalt suure lahjenduse juures on dissotsiatsioon täielik ( $\alpha = 1$ ) ning ekvivalentjuhtivus saavutab maksimaalse väärtuse ( $\lambda_o$ ).

K. W. Kohlrausch tõestab katseliselt, et lahjendatud lahustes ei sõltu iooni liikumine teise iooni loomusest. Vastavalt Kohlrausch'i seadusele on ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel võrdne katiooni ja aniooni liikuvuste summaga

$$\lambda_o = \lambda_{o,k} + \lambda_{o,a}. \quad (\text{II}, 8)$$

Ioonide liikuvused on võrdelised nende liikumiskiirusega:

$$\lambda_{o,k} = F u_{o,k},$$

$$\lambda_{o,a} = F u_{o,a}, \quad (\text{II}, 9)$$

kus  $F$  tähistab Faraday arvu.

Seega 
$$\lambda_o = F(u_{o,k} + u_{o,a}). \quad (\text{II}, 10)$$

Ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel on võrdne Faraday arvu ja ioonide absoluutsete liikumiskiiruste summa korutisega.

Elektrijuhtivuse määramise kaudu võib leida nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme ja -konstandi lahuses.

Võrrandi (II, 7) alusel

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_o}. \quad (\text{II}, 11)$$

Ioonide liikuvused ja absoluutsed kiirused lõpmatul lahjendusel (18°C).

Ioon	Kiirus m/s	Liikuvus	Ioon	Kiirus m/s	Liikuvus
H <sup>+</sup>	0,003242	315	OH <sup>-</sup>	0,001812	174
Li <sup>+</sup>	0,000344	33,4	F <sup>-</sup>	0,000483	46,6
Na <sup>+</sup>	0,000456	43,5	Cl <sup>-</sup>	0,000676	65,5
K <sup>+</sup>	0,000665	64,6	Br <sup>-</sup>	0,000697	67,6
Rb <sup>+</sup>	0,000684	67,5	J <sup>-</sup>	0,000685	66,5
Cs <sup>+</sup>	0,000698	68	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,000352	34

Dissotsiatsioonikonstandi määramiseks teiseandatakse Ostwaldi lahjenduseaduse võrrandit

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}, \quad (\text{II, 12})$$

kus K - nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant,  
c - elektrolüüdi kontsentratsioon lahuses.  
Asendades  $\alpha$  väärtuse võrrandist (II, 11), saame

$$K = \frac{\lambda_v^2 \cdot c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_v)}. \quad (\text{II, 13})$$

Tugevate elektrolüütide puhul selgus, et täielik dissotsiatsioon säilib ka kõige kontsentreeritumas lahuses. Ekvivalentjuhtivuse vähenemine on siin seotud ionide omavahealise toime kasvuga. Tugevate elektrolüütide lahjendatud lahuste korral antakse  $\lambda$  sõltuvus kontsentratsioonist hästi edasi Kohlrausch'i valemiga

$$\lambda_v = \lambda_0 - a\sqrt{n}, \quad (\text{II, 14})$$

kus a on lahusti iseloomust sõltuv empiiriline konstant.  
Tugevate elektrolüütide korral nimetatakse ekvivalentjuhtivuste suhet juhtivuskoefitsiendiks:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_0} = f_\lambda, \quad (\text{II, 15})$$

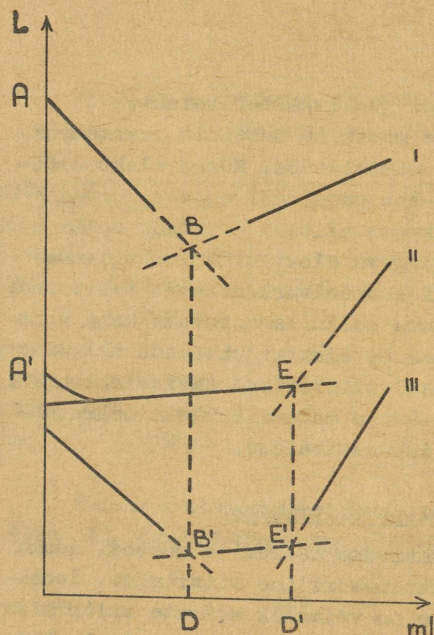
kus  $f_{\lambda}$  on tugeva elektrolüüdi juhtivuskoefitsient.

Lahuste elektrijuhtivuse mõõtmise meetodit rakendatakse laialdaselt keemia-alases uurimistöös. Nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme ja -konstandi määramiste kõrval võib eri- ja ekvivalentjuhtivuse kaudu näiteks arvutada soola hüdrolüüsiastme ja -konstandi, tugeva elektrolüüdi aktiivsuskoefitsiendi ja kompleksiooni ebapüsivuskonstandi väärtused, kindlaks teha raskestilahustuva soola lahustuvuse ning kontrollida lahustite puhtust. Lahuse elektrijuhtivuse määramisel põhineb nn. konduktomeetrilisel tiitrimisel ekvivalentpunkti kindlakstegemine. Elektrijuhtivuse mõõtmise kaudu määratakse näiteks ka viljaterade niiskusesisaldus.

## 2. Konduktomeetriline tiitrimine

Üheks lahuste elektrijuhtivuse määramise meetodi eduka rakendamise näiteks on konduktomeetriline tiitrimine. Ioonide erinevate liikuvuste tõttu on võimalik määrata tiitrimise ekvivalentpunkti lahuse elektrijuhtivuse mõõtmise teel. Nii-sugust tiitrimist nimetatakse konduktomeetriliseks tiitrimiseks ning seda rakendatakse nii neutraliseerimis-, vahetuskuu ka sadestusreaktsioonide puhul. Eriti otstarbekohane on see meetod värviliste ja häguste lahuste korral, samuti hape-te ja aluste segude puhul, millal indikaatori valik ja kasutamine on raskendatud. Konduktomeetriline tiitrimine on eelistatav ka lahuse väikese kontsentratsiooni korral.

Konduktomeetrilistel tiitrimistel määratakse ekvivalentpunkt graafiliselt. Graafikute kuju on eri reaktsioonitüüpide korral erinev. Tugeva happe tiitrimisel alusega asendatakse lahuses liikuvad  $H^+$ -ioonid vähemliikuvate metallioonidega.  $H^+$ -ioonid ühinevad lisatud aluse  $OH^-$ -ioonidega praktiliselt mittedissotsieeruvaks veeks. Tiitrimisel langeb lahuse elektrijuhtivus, kuni kogu hape on neutraliseeritud. Aluse edasisel lisamisel jäävad  $OH^-$ -ioonid lahusesse püsima, mis põhjustab lahuse juhtivuse kasvu. Lahuse elektrijuhtivuse muutumist tiitrimise käigus kujutab joonis 2, I. Juhtivus on väikseim ekvivalentpunktis B, millele vastav punkt D abstsiss-teljel määrab neutraliseerimiseks vajaliku mõõtlahuse hulga.



Joon. 2. Konduktomeetri-  
lise tiitrimise kõver tu-  
geva happe (I), nõrga hap-  
pe (II) ja hapete segu  
(III) korral.

Elektrijuhtivuse mõõtmist nõrga happe ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) tiitri-  
misel tugeva alusega kujutab joonis 2, II. Lõigul AB tõuseb  
juhtivus pidevalt, sest tiitrimise käigus asendub nõrk hape  
hästi dissotsieeruva soolaga. Ekvivalentpunkti ületamisel hak-  
kab elektrijuhtivus lisatava aluse  $\text{OH}'$ -ioonide tõttu veel ki-  
iremini kasvama. Tugevama happe tiitrimisel ilmneb esialgu  
elektrijuhtivuse langus (kõver A'E), mida põhjustab happe  
dissotsiatsiooni tagasitõrjumine soola tekkimisel.

Konduktomeetrilisel tiitrimisel saab segust eraldi mää-  
rata tugeva ja nõrga happe kontsentratsiooni. Kui mõõtlahu-  
sena kasutatakse tugevat alust, siis reageerib viimane esi-  
algu tugeva happega, sest nõrga happe dissotsiatsioon on ta-  
gasi tõrjutud. Pärast tugeva happe neutraliseerimist reagee-  
rib alus nõrga happega (vt. joon. 2, III).

### 3. Elektrijuhtivus mittevesilahustes

Ühendid, mis vesilahustes on tugevateks elektrolüüti-  
deks, juhivad tavaliselt voolu ka teistes lahustites, kui  
nad neis lahustuvad. Polaarsestes, suure dielektrilise kons-

andiga ( $\epsilon$ ) lahustites on ekvivalentjuhtivuse sõltuvus kontsentratsioonist selline nagu vesilahustes. Ekvivalentjuhtivus suureneb lahjenduse kasvades kuni teatud maksimaalväärtuseni, mis vastab ekvivalentjuhtivusele lõpmatul lahjendusel -  $\lambda_0$ . Võrreldes teatud elektrolüüdi  $\lambda_0$  väärtusi erinevates lahustites, leidis P. W a l d e n empiirilisel seose

$$\lambda_0 \eta = \text{konstant}, \quad (\text{II}, 16)$$

kus  $\eta$  on lahusti viskoossus.

Tugeva elektrolüüdina kasutas Walden soola -  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{\text{J}}$ , mis lahustub paljudes orgaanilistes lahustites, sealjuures vähe solvatiseerudes. Kuid ilmneb rida ebaseaduspäraseid kõrvalekaldumisi. Näiteks paljud orgaanilised ühendid dissotsieeruvad hästi vedelas  $\text{HBr}$ -s, kuigi viimase dielektriline konstant on madalam vee dielektrilisest konstandist. Samuti on ammoniumsoolade juhtivus vedelas ammoniaagis suurem kui vees. Arvatakse, et seda põhjustavad reaktsioonid lahusti ja lahustatud aine vahel.

Madala dielektrilise konstandiga lahustite korral esinevad  $\lambda - c$  graafikul miinimumid. Debye-Hückeli teooria (vt. ptk. V, p. 8) alusel selgitatakse seda ionide assotsiatsiooniga. Ioonide assotsiatsioon on seda iseloomulik, mida madalam on lahusti dielektriline konstant, kõrgem ionide valents ning väiksemad ionide mõõtmed. Assotsiatsiooni tulemusena võivad moodustuda ionipaarid (+ -) ja ionkolmikud (+ - + või - + -). Erinevalt esimestest võivad viimased voolu edasi kanda.

Arvatakse, et kui  $\epsilon$  on küllalt madal, siis kontsentratsiooni kasvades tavaliste ionide asemele moodustub teatud määral ionipaare, mille tõttu  $\lambda$  langeb (graafikul miinimum). Veel kõrgematel kontsentratsioonidel asendub osa ionipaaridest ionkolmikutega, mille tõttu elektrijuhtivus kasvab. Neist kujutlustest lähtudes saab teoreetiliselt tulutada teise W a l d e n i reegli

$$\frac{\epsilon^3}{c_{\text{min}}} = \text{konstant}, \quad (\text{II}, 17)$$

kus  $c_{\text{min}}$  on elektrolüüdi kontsentratsioon, mille juures

esineb  $\lambda$ - $c$  graafikul miinimum.

Saab näidata, et kui  $\epsilon$  on kõrgem teatud väärtusest, siis kõrgematel kontsentratsioonidel ei moodustu ionkolmikuid ning miinimumi ei esine.

Pioneerideks mittevesilahuste elektrijuhtivuse uurimisel olid vene füüsiko-keemik I. A. K a b l u k o v (1889) ja tema õpilased.

### III. KEEMILISE TERMODÜNAAMIKA JA TERMO- KEEMIA ALUSED

#### 1. Keemilise termodünaamika aine ja põhimõisted

Teaduslik distsipliin - termodünaamika - uurib energia muundumist, üleminekut ühest vormist teise mitmesugustel protsessidel. Termodünaamika kui teadus tekkis möödunud sajandi keskel, kuigi tema mõningad tähtsad seaduspärasused, nagu Garnot' printsiip ja Hessi seadus olid tõestatud varem. Oma tekkeperioodil uuris termodünaamika peamiselt soojuse ja mehhaanilise energia vahetust, milline probleem tekkis seoses aurumasina rakendamisega. Hiljem on uurimiste ring laienenud teistele energia liikidele, samuti on avardunud termodünaamiliste meetodite praktiline kasutamisalala.

Keemilise termodünaamika aineks on termodünaamika seaduste rakendamine keemilistel protsessidel. Keemiline termodünaamika annab meile seaduspärasused keemilise energia üleminekul teisteks energia vormideks. Samuti määrab ta keemiliste protsesside kulgemise tingimused, suuna ja ulatuse.

Keemilise termodünaamika seadustele alluvad nii keemiatööstuse protsessid kui ka loomades ja taimedes kulgevad biokeemilised reaktsioonid.

Keemiliste reaktsioonidega kaasneb reeglina kas positiivne või negatiivne soojusefekt. Sama kehtib ka allotroopsete muutuste, lahustumise jt. protsesside kohta. Reaktsioonide soojusefektide uurimist teostab termokeemia. Termokeemia kasutab seejuures keemilise termodünaamika poolt tuletatud üldisi energia muundumise seadusi.

Keemilise termodünaamika seadustel põhineb mitmete füüsikalises keemias kasutatavate uurimismeetodite, nagu potentiomeetrilise ioonide aktiivsuste määramise, galvaanilelemendi elektromotoorse jõu määramise, homogeense ja heterogeense

tasakaalu uurimise, kalorimeetriliste määramiste jt. teooriad.

Termodünaamika kasutab mõningaid spetsiaalseid termineid. Süsteemiks nimetatakse keha või kehade gruppi, mis on mõtteliselt eraldatav ümbritsevast. Süsteem võib olla kas homogeenne või heterogeenne. Süsteem on homogeenne, kui tema kõik osad on samasuguse koostisega ja omadustega.

Heterogeenses süsteemis on erineva koostisega või omadustega ja piirpinnaga eraldatavaid osi, mida nimetatakse faasiks. Eralduspinna esinemine süsteemis on vajalik, kuid mitteüllaldane faasi eraldamiseks. Mingi aine kristallide kogumikku, samuti vedeliku tilgakesi loetakse üheks faasiks, kuigi üksikosakesed on teineteisest eraldatud eralduspinnaga.

Süsteemi kõigi keemiliste ja füüsikaliste omaduste kogu määrab tema oleku. Vahetult määratavaid suurusi (temperatuur, kontsentratsioon, rõhk), mis iseloomustavad süsteemi olekut, nimetatakse olekuparameetrik. Vahetult mittemõõdetavaid, kuid süsteemi iseloomustavaid suurusi (siseenergia, entalpia, entroopia) nimetatakse olekufunktsioonideks. Olekuparameetrid ja -funktsioonid ei sõltu protsessi kulgemise teest.

Kas või ühe parameetri muutus põhjustab kogu süsteemi oleku muutuse. Süsteemi oleku muutust nimetatakse termodünaamiliseks protsessiks. Ringprotsessiks ehk tsükliliseks nimetatakse protsessi, mille lõpul on süsteem jõudnud tagasi algolekusse.

Termodünaamilised protsessid jagatakse pöörduvateks ja mittepöörduvateks. Pöörduvaks nimetatakse väga aeglaselt kulgevat, katkestamatust tasakaaluolekute reast koosnevat protsessi. Pöörduva protsessi kaudu saab süsteemi viia algolekusse, ilma et väliskeskkonnas toimuks mingeid muutusi. Pöörduvad protsessid on termodünaamikas ideaalsed olukorrad, mille suhtes kehtivad seadused on märksa lihtsamad kui mittepöörduvatel. Tegelikult on nad ebareaalsed.

Termodünaamiliste protsesside kulgemisel võib süsteemi

ja teda ümbritseva keskkonna vahel kas puududa või esineda energia või ainevahetus. Esimesel juhul on tegemist isoleeritud, teisel mitte isoleeritud süsteemiga.

## 2. Termodünaamika I seadus

Termodünaamika I seadus on üldise energia jäävuse ja muundumise seaduse erijuhtum, selle rakendus soojusprotsessidele. Energia jäävuse seaduse püstitas M. V. Lomonossov ja tema õigsust tõendavad inimkonna praktilised kogemused. Põhiseadusena formuleeris tema K. Helmholtz 1847. a. Seadusel on mitmeid sõnastusi, üks tavalisemaid on:

Isoleeritud süsteemi energia koguhulk on jääv, vaatamata sellele, millised protsessid ka süsteemis toimuvad. Saageli väljendatakse termodünaamika I seadust I liiki perpetuum mobile võimatuse kaudu, s. t. et ei ole võimalik jõumasin, mis teeks tööd energia kuluta.

Energia jäävuse ja muundumise seaduse matemaatilise avaldise tuletab termodünaamika järgmiselt. Oletame, et vaadeldav keha saab väliskeskkonnast protsessi vältel soojushulga  $Q$ . Selle soojuse arvel sooritab ta teatud hulga tööd  $A$ . Inimkonna kogemuste põhjal saame öelda, et ringprotsessi korral on

$$\frac{A}{Q} = \text{konst.} \quad (\text{III, 1})$$

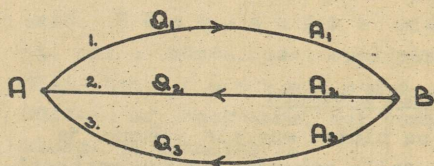
Konstanti, mille suurus sõltub mõõtühikutest, nimetatakse soojuse mehhaaniliseks ekvivalendiks (näiteks 426,8 kgm/kcal). Kui soojust ja tööd mõõta samades ühikutes (näiteks kaloreis), siis ringprotsessi korral on

$$Q = A. \quad (\text{III, 2})$$

Mitteringprotsessi korral muundub soojus mitte ainult tööks, vaid läheb üle ka süsteemi oleku muutmiseks. Üldise võrrandi saab tuletada ringprotsesside kaudu. Toimugu meil, nagu näidatud joonisel 3, kolm protsessi 1, 2 ja 3, mis moodustavad kaks ringprotsessi:

I koosneb 1 + 2

II koosneb 1 + 3



Joon. 3. Termodünaamika I seaduse avaldise tule-  
tusnähtu selgitav skeem.

Võrrandi (III, 2) alusel on  $Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2$

ja  $Q_1 + Q_3 = A_1 + A_3$ .

Lahutades esimesest võrrandist teise saame

$$Q_2 - Q_3 = A_2 - A_3$$

ehk

$$Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3 = \dots$$

s. t. mitteringprotsessi korral  $Q - A$  ei sõltu protsessi teest ja määratakse süsteemi oleku funktsiooni - s i s e e n e r g i a ( $U$ ) muutusega:

$$Q - A = \Delta U \quad (\text{III, 3})$$

Lõpmatult väikeste muutuste korral kirjutatakse

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (\text{III, 4})$$

Siseenergia on süsteemi üldine sisemise energia tagava-  
ra, kuhu kuuluvad molekulide, aatomite ja nende algosakeste  
kõik energia liigid. Tema absoluutväärtust ei ole võimalik  
määrata, küll aga tema muutust süsteemi üleminekul ühest ole-  
kust teise. Et siseenergia on olekufunktsioon, siis tema  
muutus ei sõltu sellest, millist teed mööda protsess kulgeb  
süsteemi minekul teatud olekusse. Olekufunktsiooni muutus  
kujutab täisdiferentsiaali, ja seepärast tähistatakse seda  
võrrandites  $dU$ . Töö ja soojuse pisihulgad sõltuvad aga prot-  
sessi teest, nad ei ole täisdiferentsiaalid ja tähistatakse  
 $\delta A$  ja  $\delta Q$ .

Võrrandid (III, 3) ja (III, 4) on termodünaamika I sea-  
duse matemaatilised väljendused. Avaldised peegeldavad süs-

teemi ja ümbritseva keskkonna vahelistel protsessidel esinevat kahte energia ülekandmise vormi:

- 1) osakeste soojusliikumise energia ülekandmine s o o j u s e n a,
- 2) energia ülekandmine t ö ö kujul, mis on tingitud väliskeskkonna tungide mõjust süsteemile ja sellega seotud süsteemi oleku muutustest.

Mõlemad energia ülekande vormid esinevad tavaliselt koos ja avaldavad mõju süsteemi siseenergiale. Vastavalt kehtivale kokkuleppele loetakse töö positiivseks energia üleminekul süsteemist väliskeskkonda, soojus aga positiivseks, kui energia koondub väliskeskkonnast süsteemi. Selle tõttu on suurus-  
tel  $A$  ja  $Q$  võrrandites (III, 3) ja (III, 4) erinevad märgid.

Üheks lihtsamaks süsteemiks on gaas või nende segu. Tavalisemaks protsessiks on gaasi paisumine või kokkusurumine, kus töö on seotud välisrõhu ületamisega ja avaldatakse diferentsiaalsel kujul ületatava rõhu ja süsteemi ruumala muutuse  $dV$  korrutisena:

$$\delta A = p dV \quad (\text{III, 5})$$

Elektriliste, magnetiliste jt. jõudude vastu summatud (või nende poolt tehtud) töö ei ole seotud süsteemi ruumala muutumisega. Neid töölike tähistatakse  $A_V$  ja nimetatakse kasulikuks tööks. Seega võib võrrandi (III, 4) ümber kirjutada järgmiselt:

$$dU = \delta Q - p dV - \delta A_V. \quad (\text{III, 6})$$

### 3. Hessi seadus

Uurides reaktsiooni soojusefekte tegi H. Hess 1836. a. katseliselt kindlaks järgmise seaduspärasuse:

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

H e s s i s e a d u s on termokeemia põhiseaduseks. Ta tuleneb vahetult termodünaamika I seadusest, on selle rakenduseks keemilistel protsessidel.

Reaktsioonid kulgevad kas püsival rõhul või süsteemi

muutumatu ruumala puhul. Püsival rõhul toimuvate (nn. isobaariliste) protsesside hulka kuuluvad kõik lahtises reaktsiooninõus kulgevad reaktsioonid. Hermeetiliselt suletud aparaaturis teostatavad reaktsioonid kujutavad endast protsesse jääval ruumalal.

Kui süsteemile avaldab toimet ainult muutumatu välisrõhk ja teised tungid puuduvad, saab termodünaamika I seadust avaldada kujul

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V. \quad (\text{III, 7})$$

Süsteemi ruumala muutus kujutab endast alati alg- ja lõppruumalade erinevust ega sõltu muutumise viisist. Seega ei sõltu kõik suurused protsessi toimumise teest:

$$Q_p = \Delta U + p(v_2 - v_1) = \Delta H \quad (\text{III, 8})$$

ehk

$$\delta Q_p = dH. \quad (\text{III, 9})$$

Seega on konstantsel rõhul kulgeva keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdne olekufunktsiooni  $H$  (entalpia) muutusega selles reaktsioonis.

Püsival ruumalal toimuvate reaktsioonide puhul puudub paisumistöö, sest  $dV = 0$ . Siis võib võrrandi (III, 3) esitada kujul:

$$Q_v = \Delta U \quad (\text{III, 10})$$

ehk

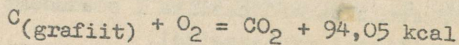
$$\delta Q = dU. \quad (\text{III, 11})$$

Termokeemias kasutatakse nii  $Q_p$  kui ka  $Q_v$ . Soojusefekti-  
de  $Q_p$  ja  $Q_v$  erinevus ilmneb praktiliselt ainult siis, kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained. Siis

$$Q_p = Q_v + p(v_2 - v_1), \quad (\text{III, 12})$$

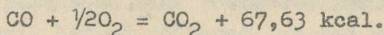
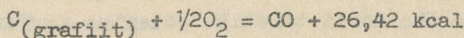
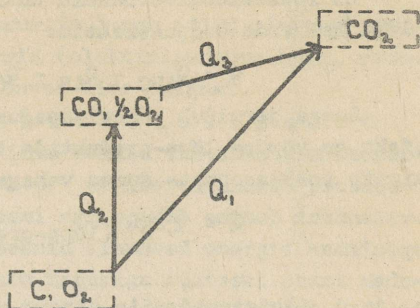
kus  $v_2$  ja  $v_1$  on reaktsiooni gaasiliste produktide ja lähteainete ruumalad.

Reaktsiooni soojusefekti sõltumatust protsessi kulgemise teest kinnitab järgmine näide. Hapniku külluses põleb süsinik  $\text{CO}_2$ -ks.



Reaktsiooni võib teostada ka kahe eraldi toimuva etapina:

Joon. 4. Hessi seaduse kehtivust illustreeriv skeem.



Ilmneb, et kahe etapi soojusefektide summa on samuti 94,05 kcal. Skemaatiliselt on süsiniku põlemisreaktsiooni kaks teed kujutatud joonisel 4.

Hessi seaduse põhjal teostatakse termokeemiliste võrranditega matemaatilisi teisendusi. Lähtudes Hessi seadusest on reaktsioonide soojusefektid arvutatavad termodünaamilistes tabelites toodud ainete tekk- või põlemissoojuste väärtuste kaudu. Tekkesoojuseks nimetatakse soojusefekti, mis kaasneb lihtainete ühinemisel teatud ühendika standardtingimustel ( $t = 25^{\circ}C$  ja  $p = 1 \text{ at}$ ).

Oletame, et tahame arvutada antud reaktsiooni soojusefekti  $Q$ :

$$AB + CD = ABC + D + Q$$

Kirjutame lihtainete tekkereaktsioonide võrrandid koos tekkesoojustega

$$A + B + C = ABC + Q_{ABC}$$

$$A + B = AB + Q_{AB}$$

$$C + D = CD + Q_{CD}$$

Lahutades esimesest võrrandist teise ja kolmanda, saame

$$AB + CD = ABC + D + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_{CD}.$$

Et reaktsioonivõrrandid ühtivad, siis peavad võrdsed olema ka nende soojusefektid:

$$Q = Q_{ABC} - Q_{AB} - Q_{CD}$$

Seega järeldub Hessi seadusest, et reaktsiooni soojusefekt on võrdne lõpp-produktide tekkesoojuste summa ja lähteainete tekkesoojuste summa vahega:

$$Q = \sum n_2 Q (\text{lõpp-produktid}) - \sum n_1 Q (\text{lähteained}), \quad (\text{III, 13})$$

$n_1$  ja  $n_2$  tähistavad siin ainete moolide arvu.

Orgaaniliste ainete korral on tekkesoojusi raske määrata. Seepärast on orgaaniliste ainete reaktsioonide korral otstarbekohane kasutada põlemissoojusi. Põlemissoojuseks nimetatakse aine ühe mooli täieliku põlemise soojusefekti, kui produktideks on lihtsad ühendid -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  jt.

$$Q = \sum n_1 (Q_{\text{lähteained}}) - \sum n_2 (Q_{\text{lõpp-produktid}}).$$

(III, 14)

Reaktsioonide soojusefektide arvutamiseks kasutataksegi võrrandeid (III, 13) ja (III, 14). Hessi seadust rakendatakse ka füsioloogiliste protsesside korral. Näiteks allub toit väga keerulistele muutustele, kuid ühe mooli glükoosi hapenemisel eraldub alati 674 kcal soojust, s. o. niisama palju nagu tema põlemisel kalorimeetris.

#### 4. Termodünaamika II seadus

Mitte kõik protsessid, mis ei ole vastuolus termodünaamika I seadusega, ei toimu tegelikult looduses. Esimene seadus (III, 4) määrab süsteemi teatud siseenergia muutusele vastava soojusefekti ja töö väärtuse erinevuse, kuid ta ei määra seda, millisel hulgal antud protsess teeb tööd. Protsesside kulgemise suund ja ulatus ning soojuse ja töö vastastikuse muundumise piir on määratud termodünaamika teise seadusega.

Iga energia (ka töö) hulk on määratud intensiivsuse ja ekstensiivsuse (mahu) faktori korrutisega. Intensiivsuse faktor näitab energia potentsiaali

(näit. pinge, rõhk, temperatuur jt.) ega sõltu süsteemi suurus-  
 eest. Ekstensiiivsuse faktorid (elektrilaengute hulk, ruum-  
 ala, soojusmahtuvus jt.) sõltuvad aine hulgest.

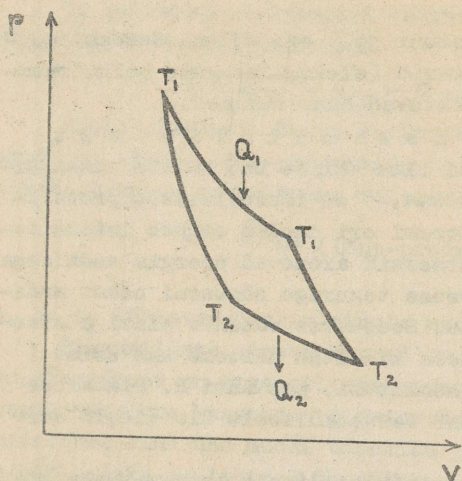
Kasulikku tööd saame isevoolulistest protsessidest, mis kulgevad ilma välise töö kuluta siseener-  
 gia arvel. Praktikast on teada, et isevoolulised protses-  
 sid kulgevad siis, kui süsteemi eri osades esineb intensiiv-  
 suse faktori erinevus. Protsessid arenevad energia andmisega  
 kõrgema tasemega intensiivsuse teguriga süsteemi osast mada-  
 lama nivooga süsteemi osale. Seejuures väheneb alati süsteemi  
 intensiivsuse faktor. Seda kinnitab näiteks üks esimesi  
 termodünaamika II seaduse sõnastusi, mis anti R. Clausiuse  
 poolt 1850. a.: soojus läheb isevooluliselt üle ainult soo-  
 jemalt kehalt külmemale.

Soojus ja töö on kaks põhimõtteliselt erinevat energia  
 ülekande vormi. Katsed näitavad, et töö võib vahetult suu-  
 rendada mis tahes energia liiki süsteemis ning on soojuseks  
 piiramatult üleviidav. Kuid soojus läheb vahetult (ilma tööke-  
 muutumata) vaid siseenergia suurendamiseks. Soojuse muundu-  
 mine tööks toimub aga ainult osaliselt. Vastavalt sellele  
 andis W. Thomson-Kelvin 1851. a. termodünaamika II seaduse-  
 le järgmise sõnastuse: pole võimalik perioodiliselt töötav  
 masin, mille tegevuse ainsaks resultaadiks oleks töö saami-  
 ne soojendajalt võetud soojusest (II liiki perpetuum mobile  
 on võimatu).

Termodünaamika II seaduse avaldise tuletas S. Carnot  
 1824. a. soojusmasinate töötamise teoreetiliste aluste ana-  
 lüüsil. Seejuures lähtus Carnot kahest isotermiliselt (kons-  
 tantsel temperatuuril) toimuvast ja kahest adiabaatilisel-  
 (ilma soojusvahetuseta) toimuvast protsessist koosnevast  
 pöörduvast tsüklist ehk ringprotsessist (vt. joon. 5).

Soojusmasinana töötav keha saab tsükli jooksul soojushul-  
 ga  $Q_1$ , annab jahutajale ära soojushulga  $Q_2$  ja vahe  $Q_1 - Q_2$   
 arvel teeb tööd. Saadud töö hulk on joonisel 5 määratud tsük-  
 li poolt piiratud kujundi pindalaga. Protsessi kasuteguri  
 ( $\eta$ ) määrab suhe:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (\text{III, 15})$$



Joon. 5. Carnot' ring-  
protsess.

Vastavalt Carnot-Clausiusse teoreemile ei sõltu Carnot' pöörduva ringprotsessi järgi töötava soojusmasina kasutegur töötava keha ainest, vaid ainult soojendaja ja jahutaja temperatuuride vahest:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{III, 16})$$

või väikeste muutuste korral

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{\delta T}{T},$$

millest

$$\delta A = Q \frac{\delta T}{T}. \quad (\text{III, 17})$$

Võrrandid (III, 16) ja (III, 17) on termodünaamika II seaduse matemaatilisteks võrranditeks.

Carnot' tsükkel on idealiseeritud ringprotsess, mille kasutegur vastavalt Carnot' teoreemile on antud temperatuuri vahemikus kõige suurem. Temaga võrreldakse reaalseid soojusmasinaid.

Mittepöörduvatel protsessidel on kasutegur väiksem kui pöörduvatel.

Üldkujul

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (\text{III, 18})$$

Siin vastab võrdusmärk pöörduvale ja võrratuse märk mittepöörduvale protsessile. Mittepöörduvatel protsessidel esinevad "soojuskaod" ning seepärast on võrrandi (III, 18) parema poole väärtus suurem.

### 5. Vaba ja seotud energia

Termodünaamika II seaduse järgi ei saa soojus muunduda tööks konstantsel temperatuuril. Küll võivad seda teha keemiline, elektrienergia jt. energialiigid. Süsteemi üldise energia seda osa, mis võib konstantsel temperatuuril tööks muunduda, nimetatakse v a b a k s e n e r g i a k s (F). Olekufunktsiooni - vaba energia - võttis termodünaamikas kasutusele H. Helmholtz (1892). Teist osa süsteemi siseenergiast, mida võib ühelt kehalt üle anda teisele ainult soojusena, nimetatakse s e o t u d e n e r g i a k s (G). Seotud energiat väljendatakse tavaliselt olekufunktsiooni entroopia (S) kaudu:

$$G = T S. \quad (\text{III, 19})$$

Seega  $dU = dF + TdS.$  (III, 20)

Vaba energia muutust rakendatakse laialdaselt keemilistes arvutustes, sest ta väljendab püsival ruumalal (siis puudub paisumistöö) ja temperatuuril kasulikuks tööks muunduva siseenergia osana ka süsteemi "töövõimet". Vastavalt termodünaamika II printsiibile kulgevad isevoolulised protsessid energia üleminekuga kõrgemalt nivoolt madalamale ja süsteemi vabaenergia vähenemisega

$$\Delta F < 0. \quad (\text{III, 21})$$

Seega vaba energia muutuse märk näitab, kas protsess võib areneda isevooluliselt või mitte. Protsess areneb kuni tasakaaluni, kus vaba energia on minimaalne.

Pöörduvatel protsessidel muundub süsteemi (ka keemilise reaktsiooni) vaba energia täielikult tööks.

$$A_{\text{pöörduv}} = A_{\text{maks.}} = - \Delta F \quad (\text{III, 22})$$

Seotud energia muutumise tõttu eraldub samaaegselt ka soojust:

$$Q_{\text{pöörduv}} = T \Delta S. \quad (\text{III, 23})$$

Täiesti mittepöörduva protsessi korral on süsteemi töö võrdne nulliga ( $A_{\text{mittepöörduv}} = 0$ ) ja kogu siseenergia muutus läheb üle soojuseks:

$$Q_{\text{mittepöörduv}} = \Delta U. \quad (\text{III, 24})$$

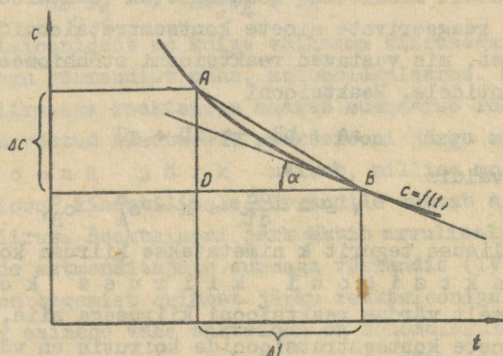
Keemiliste reaktsioonide korral iseloomustab maksimaalne kasulik töö ka reageerivate ainete reageerimisvõimet ehk nn. k e e m i l i s t s u g u l u s t. Isevooluliselt saavad isotermilised reaktsioonid kulgeda ainult siis, kui nende maksimaalne töö on positiivne  $A > 0$ . On olemas mitu meetodit keemilise reaktsiooni maksimaalse töö määramiseks. Ühel neist peatume kursuse järgnevas osas (vt. ptk. V, p. 3).

#### IV. KEEMILINE KINEETIKA

##### 1. Reaktsiooni kiirus

Keemilised protsessid arenevad väga erineva kiirusega. On reaktsioone, mis toimuvad hetke vältel (plahvatused, aluse reaktsioon happega), teised vajavad aga aastaid ja isegi sajandeid, et tekiks märgatavas hulgas reaktsiooni produkte (näiteks vesiniku reageerimisel hapnikuga tavalisel temperatuuril). Keemilise reaktsiooni kiirus on suure praktilise tähtsusega. Ta on oluliseks faktoriks vastava protsessi rakendamisel praktikas.

Reaktsiooni kiirust defineeritakse reageerivate ainete kontsentratsiooni muutusena ajaühikus. Seda muutust iseloomustab graafik (joonis 6), kus ordinaatteljele on kantud kontsentratsioon  $c$  ja abstsisssteljele aeg  $\tau$ . Kontsentratsi-



Joon. 6. Reageeriva aine kontsentratsiooni muutumine reaktsiooni käigus.

ooni aja muutuste suhe määrab reaktsiooni keskmise kiiruse ajavahemikul  $\Delta\tau$

$$v_{\text{keskm.}} = - \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \tan \widehat{ABD}. \quad (\text{IV, 1})$$

Miinusmärk näitab, et kontsentratsioon  $c$  ja aja  $\tau$  muutused on vastassuunalised (ajaliselt kontsentratsioon väheneb). Ajavahemiku  $\Delta\tau$  vähenemisel punkt A läheneb punktile B (joonis 6) ning reaktsiooni keskmine kiirus läheneb tõelisele kiirusele. Reaktsiooni tõeline kiirus on seega kontsentratsiooni tuletis aja järgi ehk kõvera antud punktis tõmmatud puutuja tõusunurga tangens.

$$v_{\text{tõel.}} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} - \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = - \frac{dc}{d\tau} = \tan \alpha. \quad (\text{IV, 2})$$

Et  $c/\tau$  diagrammil esineb kõver, on eri ajamomentidel puutuja tõusunurk erinev. Seega on reaktsiooni kiirus ajaliselt muutuv suurus. Reaktsiooni kiirus sõltub peale kontsentratsiooni veel reageerivate ainete iseloomust, temperatuurist, reaktsiooni keskkonnast ja katalüütiliste protsesside korral katalüsaatori iseloomust ja selle hulgast.

## 2. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus kontsentratsioonist.

### Reaktsiooni järk

Vastavalt massitoime seadusele on reaktsiooni kiirus võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega astmetes, mis vastavad reaktsiooni stöhhiomeetrilistele koefitsientidele. Reaktsiooni



kiiruse avaldis

$$v = - \frac{dc}{d\tau} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (\text{IV, 3})$$

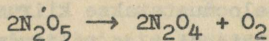
kus võrdelisuse tegurit  $k$  nimetatakse kiiruse konstandiks.

Reaktsiooni kiiruse konstant on arvuliselt võrdne reaktsiooni kiirusega siis, kui reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutis on võrdne ühega. Reaktsiooni kiiruse konstant ei sõltu reageerivate ainete kontsentratsioonist, kuid sõltub reageerivate ainete iseloomust, temperatuurist, katalüsaatorist ja selle kontsentratsioonist.

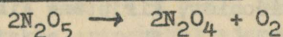
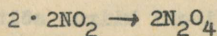
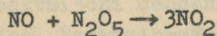
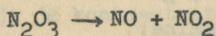
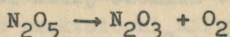
Vastavalt reaktsiooni elementaaraktist osavõtnud molekulide arvule jaotatakse keemilisi reaktsioone monomolekulaarseks või trimolekulaarseks. Vastavalt võrrandile (IV, 3) on erinevad ka nende reaktsioonide kiiruste avaldised:

$$v = k_1c; \quad v = k_2c^2; \quad v = k_3c^3.$$

Kiiruse konstantide indeksid viitavad reaktsiooni molekulaarsusele. Kuigi reaktsiooni võrrand väga sageli osutab kõrgema molekulaarsusega reaktsioonile, koosneb kogu protsess üksikuist staadiumeist, vahereaktsioonidest, mis on monomolekulaarsed või bimolekulaarsed. Kolme molekuli samaaegse kokkupõrkamise tõenäosus on väga väike ning seepärast esineb ka trimolekulaarseid reaktsioone harva, rääkimata kõrgemast molekulaarsusest. Näiteks reaktsioon

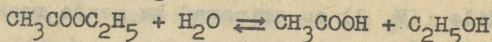


koosneb järgmistest vahereaktsioonidest:



Vahereaktsioonidest on kõige väiksema kiirusega esimene, mis on, nagu võrrandist näha, monomolekulaarne. See kõige madalama kiirusega reaktsioon määrab summaarse reaktsiooni kiiruse. On võetud kasutusele reaktsiooni järgu mõiste. Reaktsiooni järk näitab, millise molekulaarsusega reaktsiooni kineetilisele võrrandile vastab antud reaktsiooni kiirus. Reaktsiooni järk ühtib arvuliselt kontsentratsioonide astmenäitajate summaga võrrandis (IV, 3). Antud näites on tegemist esimest järku reaktsiooniga, sest kiirust määrav esimene vahereaktsioon on monomolekulaarne. Sageli ühtivad reaktsiooni molekulaarsus ja järk (monomolekulaarsed reaktsioonid on esimest järku). Juhul kui üks reaktsioonist osavõttev aine esineb suures liias, puudub sel-

line kokkulangevus. Siis nimetatakse reaktsiooni p s e u d o m o l e k u l a a r s e k s. Näiteks estrite hüdrolyüsil on vett liiaga ning reaktsioon

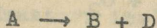


on esimest järku, kuigi reaktsioonist võtab osa kaks molekuli.

On tuntud ka nullindat järku reaktsiooni, mille kiirus ei sõltu reageerivate ainete kontsentratsioonist. Nende hulka kuuluvad gaasiliste ainete katalüütilised lagunemisreaktsioonid, näiteks  $\text{NH}_3$  lagunemine volframil ja HI lagunemine kullal.

Samuti ei sõltu reaktsiooni kiirus tahkete ainete kontsentratsioonist, küll aga nende pinna suurusest.

Eri nev at järku reaktsioonide kiiruse sõltuvust kontsentratsioonist iseloomustatakse kiiruse konstandi K sõltuvusega kontsentratsioonist ja väljendatakse vastavates kineetilistes võrrandites. Esimest järku reaktsiooni



kineetiline võrrand on järgmine:

$$-\frac{dc}{dt} = K_1 c_A.$$

Et monomolekulaarse reaktsiooni kiirus sõltub alati ainult ühe aine kontsentratsioonist, kirjutame lihtsustamiseks

$$-\frac{dc}{dt} = K_1 c. \quad (\text{IV, 4})$$

Siit

$$-\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c} = \int_{\tau_2}^{\tau_1} k d\tau$$

$$\text{ja} \quad k_1 = \frac{2,303}{\tau_2 - \tau_1} \log \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{IV, 5})$$

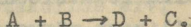
Juhul kui  $\tau_1 = 0$ ,  $c_1 = c_0$ ,  $\tau_2 = \tau$ ,  $c_2 = c$ , saame

$$k_1 = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{c_0}{c}. \quad (\text{IV, 6})$$

Esimest järku reaktsiooni kiiruse konstandi dimensiooniks on  $\tau^{-1}$  ja ta ei sõltu seega kontsentratsiooni mõõtühikute

valikust. Esimest järku reaktsioonidena tuleb vaadelda ainete lagunemisreaktsioone kõrgemal temperatuuril, samuti ka radioaktiivset lagunemist.

Teist järku reaktsioonina võib vaadelda bimolekulaarset reaktsiooni



Lihtsamal juhul, kui ainete A ja B lähtekontsentratsioonid on võrdsed, väljendub teist järku reaktsiooni kineetiline võrrand järgmiselt:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_2 c^2, \quad (\text{IV, 7})$$

kust peale integreerimist piirides  $\tau = 0$  kuni  $\tau$ -ni ja  $c_0$ -st kuni  $c$ -ni:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{c_0 - c}{c_0 c} \quad (\text{IV, 8})$$

Siin  $c$  on reageerivate ainete kontsentratsioon ajamomendil  $\tau$ . Kiiruse konstandi dimensiooniks on  $\tau^{-1} \cdot c^{-1}$

ning teist järku reaktsiooni kiiruse konstandi arvuline väärtus sõltub aja ja kontsentratsiooni mõõtühikutest.

Keemilise reaktsiooni mehhanismi uurimisel on oluline tema järgu tundmine. Reaktsiooni järku saab määrata mitmel viisil.

1. A s e n d u s m e e t o d. Eksperimentaalsetest andmetest arvutatakse erinevatel ajamomentidel reaktsiooni kiiruse konstandid, kasutades seejuures esimese, teise ja kolmanda järgu reaktsiooni kiiruse konstandi võrrandeid. Reaktsiooni järgu määrab võrrand, mille järgi arvutatud konstandi väärtused erinevatel ajamomentidel on ühesuguse väärtusega.

2. G r a a f i l i n e m e e t o d. Sellel meetodil uuritakse aja ja kontsentratsiooni omavahelist sõltuvust. Reaktsiooni järk määratakse aja ja kontsentratsiooni vastava funktsiooni lineaarsest sõltuvusest. Esimest järku reaktsiooni korral esineb lineaarne sõltuvus aja ( $\tau$ ) ja kontsentratsiooni logaritmi ( $\ln c$ ) vahel. Teist järku reaktsiooni korral on lineaarses sõltuvuses aeg ( $\tau$ ) ja kontsentratsiooni pöördväärtus ( $\frac{1}{c}$ ).

3. P o o l e s t u s a j a m e e t o d. Reaktsiooni järku määratakse ka nn. poolestusaja ja kontsentratsiooni vahelisest sõltuvusest. P o o l e s t u s a e g on aeg, mille jooksul reageerib pool lähtemomendil ( $\tau = 0$ ) olemasolnud ainehulgast. Esimest järku reaktsiooni korral arvutatakse poolestusaeg  $\tau_p$  kinetilisest võrrandist (IV, 6), asendades reageeriva aine kontsentratsiooni antud ajamomendil algkontsentratsiooni poole väärtusega:

kui  $c = 0,5 c_0$ , siis

$$\tau_p = \frac{0,6932}{k_1} . \quad (\text{IV, 9})$$

Sellest tuleb järeldada, et esimest järku reaktsiooni poolestusaeg ei sõltu aine lähtekontsentratsioonist.

Teist järku reaktsiooni korral arvutatakse poolestusaeg teist järku reaktsiooni kiiruse konstandi võrrandist (IV, 8) analoogiliselt esimest järku reaktsiooni poolestusajaga:

kui  $c = 0,5 c_0$ , siis

$$\tau_p = \frac{1}{k_2 c_0} . \quad (\text{IV, 10})$$

Teist järku reaktsiooni poolestusaeg on pöördvõrdeline reageeriva aine algkontsentratsiooniga.

Peale nimetatud meetodite on olemas veel teisi meetodeid reaktsiooni järgu määramiseks.

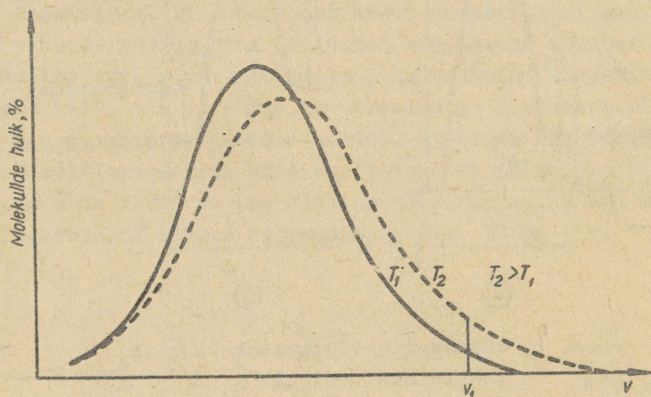
### 3. Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele

Kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele ja massitoime seadus tulenevad sellest, et reaktsiooni toimumiseks on vajalik reageerivate ainete osakeste kokkupõrkumine. Kuid kokkupõrgete arvu analüüs (näiteks gaaside korral) näitab, et sageli väike osa kokkupõrkeist viib tegelikult reaktsioonile. Et toimuks reaktsioon, peavad olema ületatud molekuli sidemete energia ja osakestevahelised tungid. Selleks on vaja energiat, sõltumata asjaolust, kas tegemist on ekso- või endotermilise reaktsiooniga. Energiat omandavad molekulid tavaliselt soojuse näol või omavahelistest kokkupõrge-

test. Aktiivsete molekulide arvu ja kõigi molekulide arvu suhte määrab Maxwell-Boltzmanni üldine jaotuse seadus

$$N^* = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{IV, 11})$$

- kus  $N^*$  - aktiivsete molekulide arv,  
 $N$  - kõigi molekulide arv,  
 $E$  - aktiveerimisenergia,  
 $e$  - naturaallogaritm alus.

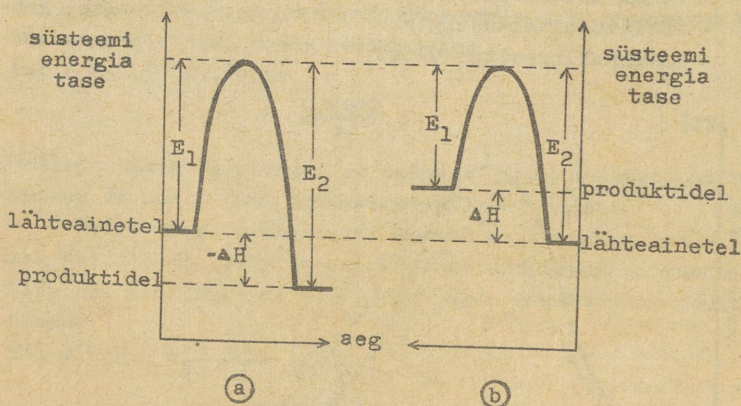


Joon. 7. Molekulide kiiruste jaotus kahel eri temperatuuril.

Joonisel 7 on toodud molekulide jaotus kiiruste (energia) järgi kahel eri temperatuuril. Abstsisssteljele on kantud molekulide kiirused, ordinaatteljele eri kiirustega molekulide protsendilised hulgad. Molekulide koguhulga määrab abstsissstelje ja kõvera vahelise graafikuosa pindala. Graafikust selgub, et molekule, mille kiirus on suurem kui  $v_1$  (minimaalne vajalik energia reaktsiooni tekkimiseks), on kõrgemal temperatuuril ( $T_2$ ) rohkem kui madalamal temperatuuril ( $T_1$ ), kuid nende arv moodustab siiski võrdlemisi väikese osa molekulide üldarvust.

Võrrandis (IV, 11) esinev aktiveerimisenergia  $E$  on energia, mida peab andma tavalistele molekulidele, et saaksi-

me aktiivsed molekulid. Aktiviseerimisenergiat võib vaadelda potentsiaalse barjäärina, mis tuleb ületada, et reaktsioon toimuks (joonis 8). Joonisel on aktiviseerimisenergia märgitud  $E_1$ -ga. Lähteainete aktiviseerimiseks kulutatud energia eraldub reaktsiooni kulgemisel kas osaliselt või täielikult ( $E_2$ ).



Joon. 8. Süsteemi energiataseme muutus reaktsiooni käigus.

Alg- ja lõppainete energiatasemete vahe määrab entalpia muutuse  $\Delta H$  ehk reaktsiooni soojusefekti  $Q_p$ . Jooniselt on näha, et eksotermilisel reaktsioonil  $E_2 > E_1$  ja  $0 < \Delta H = E_2 - E_1$ ; endotermilise reaktsiooni korral on  $E_2 < E_1$  ning  $0 > \Delta H = E_2 - E_1$ .

Et Maxwell-Boltzmanni võrrandis on temperatuur astmenäitajas, on temal vastavalt suur mõju reaktsiooni kiirusele. Seda väljendab ka empiiriline van't Hoffi reegel, mis on kehtiv suhteliselt madala temperatuuri ja väikese temperatuurivahemiku korral. Van't Hoffi reegli matemaatiline väljendus on järgmine:

$$\frac{k_t + 10^\circ}{k_t} = 2 \text{ kuni } 4, \quad (\text{IV}, 12)$$

kus  $k_t$  - kiiruse konstant temperatuuril  $t$ ,

$k_t + 10^\circ$ . - kiiruse konstant temperatuuril  $t + 10^\circ$ .

Kiiruse konstantide suhet temperatuuridel  $t + 10^\circ$  ja  $t$  nimetatakse reaktsiooni kiiruse t e m p e r a t u u r i - k o e f i t s i e n d i k s. See näitab, mitu korda muutub reaktsiooni kiirus temperatuuri muutumisel  $10^\circ$  võrra.

Temperatuuri muutus toimub seega aritmeetilises, reaktsiooni kiiruse muutumine aga geomeetrilises progressioonis. Näiteks temperatuuri tõstmisel  $100^\circ$  võrra kasvab reaktsiooni kiirus vähemalt  $2^{10} = 1024$  korda.

Reaktsiooni kiiruse suurt kasvu temperatuuri suhteliselt väikese tõusu puhul põhjustab suurenenud aktiivsete molekulide arv, mitte aga molekulide keskmine kineetiline energia kasv, mis on võrdeline absoluutse temperatuuriga. Reaktsiooni kiiruse analüüs näitab, et ta ei ole võrdeline vahenditult reageeriva aine kontsentratsiooniga, vaid reageeriva aine aktiivse osa kontsentratsiooniga. Seega avaldub reaktsiooni kiirus võrranditest (IV, 3) ja (IV, 11) järgmiselt:

$$v = k' c_A^a \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot c_B^b \cdot e^{-\frac{E_B}{RT}} \quad (\text{IV, 13})$$

või kasutades üldist aktiveerimisenergiat  $E$ , mis sisaldab nii molekuli A aktiveerimisenergiat  $E_A$  kui ka molekuli B aktiveerimisenergiat  $E_B$

$$v = k' c_A^a \cdot c_B^b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{IV, 14})$$

Võrranditest (IV, 14) ja (IV, 3) võib arvutada reaktsiooni kiiruse konstandi:

$$k = k' e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{IV, 15})$$

Logaritmidest võrrandit (IV, 15) saadakse Arrheniuse võrrand

$$\log k = A - \frac{B}{T}, \quad (\text{IV, 16})$$

mis seob reaktsiooni kiiruse konstandi, temperatuuri ja aktiveerimisenergia. Esinevate konstantide A ja B väärtused on:

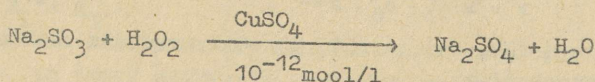
$$A = \log k' \quad \text{ja} \quad B = -\frac{E}{2,303 R} .$$

Võrrandi (IV, 16) kaudu on võimalik arvutada reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendi ja aktiveerimisenergia väärtused.

#### 4. Katalüüs

Keemilise reaktsiooni kiirusele võivad mõju avaldada ka mitmesugused lisandid, mis reaktsiooni lõpuks jäävad keemiliselt ja hulgaliselt muutumatuks. Selliseid aineid, mis kiirendavad või ka aeglustavad reaktsiooni, nimetatakse **katalüsaatoriteks**. Reaktsiooni kiiruse muutumist katalüsaatorite toimel nimetatakse **katalüüsiks**. Ekslik oleks seejuures vaade, et katalüsaator ei võta reaktsiooni käigust üldse osa. Paljudel juhtudel moodustab katalüsaator reaktsioonist osavõtvate ainete ühendeid, vaheprodukte, millest ta reaktsiooni edasises käigus eraldub esialgses hulgas. Samuti võivad muutuda katalüsaatori füüsikalised omadused. Näiteks kristalne  $MnO_2$ , mis katalüseerib  $KClO_3$  lagunemisreaktsiooni, on reaktsiooni lõpuks muutunud amorfseks pulbriks.

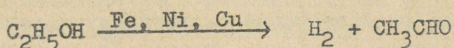
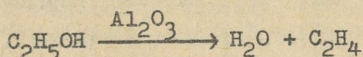
Tähelepanuväärne on, et juba väga väike katalüsaatori hulk kiirendab reaktsiooni. Näiteks kiirendab  $CuSO_4$  määratavalt  $Na_2SO_3$  oksüdeerimisreaktsiooni vesilahuses juba kontsentratsioonis  $10^{-12}$  mool/l.



Siiski on reaktsiooni kiirus ligilähedasetl proportsionaalne lisatud katalüsaatori hulga. Pöördvate reaktsioonide korral katalüsaator ei nihuta tasakaalu, vaid kiirendab võrdsetl mõlema, nii otse- kui ka vastassuunas toimuva reaktsiooni kiirust. Seega jääb muutumatuks ka tasakaalukonstant, mis väljendab mõlema reaktsiooni kiiruse konstantide suhet:

$$K = \frac{k_1}{k_2} .$$

Iseloomulik on katalüsaatori toime spetsiifilisus. Katalüsaator kiirendab teatud reaktsiooni, viimasel võib aga olla mitu katalüsaatorit. Näiteks võib etanool laguneda veeks ja etüleeniiks, aga ka vesinikuks ja atseetaldehüüdiks. Esimest reaktsiooni kiirendavad alumiiniumoksiid, savi jt., teist metallid - raud, nikkel, vask.

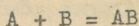


Kõrvalised lisandid võivad omakorda mõjutada katalüsaatori toimet. Katalüsaatori toimet vähendavaid aineid nimetatakse katalüsaatori mürgideks. Näiteks arseen, sinihape ja sublimaas on tugevad mürgid, mis paratüliseerivad fermentide toime organismis, on analoogiliselt "mürgitava" toimega ka platinale kui katalüsaatorile.

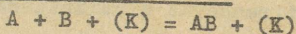
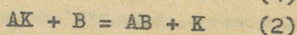
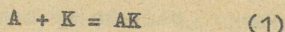
Kuid teiste ainete väikesed lisandid võivad katalüsaatori aktiivsust ka tugevasti suurendada. Niisuguseid "katalüsaatorite katalüsaatoreid" nimetatakse promootoriteks. Näiteks kasutatakse küllastamatute orgaaniliste ühendite hüdrogeniseerimisel katalüsaatorina niklit, tema toime tõstmiseks aga promootorina alumiiniumoksiidi. Milles seisneb promootori toime, ei ole veel suudetud täpselt kindlaks teha.

Nüüdisajal tehakse vahet homogeense ja heterogeense katalüüsi vahel. Esimest iseloomustab ainete ja katalüsaatori kuuluvus ühte faasi. Heterogeensel katalüüsil on katalüsaator ja reageerivad ained eri faasides.

Kui kogu süsteem, kus toimub katalüüs, moodustab gaaside segu või lahuse, on tegemist homogeense katalüüsiga. Homogeensel katalüüsil seletatakse katalüsaatori toimet reaktsiooni kiirusele tavaliselt vahetult ühendite teooriaga. Selle järgi võib aeglaselt kulgev reaktsioon

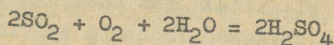


märgatavalt kiirenda seetõttu, et katalüsaatori K manulsel kulgevad kiiresti järgmised reaktsioonid:

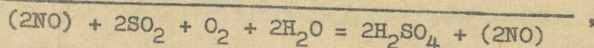
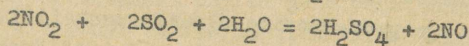
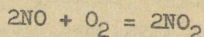


See skeem seletab hästi katalüsaatori muutumatust reaktsiooni lõpuks ja on kooskõlas faktiga, et katalüütiline toime on võrdeline katalüsaatori hulgaga (sest esimese reaktsiooni kiirus peab olema võrdeline aine K kontsentratsiooniga). Paljudel juhtudel on õnnestunud eksperimentaalselt tõestada vahepealsete ühendite tekkimist. Reaktsiooni kiirus kasvab seepärast, et vahereaktsioonide (1) ja (2) aktiveerimisenergia on madalam kui algreaktsioonil.

Homogeense katalüüsi näiteks gaasilises faasis on väävelhappe saamine nitroosimeetodil. Iseenesest (ilma katalüsaatorita) kulgeb reaktsioon

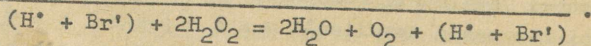
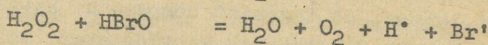
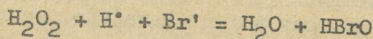


äärmiselt aeglaselt, kuid lämmastikoksiidi manulusel, mis antud juhul on katalüsaatoriks, kulgevad kiiresti reaktsioonid



kusjuures NO hulk ei vähene.

Homogeense katalüüsi näiteks lahuses on vesinikperoksiidi lagundamine broomvesiniku kui katalüsaatori abil. Reaktsioon kulgeb kahes staadiumis:

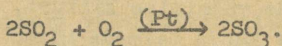


Paljudel juhtudel on homogeenses katalüüsis katalüsaatoriks vesinik või hüdroksiidioon. Selliste katalüütiliste

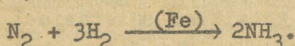
protsesside hulka kuuluvad: sahharoosi inversioon, estri seebistamine, estrifikatsioon, amiidide hüdrolüütiline lagundamine jt.

Heterogeense katalüüsi tähtsaima liigina esinevad gaaside reaktsioonid tahketel katalüsaatoritel. Oluline tähtsus on siin katalüsaatori pinnal. Viimase suurendamiseks pihustatakse katalüsaator ja kantakse tahkele, suure pinnaga "kandjale". "Kandjatena" kasutatakse silikageeli, aktiivsütt, alumiiniumoksiidi, asbesti jt.

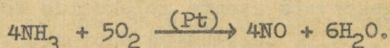
Paljud heterogeensed katalüütilised protsessid on suure praktilise tähtsusega. Näiteks vääveltrioksiidi saamine väävelhappe tootmisel kontaktmeetodil, kus katalüsaatorina rakendatakse plaatinat või divanaadiumpentoksiidi



Ammoniaagi süntees, kus katalüsaatoriks on raud



Ammoniaagi oksüdeerimisel kasutatakse katalüsaatorina plaatinat:



Heterogeense katalüüsi eri liik - fermentatiivne katalüüs on äärmiselt suure tähtsusega loomade ja taimede elutegevuses. Fermentid ehk ensüümid on kõrgmolekulaarsed ühendid, mis oma keemilise koosseisu poolest kuuluvad liht- või liitvalkude hulka. Tänu fermentide kaasabile reageerivad loomsetes ja taimsetes kudedes märgatava kiirusega ained, mis muidu on keemiliselt inertsed. Näiteks hüdrolüüsutärklis süljes esineva fermenti ptüaliini toimel üsna kergesti, peaaegu neutraalses keskkonnas. Väljaspool organismi (i n v i t r o) hüdrolüüsutärklis alles kõrgemal temperatuuril tugevalt happelises keskkonnas.

Fermentide õpetuse arengus on suure tähtsusega E. F i s c h e r i tööd möödunud sajandi lõpul, millega selgitati ensüümide spetsiifiline toime. Fermentide klassifitseerimisel lähtutakse tavaliselt kas nende keemilisest koostisest ja struktuurist või reaktsioonidest, mida nad katalüüsivad. Kõige suurema tähtsusega on mitmesuguse hüdrolüüsireaktsiooni-

de soodustajad - hüdrolaasid ja hapendus-taandusfermendid (peamiselt oksüdaasid). Viimaste toime selgitamisel on põhjanevad nõukogude akadeemikute A. N. B a c h i ja V. I. P a l l a d i n i tööd.

Ainult tänu fermentidele on mõeldavad organismis toimuvad toitumis-, ainevahetus-, hingamis- jt. protsessid. Kuid fermentatiivsed protsessid on olulised mitte ainult organismide elutegevuses, vaid tänapäeval rakendatakse fermente laialdaselt rahvamajanduses - nii tööstuses kui ka põllumajanduses. Juba ammust ajast on fermente kasutatud piima hapendamisel, juustu ja leiva valmistamisel, suhkru alkohoolisel käärimisel piirituse ja õlle valmistamisel, veinide valmistamise kiirendamiseks jne. Tänapäeval reguleeritakse fermentide abil näiteks viljade valmistamise kiirust, taimsete kudede suhkruisaldust ja selle kaudu taimede külma- ja kuivusekindlust.

Ka heterogeense katalüüsi seletamisel saab mõnedel juhtudel kasutada vahepealsete ühendite tekkimise teooriat. Peamist osa aga etendab heterogeense katalüüsi puhul adsorptsioon, s. o. reageerivate ainete molekulide kogunemine katalüsaatori pinnale. Selle tulemusena suureneb tunduvalt reageerivate ainete kontsentratsioon katalüsaatori pinnal, mis avaldab mõju reaktsiooni kiirusele. Kuid ainult sellest ei piisaks täheldatava kiiruse kasvu seletamiseks. Samuti ei seleta adsorptsioon katalüsaatorite spetsiifilist toimet. Arvatakse, et peamiseks reaktsiooni kiirenemist põhjustavaks teguriks on adsorbeerunud molekulide aktiivsuse suurenemine katalüsaatori välise jõuälja toimel.

Juba 1886. a. avaldas D. I. M e n d e l e j e v mõtte, et "kehade kokkupuutepunktides muutub aatomite sisemise liikumise olukord osakestes, see aga määrabki keemilisi reaktsioone". Adsorbeerunud molekuli ja katalüsaatori vastastikune toime sõltub nende mõlemate iseloomust, millega seletub ka katalüüsi spetsiifilisus. Seejuures on tähtis aktiveeritud, mitte aga lihtne füüsikaline adsorptsioon.

Kogu katalüüsi protsessi tahkel katalüsaatoril võib jaotada kolme etappi:

- 1) reageerivate ainete difusioon katalüsaatori pinnale;

2) adsorptsioon katalüsaatoril, reaktsioon ja produktide desorptsioon;

3) produktide difusioon katalüsaatori pinnalt.

Reaktsiooni kineetika seisukohalt on kõige tähtsam teine etapp, kuna tavalistel temperatuuri tingimustel keemiline reaktsioon katalüsaatoril kulgeb aeglasemalt komponentide difusioonist pinnale ja pinnalt.

Uurimuste tulemusel on kujunenud ka teine heterogeense katalüüsi juhtprintsip, nimelt et aktiveeritud adsorptsioon ei toimu mitte kogu katalüsaatori pinnal, vaid on lokaliseeritud selle vähestes aktiivsetes punktides või pinnasades. Katalüsaatori toime sõltub oluliselt aktiivsete tsoonide arvust, asetusest ja aktiivsusest. Sellega seletub katalüsaatori valmistamisviisi mõju ta aktiivsusele, samuti promotorige ja mürkide toime. Promotorid muudavad katalüsaatori pinnareljeefi mitmekesisemaks ja sellega suurendavad aktiivsete tsoonide arvu. Mürgid, adsorbeerudes aktiivsetel tsoonidel, blokeerivad need ja muudavad katalüsaatori mitteaktiivseks.

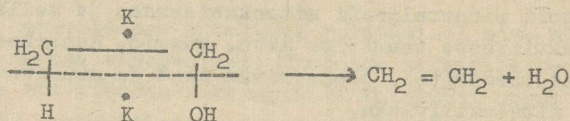
Oletatakse, et ühe ja sama katalüsaatori pinnal on olemas erinevaid tüüpe aktiivseid tsoone, mis katalüseerivad erinevaid reaktsioone. Sellega saab seletada katalüsaatori osalist mürgitumist ühe reaktsiooni suhtes ja toime täieliku säilimist teise reaktsiooni suhtes. Näiteks katkestab vesinik ammoniaagi lagunemise plaatinil, kuid sama platinil katalüütiline toime joodvesiniku lagunemise suhtes säilib täielikult.

Aktiivsete tsoonide osa suhtes katalüüsil ei ole veel ühtseid seisukohti. Tuntud on H. S. T a y l o r i teooria (1925), mille järgi aktiivsete tsoonide olemasolu pinnal on seotud pinna füüsikalise ebaühtsusega. Aktiivsed tsoonid paiknevad kristallide tippudes ja servade otstes.

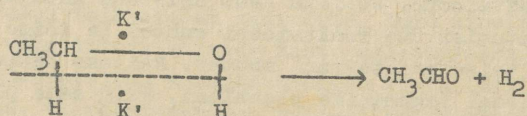
S. Z. R o g i n s k i (1936) väitis, et aktiivsed tsoonid ei ole seotud pinna füüsikalise, vaid keemilise ebaühtsusega. Pinna keemiline ebaühtsus on tekitatud promotorige poolt. Roginski pani aluse katalüüsi elektronteooriale. Reageerivate molekulide adsorptsioon katalüsaatori pinnal sõltub elektronide jaotusest nivoode järgi katalüsaatori pind-

mistes kristallides.

A. A. B a l a n d i n i m u l t i p l e t t i d e teooria (1929) nõuab katalüsaatorite pindmiste aatomite ja reageerivate ainete molekulides olevate aatomite paigutuses geomeetrilist vastavust. Teooria järgi on aktiivseteks tsentriteks "multipletid", s. o. väikesed kristallvõre osad katalüsaatori pinnal, mis on regulaarse konfiguratsiooniga. Promootorite toime seletub sellega, et nad kas ehitavad multipleti lõpuni või muudavad selle ehitust. Adsorbeeruv molekul võib asetuda multipletile mitmesugusel viisil, vastavalt sellele nõrgendatakse ka molekulis esinevad sidemed, ja katalüüsi mehhanism võib olla erinev. Tähistades punktiga (•) erinevate katalüsaatorite K ja K' kristallvõre osakesi, võib etanooli molekuli kahte erinevat lagunemist kujutada järgmiselt:



ja



On veel teisigi vaateid, nagu N. I. Kobõzevi ansamblite teooria; N. N. Semjonov vaatleb katalüüsi ahelreaktsioonina jne. Kokkuvõttes puuduvad heterogeense katalüüsi teoorias veel täielikult ühtsed seisukohad.

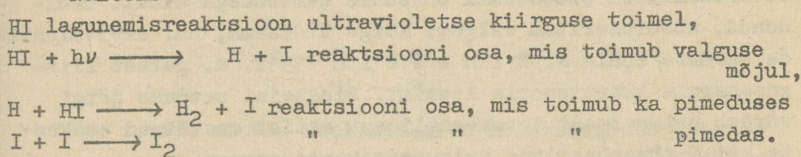
## 5. Fotokeemilised protsessid

F o t o k e e m i l i s t e k s nimetatakse reaktsioone, mis toimuvad valguse mõjutusel. Fotokeemilistel protsessidel on ainete ergastamiseks vajalik valgusenergia (mitte aga soojus, nagu tavaliselt). Fotokeemilistel protsessidel muundub valguskiirte energia keemiliseks energiaks.

Valgusele omistatakse nii laineline kui ka korpuskulaarne iseloom. Fotokeemiliste protsesside selgitamisel lähtutakse valguse korpuskulaarsest teooriast.

Fotokeemilised protsessid võivad olla otsesed ja sensibiliseeritud. Otsesest fotokeemilistel protsessidel absorbeerivad reageerivate ainete molekulid valguskvante ehk footoneid, mis põhjustab molekulide ergastuse ja reaktsiooni.

Näiteks:



Tähendab, fotokeemilistel reaktsioonidel esinevad nii valguse absorptsiooniga seotud protsessid kui ka protsessid, mis ei vaja valgust.

$h\nu$  tähistab valguse osakest - footonit, kusjuures  $h$  - P l a n c k'i konstant ( $6,62 \cdot 10^{-27}$  erg.s),  
 $\nu$  - võnkesagedus (tavalise valguse korral  $4 \cdot 10^{14}$  -  $8 \cdot 10^{14}$  sekundis).

Võnkesagedus leitakse valguse levimiskiiruse ( $c$ ) ja lainepikkuse ( $\lambda$ ) suhte kaudu:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}.$$

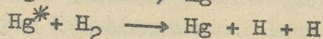
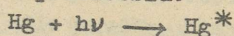
Näiteks ultravioletse kiirguse korral lainepikkusega 2080 Å on

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2080 \cdot 10^{-8}} = 1,44 \cdot 10^{15}.$$

Footoni absorptsiooni tulemusena saavutatud ergastatuse olek kestab gaasilistel ainetel ca  $10^{-8}$  sekundit. Kui selle aja vältel reaktsioon ei toimu, eraldub energia footonina või antakse kokkupõrkel edasi teisele osakesele.

Sensibiliseeritud reaktsioonidel absorbeeritakse valgusteiste, reaktsioonist mitte osavõtvate osakeste poolt. Näiteks  $\text{H}_2$  lagundamine Hg aurude juuresolekul. Kui kiiritada  $\text{H}_2$  ultravioletvalgusega  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ , eralduks kiirgusel 112 kcal mooli kohta. Kuigi  $\text{H}_2$  sidemeenergia on 103,4 kcal,  $\text{H}_2$

molekulid ei lagune, sest nad ei absorbeeri antud kvante. See toimub alles Hg aurude juuresolekul. Kokkuvõttes leiavad aset järgmised protsessid:



Siin tähistab  $\text{Hg}^*$  aktiveeritud elavhõbeda aatomit.

Juba 1817. a. tegi Z. G r o t h u s s kindlaks, et fotokeemilisel protsessil on suure tähtsusega ainult neeldunud, absorbeeritud valgus. Kõige üldisema, nn. ekvivalentide seaduse andis A. E i n s t e i n 1912. a. pärast kiirgusenergia kvantteooria loomist. Einsteini seaduse järgi võrdub primaarsest fotokeemilisest aktist osavõtnud osakeste arv  $N$  absorbeeritud valguseosakeste arvuga.

$$N = \frac{E}{h\nu} . \quad (\text{IV}, 17)$$

$E$  tähistab neeldunud valgusenergia hulka.

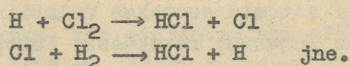
Et primaarsele protsessile võivad järgneda pimedad reaktsioonid, kasutatakse kvantsaagise ( $\gamma$ ) mõistet, mis iseloomustab valguskvandi toime efektiivsust.

$$\text{kus} \quad \gamma = \frac{n}{N}, \quad (\text{IV}, 18)$$

$n$  - kõikidest järkudest osavõtnud molekulide arv.

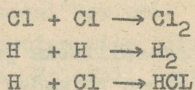
Kvantsaagise arvulised väärtused ulatuvad  $10^{-3}$  -  $10^6$ -ni. Kui kõik valgust absorbeerivad molekulid tegelikult ka reageerivad, on kvantsaagis võrdne ühega ( $\gamma = 1$ ). Juhul kui kõik molekulid ei jõua reageerida, vaid annavad osa saadud energiast edasi, siis on kvantsaagis väiksem kui üks ( $\gamma < 1$ ). Kui aga reaktsiooni "valgetele" järkudele kaasuvad ka "pimedad", on  $\gamma > 1$ . Näiteks eespool toodud HI lagunemisreaktsioonil on  $\gamma = 2$ . Kvantsaagis võib kasvada väga suureks, kui "pimedad" järgud arenevad ahelreaktsiooniks. Näiteks on vesiniku ja kloori ühinemisreaktsioonil kvantsaagis  $\gamma = 10^5$ . Sellele reaktsioonile esitas W. N e r n s t 1918. a. ahelmehhanismi, mida ka tänapäeval õigeks peame.





Molekuli dissotsiatsioon toimub klooril kergemini kui vesinikul.

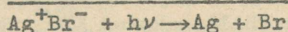
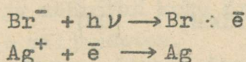
Sellel ahelal on sadu tuhandeid lülisid. Ta kulgeb, kuni ahel ei katke H või Cl aatomite eraldumise tõttu, mis võib toimuda järgmiselt:



Olgu toodud mõnede reaktsioonide kvantsaagiste tabel.

Reaktsioon	Ergastava kiirguse $\lambda$ (Å)	$f$
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	2070 - 2820	2
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	2070 - 2530	2
$\text{CH}_3\text{CoCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Co}$	3130	2
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	2100	0,15
$\text{Co} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2$	4000 - 4360	$10^3$
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	4000 - 4360	$10^5$
$2\text{Fe}^{++} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{+++} + 2\text{I}^-$	5790	1
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3110	$> 7$

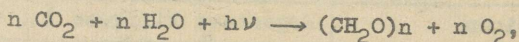
Praktiliselt laialdaselt rakendatava fotokeemilise reaktsiooni näiteks on fotograafiline protsess. Siin projekteeritakse fotografeeritav kujutis fotoaparaadi läätsede süsteemi abil fotoplaadi (filmi) valgustundlikule kihile. Viimane koosneb želatiinist, milles on kolloidselt dispergeeritud hõbebromiid. Valgustatud kohtades toimub elektroni üleminek halogeniidioonilt hõbedaioonile.



Nagu näeme reaktsiooni võrrandist, on siin kvantsaagis üks

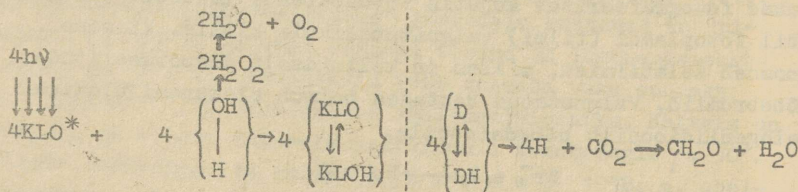
( $f = 1$ ). Broomi aatomid seotakse želatiini poolt. Hõbe aga koguneb tulevase kujutise rakukesse. Fotoplaadi ilmutamisel avaldavad taandajad toimet ainult nendele AgBr kolloidosakes-tele, milles leidub juba taandatud hõbedat. Fotoplaadi kin- nitamisel liigne, mõjutamata AgBr lahustatakse tavaliselt naatriumtiosulfaadi lahuses. Fotomaterjalide valgustundlik- kuse laiendamiseks infrapunasele alale kasutatakse sensibili- saatoreid - orgaanilisi värvaineid - , mis adsorbeeruvad AgBr osakestel.

Kõige tähtsamaks fotokeemiliseks protsessiks on kaht- lemata süsiniku assimilatsioon taimedes päikesevalguse mõju- tusel. Summaarselt kirjutatakse seda reaktsiooni tavaliselt järgmiselt:



kuid see ei ava reaktsiooni tõelist mehhanismi. Nagu selgi- tas K. A. T i m i r j a z e v (1877), on selles fotosüntee- sis sensibilisaatoriks klorofüll. Hilisemad uurimised on näidanud, et klorofüll absorbeerib seejuures valgust laine- pikkusega 6500-4610 Å.

1940. a. näitasid A. P. V i n o g r a d o v ja R. W. T e i s s märgitud aatomite meetodit kasutades, et fotosün- teesil eralduval hapnikul on sama isotoopne koostis kui vees. Tähendab, hapniku allikaks ei ole mitte kulutatud  $\text{CO}_2$ , vaid raku vesi. A. N. T e r e n i n (1951) tõendas katsetega, et klorofüll ei ole ainult valgusenergia edasiandjaks, vaid võ- tab ka ise osa protsessi vaheetappidest. Tähistades kloro- fülliosakest KLO-ga on Terenini järgi protsessi skeem järg- mine:



Fotosünteesi esimesel etapil lagundavad valguse neeldu- misega ergastatud klorofülliosakesed  $\text{KLO}^*$  vee molekule. Nel- jast vee molekulist tekib kaks molekuli vesinikperoksiidi ja neli vesiniku aatomit. Vesinikperoksiid laguneb veeks ja mo-

lekulaarseks hapnikuks, mis eralduvad atmosfääri. Vesinik taandab klorofüllil KLOH-ks. Edasi kulgevad ensümaatilised (fermentatiivsed) protsessid. Taandatud klorofüll annab vesiniku edasi fermentidele - dehüdraas -, millelt vesinik antakse edasi süsinikdioksiidi taandamiseks.  $\text{CH}_2\text{O}$  rühmadest sünteesitakse süsivesikuid kui ka valke ja rasvu.

M. C a l v i n (Kaliforniast) ja tema koolkond on andnud täieliku fotosünteesi kemismi.

Fotokeemiliste protsesside kiiruse määrab valguskvantiide juurdevoolu kiirus. Molekuli ergastamise akt ise toimub väga kiiresti. Juhul kui valgus neeldub täielikult, on reaktsiooni kiirus võrdeline langeva valguse intensiivsusega  $I_0$ :

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_1 I_0, \quad (\text{IV}, 19)$$

ja järelikult ei sõltu reageerivate ainete kontsentratsioonist (reaktsioon on nullindat järku).

Kui aine saadab aga osa kiirgusest tagasi, tuleb  $I_0$  asendada langenud ja süsteemist lahkunud valguse  $I$  intensiivsuste vahelise  $I_0 - I$ . Vastavalt L a m b e r t - B e e r i seadusele on eraldunud kiirguse intensiivsus:

$$I = I_0 e^{-\alpha cd}, \quad (\text{IV}, 20)$$

kus  $\alpha$  - neeldumiskoeffitsient,  
 $c$  - valgust neelava aine kontsentratsioon,  
 $d$  - valgust neelava kihi paksus.

Seega võib primaarse fotokeemilise akti kiiruse sõltuvust kontsentratsioonist väljendada võrrandiga

$$-\frac{dc}{d\tau} = K_1 I_0 (1 - e^{-\alpha cd}). \quad (\text{IV}, 21)$$

Kui pimedad järgud kulgevad küllalt kiiresti, siis määratakse protsesside üldine kiirus võrranditega (IV, 20) ja (IV, 21). Paljudel juhtudel kulgevad aga sekundaarsed reaktsioonid aeglaselt ja määravad kogu protsessi kineetika, mis on siis keeruliselt väljendatav.

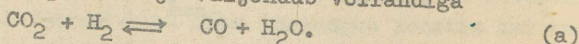
Fotokeemiliste protsesside kiirused sõltuvad vähem temperatuurist kui tavalised reaktsioonid. Temperatuurikoefitsient on enamasti 1-1,5.

## V. KEEMILINE TASAKAAL

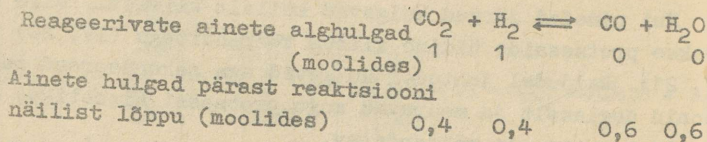
### 1. Massitoime seaduse rakendamine pöörduvate reaktsioonide korral

On teada paljud reaktsioonid, kus võetud aine ei muutu täielikult uuteks, ehk nagu öeldakse, reaktsioon ei lähe lõpuni. See toimub neil juhtudel, kui reaktsiooniproduktid astuvad omavahel reaktsiooni, andes esialgseid lähteaineid. Selliseid reaktsioone, mis kulgevad nii otse kui ka vastasuunas, nimetatakse pöörduvateks.

Näiteks reageerivad süsinikdioksiid ja vesinik teineteisega kõrgel temperatuuril, andes süsinikoksiidi ja vee. See reaktsioon on pöörduv ja väljendub võrrandiga

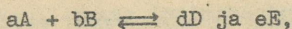


Katselisel teel on kindlaks tehtud, et kui segada 1 gramm-molekul süsinikdioksiidi 1 gramm-molekuli vesinikuga ja soojendada segu temperatuurini 1200°C, siis kulgeb reaktsioon kuni 0,6 gramm-molekuli süsinikoksiidi ja samasuguse hulga veeauru tekkimiseni. Järelikult jääb võetud ainetest reageerimata 0,4 gramm-molekuli süsinikoksiidi ja 0,4 gramm-molekuli vesinikku:



Kui lähtuda samasugustel tingimustel süsinikoksiidist ja veest, jõuaksime samale lõpptulemusele.

Oletame, et toimub pöörduv reaktsioon, mida väljendab üldvõrrand



kus A ja B on kaks ainet, millest tekivad kaks uut ainet D ja E. Tähed a, b, d ja e on vastavate ainete stöhhiomeetriselised koefitsiendid reaktsiooni võrrandis. Kui nimetada otse-suunas kulgevat reaktsiooni esimeseks ja vastassuunas kulgevat reaktsiooni teiseks, kujunevad nende kiiruste avaldi-  
sed vastavalt massitoime seadustele (IV, 3) järgmisteks

$$v_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

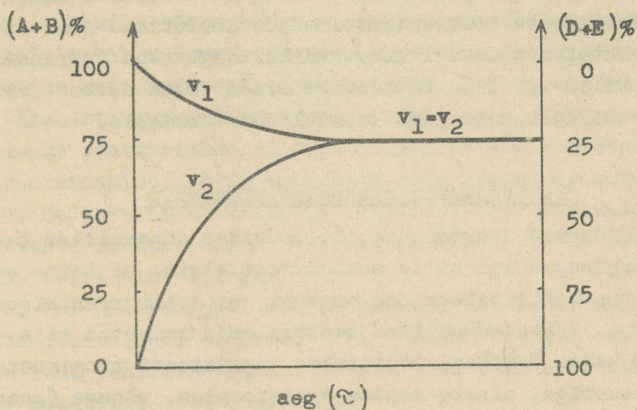
ja

$$v_2 = k_2 \cdot c_D^d \cdot c_E^e.$$

Algul on lähteainete A ja B kontsentratsioonid suured ning esimese reaktsiooni kiirus vastavalt suur, kuid koos sellega väheneb A ja B kontsentratsioon ja kiirus  $v_1$ . Vastavalt produktide D ja E kontsentratsiooni kasvule kasvab aga järjest teise reaktsiooni kiirus  $v_2$ . Lõpuks saabub dünaamiline tasakaal, millal mõlema reaktsiooni kiirused saavad võrdseks, s. o.

$$k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b = k_2 \cdot c_D^d \cdot c_E^e.$$

Graafiliselt on see kujutatud joonisel 9.



Joon. 9. Pöörduva reaktsiooni dünaamilise tasakaalu skeem.

Võrrandi ümberkujundamisel saame

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}.$$

Et  $k_1$  ja  $k_2$  on jäävad suurused, siis on ka nende suhe jääv suurus. Tähistades selle suuruse tähega  $K_C$ , saame

$$K_C = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}. \quad (V, 1)$$

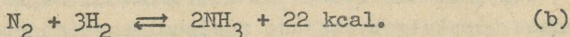
Jäävat suurust  $K_C$  nimetatakse t a s a k a a l u k o n s t a n d i k s (kontsentratsioonide järgi). See on igale reaktsioonile iseloomulik suurus, mis ei olene kontsentratsioonist, kuid muutub temperatuuri muutumisel. Tema füüsikalist mõtet on kerge mõista, kui võtta arvesse, et ta võrdub suhtega  $k_1:k_2$  ja järelikult näitab, mitu korda algsuunaline reaktsioon toimub kiiremini kui vastassuunaline reaktsioon samal temperatuuril ja ühega võrduvate kontsentratsioonide puhul.

Võrrand (V, 1) väljendab matemaatilisel massitoime seadust pöörduvatel reaktsioonidel: keemilise tasakaalu korral on reaktsiooni produktide kontsentratsioonide korrutise suhe lähteainete kontsentratsioonide korrutisse jääv suurus ja nimetatakse tasakaalukonstandiks. Nagu näha võrrandist (V, 1), tuleb iga aine kontsentratsioon võtta astmes, mis on võrdne molekuli kordajaga reaktsiooni võrrandis.

## 2. Tasakaalu nihkumise printsiip

Pöörduvaid reaktsioone iseloomustab dünaamilise tasakaalu saabumine. Kuigi selle saabumisest alates ei toimu enam ainete kontsentratsioonides muutusi, ei lakka reaktsioonide toimumine. Vastassuunalised reaktsioonid toimuvad siis võrdse kiirusega. Tasakaal määratakse reaktsiooni tingimustega: temperatuuriga, ainete kontsentratsiooniga, rõhuga (gaasiliste ainete korral). Ka kõige väiksem tingimuste muutus muudab tasakaaluseisundit, andes eelised ühele reaktsioonile, sest muutuste mõju nendele ei ole ühesugune. Toimub t a s a k a a l u n i h k u m i n e.

Suure praktilise tähtsusega on lämmastiku ja vesiniku reageerimine ammoniaagiks. Selle pöörduva reaktsiooni kaudu seotakse õhu lämmastik ja saadakse ammoniaak:



Kasutades tasakaalu võrrandit on kerge määrata, kuidas nihkub tasakaal ühe või teise reageeriva aine kontsentratsiooni muutumisel

$$K_c = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3}$$

Oletame, et me pärast tasakaalu saavutamist suurendame vesiniku kontsentratsiooni gaaside segus. Et suhe

$$\frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3}$$

on antud protsessi jaoks jääv, siis peab murru nimetaja (vesiniku kontsentratsiooni) suurenemine häirima tasakaalu ja kiirendama seda reaktsiooni, mis soodustab nimetaja vähenemist ja ühtlasi lugeja suurenemist, s. t. lämmastiku ja vesiniku molekulide muundumist ammoniaagiks. Kui selle reaktsiooni kiirenemise tõttu taastub endine suhe reageerivate ainete vahel, tekib uuesti tasakaal, kuid selle juures osutub lämmastiku kontsentratsioon väiksemaks, kui ta oli enne vesiniku lisamist, ammoniaagi kontsentratsioon aga suureneb. Sama tulemus saavutatakse ilmselt ka lämmastiku kontsentratsiooni suurendamisel. Siit saab teha kaks tähtsat järeldust:

1. Selleks et võimalikult täielikult ära kasutada üht pöörduvasse reaktsiooni astuvatest ainetest, tuleb temasse toimida teise aine liiaga.

2. Kui üht produkti sel määral, kuidas ta tekib, kõrvaldada reaktsiooni sfäärist, siis nihkub tasakaal vahetpidamata tema tekkimise suunas ja sel teel saab pöörduva reaktsiooni praktiliselt lõpuni viia.

Temperatuuri tõus kiirendab kõiki keemilisi reaktsioone, kuid erinevate protsesside puhul on see kiirendus erinev. Seetõttu on uue tasakaalu saabumisel kõigi ainetes kontsent-

ratsioon teistsugune kui enne. Igale temperatuurile vastab oma tasakaaluolek. Suund, milles tasakaal temperatuuri muutumisel nihkub, on määratud van't Hoffi seadusega:

Temperatuuri tõusul nihkub tasakaal selle reaktsiooni suunas, mis kulgeb soojuse neeldumisega (endotermiline protsess), temperatuuri alanemisel aga vastassuunas (eksotermiline protsess). Seega toimub ammoniaagi sünteesireaktsioonil tasakaalu nihkumine ammoniaagi tekkimise suunas temperatuuri alanemisel.

Üldisemat seadust, mis määrab mitmesuguste tegurite mõju tasakaalus olevale süsteemile, tuntakse Le Chatelier' printsiibi nime all:

Kui muuta ühte tingimustest, mille juures süsteem on keemilises tasakaalus, näiteks temperatuuri, kontsentratsiooni või rõhku, siis nihkub tasakaal selle reaktsiooni suunas, mis toimib vastu tekitatud muutusele.

Rõhu muutmisega (reageerivate ainete segu kokkusurumise teel) saab tasakaalu nihutada siis, kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained. Vastavalt Le Chatelier' printsiibile peab tasakaal seejuures nihkuma selle reaktsiooni suunas, mis nõrgendab toimunud muutust, s. o. vähendab rõhku, kui seda oli suurendatud, ja suurendab rõhku, kui seda oli vähendatud. Kinnises ruumis võib jääval temperatuuril rõhu muutus esineda reaktsiooni tulemusena ainult sel juhul, kui reaktsiooniga kaasneb gaasiliste ainete molekulide üldarvu muutumine.  $\text{NH}_3$  sünteesil tekib ühest molekulist lämmastikust ja kolmest molekulist vesinikust kaks molekuli ammoniaaki. On ilmne, et ammoniaagi tekkimine põhjustab kinnises rõhus rõhu alanemise. Kui pärast tasakaalu saabumist gaasisegu kokku suruda ja sellega rõhku suurendada, hakkab tasakaal vastavalt Le Chatelier' printsiibile nihkuma paremale ( $\text{NH}_3$  tekke suunas), ja rõhk alaneb taas.

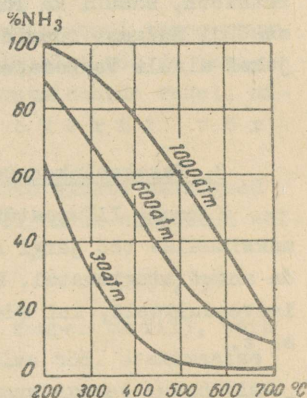
Rõhu suurenemisel nihkub tasakaal väiksema arvu gaasi molekulide tekkimise suunas, rõhu vähenemisel aga suurema arvu molekulide tekkimise suunas. Kui reaktsiooni käigus gaasiliste ainete molekulide arv ei muutu (näiteks võrrandis a), ei häiri tasakaalu ei rõhu suurendamine ega vähendamine.

Katalüsaatori lisamine tasakaalus olevale süsteemile ei

muuda selle tasakaaluolekut, sest katalüsaator kiirendab võrdsele määrale nii algsuunalist kui ka vastassuunalist reaktsiooni. Siiski on katalüsaatorite tähtsus pöörduvate reaktsioonide puhul väga suur. Näiteks  $\text{NH}_3$  tekib võrrandi (b) järgi soojuse eraldumisega. Seepärast ei ole võimalik reaktsiooni kiirust suurendada temperatuuri tõstmisega, sest sellega saaks tasakaal nihutatud vasakule, s. o. ammoniaagi lagunemise suunas. Katalüsaatori kasutamine - antud juhul metalliline raud käsnataolise massina, mis sisaldab ühtlasi väga vähesel määral alumiiniumi ja kaaliumi, annab võimaluse kiirendada tasakaalu saabumist temperatuuri tõstmata ja sel viisil saada samal hulgal ainet lühema ajaga.

Praktiliselt teostatakse ammoniaagi sünteesi lämmastikust ja vesinikust temperatuuril umbes  $500^\circ\text{C}$ , kusjuures tasakaalu termilist nihet vasakule kompenseeritakse suure rõhuga. Joonis 10 näitab piltlikult, kuidas muutub ammoniaagi hulk tasakaalu puhul sõltuvalt temperatuurist ja rõhust.

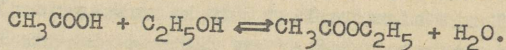
Joon. 10. Ammoniaagi saagise sõltuvus rõhust ja temperatuurist.



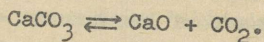
Rõhul 4000-5000 at toimub ammoniaagi sünteesi 100%-lise saagisega ka ilma katalüsaatorita.

Eespool vaadeldud juhtudel olid reageerivad ained ja samuti produktid gaasid. Gaaside segu moodustab ühe faasi ning seega on tegemist nn. h o m o g e e n s e t a s a k a a l u g a. Homogeenne tasakaal võib esineda ka lahuses. Näiteks

on estri tekkinud happest ja alusest pöörduv reaktsioon:



Kui pöörduvast reaktsioonist osavõtvad ained on eri faasides, nimetatakse moodustuvat tasakaalu heterogeenses e k s. Heterogeense pöörduva reaktsiooni näiteks on kaltsiumkarbonaadi lagunemine kuumutamisel:



Kui reaktsioonist võtavad osa tahked ained, siis nende kontsentratsioonid ei muutu ega kuulu tasakaalukonstandi avaldisse, nii nagu nad ei kuulunud reaktsiooni kiiruse avaldisse (vt. ptk. IV, p. 2). Seepärast kujuneb tasakaalukonstandi avaldiseks kaltsiumkarbonaadi lagunemisreaktsioonil:

$$K = c_{\text{CO}_2}.$$

Avaldisest järeldub, et kaltsiumkarbonaadi termilisel lagunemisel suletud anumal ei sõltu süsinikdioksiidi kontsentratsioon, samuti ka rõhk, kaltsiumkarbonaadi ega kaltsiumoksiidi hulgast ruumis. Süsinikdioksiidi rõhk sõltub antud juhul ainult temperatuurist.

### 3. Tasakaalukonstant ja reaktsiooni maksimaalne töö

Kursuse III peatükis vaadati seda, kuidas reaktsiooni maksimaalse töö järgi otsustada, kas reaktsioon võib kulgeda antud tingimustel. Reaktsioonid, ka pöörduvad, kulgevad isevooluliselt, kui süsteem teeb vaba energia arvel tööd, s. t.

$$A > 0.$$

Teiselt poolt saab tasakaalukonstandi järgi otsustada, millisel reaktsioonil pöörduvas protsessis on antud tingimustel suurem kiiruse konstant (samuti kiirus) ja millised ained esinevad tasakaalu korral suuremas kontsentratsioonis.

Kui pöörduval protsessil saabub keemiline tasakaal, siis süsteemi vaba energia on minimaalne ning süsteem ei tee tööd:

$$A_{\text{max}} = 0, \text{ sest } \Delta F = 0.$$

Teiselt poolt peavad tasakaalu korral ainete kontsentratsioonid olema sellised, et nad vastaksid tasakaalukonstandi väärtusele. Kui süsteemis ei ole tasakaalu, toimuvad temas muutused, mis on suunatud vaba energia vähenemisele ja samuti kontsentratsioonide vastavusse viimisele tasakaalukonstandiga.

Õeldust järeldub, et peab olema kindel seos reaktsiooni maksimaalse töö  $A_{\max}$  ja keemilise tasakaalu konstandi vahel. Pöörduval reaktsioonil



väljendatakse seda seost võrrandiga:

$$A_{\max} = RT \left( \ln K_c - \ln \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \right) \quad (\text{kui } v, T = \text{const}), \quad (V, 2)$$

kus  $K_c$  - keemilise tasakaalu konstant,

$c_D$ ,  $c_E$ ,  $c_A$  ja  $c_B$  - ainete D, E, A, ja B algkontsentratsioonid.

Võrrandit (V, 2), mis väljendab konstantsel temperatuuril ja ruumalal seost reaktsiooni maksimaalse töö ja tasakaalukonstandi ning ainete algkontsentratsioonide vahel, nimetatakse reaktsiooni isotermi võrrandiks.

Kui kõikide reaktsioonist osavõtvate ainete esialgsed kontsentratsioonid on võrdsed ühega, väljendub nimetatud sõltuvus võrrandiga:

$$A_{\max} = RT \ln K_c. \quad (V, 3)$$

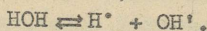
Teades tasakaalukonstanti  $K_c$ -d (teatud temperatuuril), võib kergesti arvutada reaktsiooni maksimaalse töö. Maksimaalse töö järgi saab otsustada, millises suunas areneb antud tingimustel (temperatuur ja kontsentratsioon) pöörduv protsess. Kui  $A_{\max} > 0$ , areneb pöörduv reaktsioon otsesuunas, vasakult paremale; kui  $A_{\max} < 0$ , siis paremalt vasakule.

Kui  $A_{\max} = 0$ , on süsteem tasakaalus ning mõlemal reaktsioonil on sama kiirus.

#### 4. Vee dissotsiatsioon ja pH mõiste

Tüüpiliseks pöörduvaks protsessiks, millel saabub dünaamiline tasakaal, on nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioon.

Analoogiliselt aluste, hapete ja sooladega dissotsieerub, kuigi vähesel määral, ka keemiliselt puhas vesi:



Vee dissotsiatsiooni tõestab tema elektrijuhtivus. Masisoite seaduse põhjal saab kirjutada vee dissotsiatsioonikonstandi  $K_a$  avaldise:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (\text{V, 4})$$

kus  $a_{\text{H}^+}$ ,  $a_{\text{OH}^-}$  ja  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  on vastavalt  $\text{H}^+$ - ja  $\text{OH}^-$ -ioonide ning  $\text{H}_2\text{O}$  molekulide aktiivsused.

Puhtas vees, samuti tugevasti lahjendatud lahustes, kus aktiivsuskoeffitsiendid lähenevad ühele, võib aktiivsused asendada kontsentratsioonidega:

$$K_a = K_c = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (\text{V, 5})$$

Et vee dissotsiatsiooniate on väga väike ( $18^\circ\text{C}$  puhul  $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-9}$ ), siis võib mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsiooni praktiliselt lugeda konstantseks ja võrdses vee üldise molaarse kontsentratsiooniga:

$$K_c \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_v = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}. \quad (\text{V, 6})$$

Saadud uut konstanti  $K_v$  nimetatakse vee i o o n k o r r u t i s e k s. Temperatuuril  $22^\circ\text{C}$  on  $K_v$  väärtus  $1 \cdot 10^{-14}$ . Teiste temperatuuride jaoks võib teda arvutada valemi

$$\text{p}K_v = 14,926 - 0,0420t + 0,00016t^2$$

järgi, kus  $\text{p}K_v$  on veeioonkorrutise negatiivne logaritm.

Veeioonkorrutis on konstantne ka kõikides vesilahustes. Puhtas vees  $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ . Kõiki lahuseid, milles vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioonid on võrdsed, nimetatakse neutraalseteks lahusteks. Kui  $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$ , siis on lahuse reaktsioon happeline, kui  $c_{\text{H}^+} < c_{\text{OH}^-}$ , siis aluseline.

Arvutuste ja graafilise kujutamise hõlbustamiseks ei väljendata lahuse reaktsiooni tavaliselt mitte vesinikiooni- de kontsentratsiooni abil, vaid S ö r e n s e n i (1909) järgi selle negatiivse kümnendlogaritmi kaudu. Vesinikiooni- de aktiivsuse negatiivset logaritmi nimetatakse v e s i n i k e k s p o n e n d i k s ja tähistatakse sümboliga pH, seega matemaatiliselt

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (V, 7)$$

Lahjendatud lahuste korral asendub aktiivsus kontsentratsi- ooniga ja pH avaldub siis seosest

$$pH = -\log c_{H^+} \quad (V, 8)$$

Analoogiliselt võime defineerida pOH:

$$pOH = -\log a_{OH^-} \quad (V, 9)$$

Võrrandist (V, 6) järeldub, et vesilahustes temperatuuril 22°C

$$pH + pOH = pK_V = 14. \quad (V, 10)$$

Lahuse vesinikiooni kontsentratsiooni ja pH seost selgitab järgmine tabel:

$c_{H^+}$	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	
pH	0	1	2	3	4	5	6	
pOH	14	13	12	11	10	9	8	
Lahuse reaktsi- oon	Tugevalt happeline				Nõrgalt happeline			

$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$	$10^{-13}$	$10^{-14}$
7	8	9	10	11	12	13	14
7	6	5	4	3	2	1	0
Neut- raalne	Nõrgalt aluseline			Tugevalt aluseline			

Keskonna reaktsioonil, s. t. vesinikeksponeendil on suur tähtsus väga paljude keemiliste reaktsioonide korral. Teda tuleb arvestada nii laboratoorsetel katsetel kui ka tööstus-

likel protsessidel. Ka bioloogiliste protsesside toimumine sõltub oluliselt keskkonna pH väärtusest. Nii näiteks mõjub mulla pH taimede kasvu, mikroorganismide peigutust ja aktiivsust mullas ning mullakolloidide füüsikalise-keemilise omadusi.

Täpsematel pH määramistel kasutatakse potentsiomeetria meetodeid (vt. VI ptk.). Kolorimeetrilised meetodid on nendega võrreldes lihtsamad, kuid väiksema täpsusega.

### 5. Aktiivne ja üldine (tiitritav) happesus

Tugevate hapete, näiteks HCl, HNO<sub>3</sub> jt. lahjendatud lahustes, kus dissotsiatsioonilaste on ligilähedaselt võrdne ühega, võrdub vesinikioonide kontsentratsioon happe üldise kontsentratsiooniga. Vesinikioonide arv võrdub lahustunud molekulide arvuga. Samasugune on olukord tugevate leeliste, nagu NaOH, KOH jt. lahjendatud lahustes, milles dissotsiatsioonilaste on samuti ligilähedaselt võrdne ühega ja hüdroksiidioonide kontsentratsioon võrdne aluse kontsentratsiooniga.

Kui teatakse tugeva happe või leelise kontsentratsiooni, võib ligilähedaselt arvutada nende lahuste pH.

Järgnevas tabelis on antud erineva kontsentratsiooniga HCl ja NaOH lahuste pH väärtused.

Lahuse kontsentratsioon (g.ekv/l)	HCl		NaOH		
	$c_{H^+}$	pH	$c_{OH^-}$	$c_{H^+}$	pH
1	$1 = 10^0$	0	$1 = 10^0$	$10^{-14}$	14,00
0,1	$10^{-1}$	1,00	$10^{-1}$	$10^{-13}$	13,00
0,01	$10^{-2}$	2,00	$10^{-2}$	$10^{-12}$	12,00
0,001	$10^{-3}$	3,00	$10^{-3}$	$10^{-11}$	11,00
0,0001	$10^{-4}$	4,00	$10^{-4}$	$10^{-10}$	10,00

Nõrkade elektrolüütide lahustes on ionide kontsentratsioon väiksem lahustunud molekulide kontsentratsioonist, kuid läheneb viimasele vastavalt lahuse lahjendamisele. Nõr-

ga elektrolüüdi, näiteks  $\text{CH}_3\text{COOH}$  lahuses võrdub iooni kontsentratsioon üldise kontsentratsiooni ja dissotsiatsiooniastme korrutisega:

$$c_{\text{H}^+} = c_0 \cdot \alpha, \quad (\text{V}, 11)$$

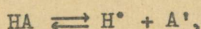
kus  $c_0$  - happe üldine kontsentratsioon ja  
 $\alpha$  - dissotsiatsiooniaste.

Lahuse happelised omadused on põhjustatud lahuses olevatest vabadest vesinikioonidest. Seepärast on nõrgast hapest ainult see osa aktiivne, mis lagunebioonideks. Seoses sellega tarvitatakse aktiivse happesuse mõistet, eraldades seda üldisest ehk tiitritavast happesusest.

Aktiivne happesus määratakse vabade vesinikioonide efektiivse kontsentratsiooniga (aktiivsusega) lahuses. Happesust, mis on tingitud mittedissotsieerunud happe molekulidest lahuses, nimetatakse potentsiaalseks happesuseks. Üldine ehk tiitritav happesus haarab endasse mõlemad - - nii aktiivse kui ka potentsiaalse happesuse.

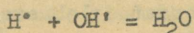
Üldine happesus määratakse eksperimentaalselt tiitrimisel ja nimetatakse seepärast ka tiitritavaks happesuseks.

Olgu tiitritavaks aineks nõrk hape (HA). Nõrga happe lahuses tekib tasakaal dissotsieerumata molekulide ja ioonide vahel:



kus HA - happe dissotsieerumata molekul ja  
 $\text{A}^-$  - selle anioon.

Leelise lisamisel seotakse vesinikioonid hüdroksiidioonide poolt väga vähe dissotsieeruvaks veeks:



$\text{H}^+$ -ioonide eemaldamise tõttu lahusest nihkub tasakaal happe dissotsiatsioonil paremale, s. o. ioonide tekkimise suunas. Vastavalt leelise lisamisele dissotsieeruvad järjest uued happe molekulid, kuni kogu hape on neutraliseeritud.

Seega määratakse tiitrimisel üldine happesisaldus lahuses, nii esialgu dissotsieerunud osa, s. t. aktiivne happesus, kui ka esialgu dissotsieerumata osa, s. t. potentsiaal-

ne happesus, mis määramise käigus järk-järgult muutub aktiivseks happesuseks.

Näiteks 0,1 N tugeva happe - soolhappe - ja samasuguse kontsentratsiooniga nõrga happe - äädikhappe - lahuste korral saadakse nende tiitrimisel samad resultaadid. Kumma gi happe 1 liiter sisaldab 0,1 grammekvivalenti ainet ning vesinikku vastavalt 0,1 g.

Mõlema lahuse vesinikioonide aktiivsuse määramisel saadakse teravalt erinevad resultaadid. 0,1 N HCl lahuse katse lise lti määratud pH on 1,02, kuna 0,1 N CH<sub>3</sub>COOH lahusel võrdub see 2,89 (temperatuuril 18°C).

pH väärtuste kaudu saab arvutada vesinikioonide aktiiv suse mõlemas lahuses:

0,1 N HCl-lahuses

$$\text{pH} = 1,02; \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-1,02} = 10^{\bar{2},98}; \quad a_{\text{H}^+} = 0,0955.$$

Lahus sisaldab 0,1 g vesinikku, ja et hape on täielikult dissotsieerunud, siis samuti 0,1 g vesinikioone. Ioonide vas tastikuse toime tõttu on H<sup>+</sup>-ioonide aktiivsus väiksem nende kontsentratsioonist ja võrdub 0,0955 grammioon/l.

0,1 N CH<sub>3</sub>COOH-lahuses

$$\text{pH} = 2,89; \quad a_{\text{H}^+} = 10^{-2,89} = 10^{\bar{3},11}; \quad a_{\text{H}^+} = 0,00129$$

Vesinikioonide aktiivsus on selles lahuses 0,00129 g.ioon/l.

Arvutusest nähtub, et 0,1 N HCl-lahuse aktiivne happes us on 0,1 N CH<sub>3</sub>COOH-lahuse omast 74 korda suurem (0,0955 : 0,00129 = 74), kuna üldine happesus on mõlemal lahusel sama.

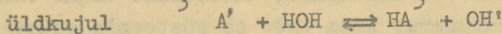
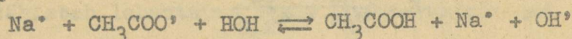
Tugevate hapete lahjendatud lahustes, kus aktiivsuskoe fitsient võrdub ühega, on aktiivne happesus võrdne tiitrita vaga. Nõrkade hapete aktiivne happesus võrdub üldise ehk tiit ritava happesuse ja dissotsiatsioonistme korrutisega.

## 6. Hüdrolüüs

Kuigi vee molekulidest dissotsieerub väga väike osa, on sel teatud juhtudel praktiline tähtsus. Näiteks põhjustab

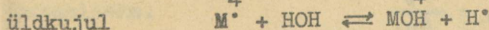
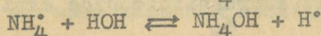
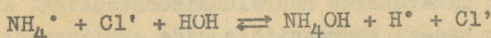
vee dissotsiatsioon soolade vesilahustes reaktsiooni soola ioonide ja vee ioonide vahel. Selle tagajärjel muutub vesinik- ja hüdroksiidioonide aktiivsus nii, et soolade vesilahused sageli on happelise või aluselise reaktsiooniga. Sellist soola ja vee vahelist reaktsiooni nimetatakse h ü d r o l ü ü s i k s.

Hüdrolüüs kujutab neutralisatsioonireaktsioonile vastassuunalist protsessi, kus vee toimel tekivad soolast hape ja alus. Hüdrolüüsuvad soolad, mille moodustamisest on osa võtnud kas nõrk hape või alus. Näiteks  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  jt.



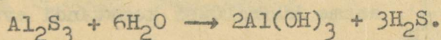
Seetõttu on nõrga happe ja tugeva aluse soolade vesilahuse reaktsioon hüdrolüüsi tõttu aluseline.

Nõrga aluse ja tugeva happe soola, näiteks  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vesilahuse reaktsioon on aga happeline:

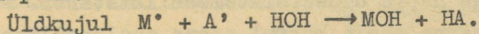


Siin tekib hüdrolüüsil nõrk alus ja sellele ekvivalent-ses hulgas vesinikioone, mis põhjustabki happelise reaktsiooni.

Tavaliselt hüdrolüüsib ainult osa soolast, ning protsess on pöörduv. Juhul kui sool on moodustunud nõrgast hapest ja ka nõrgast alusest, võib tema hüdrolüüs areneda lõpuni. Näiteks:



Hüdrolüüsi produktide eemaldumine -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sadenemine ja  $\text{H}_2\text{S}$  lendumine - nihutab tasakaalu paremale ja hüdrolüüs kulgeb lõpuni.

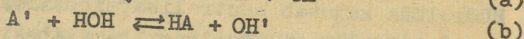
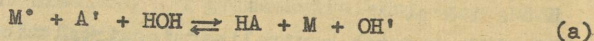


Sellise soola lahuse reaktsiooni määrab see, kumma komponendi, kas aluse või happe dissotsiatsioonikonstant on suurem.

Tugeva happe ja tugeva aluse soola hüdrolüüsi ei toimu

ja tema vesilahus on neutraalne.

Hüdroolüüsi kvantitatiivseks iseloomustamiseks kasutatakse hüdroolüüsikonstanti ( $K_{\text{hüdr.}}$ ) ja -astet ( $\beta$ ). Vaatleme tugeva aluse ja nõrga happe soola MA hüdroolüüsi



Rakendades hüdroolüüsi tasakaalu kohta massitoime seadust, võime kirjutada

$$K = \frac{a_{HA}^{\circ} \cdot a_{OH'}^{\circ}}{a_{A'}^{\circ} \cdot a_{H_2O}^{\circ}} \quad (V, 12)$$

Dissotsieerumata vee molekulide aktiivsust võime vaadelda konstantse suurusena, kuna vett on süsteemis suure liiaga. Seepärast võime teda ühendada tasakaalukonstandiga.

$$K \cdot a_{H_2O}^{\circ} = K_{\text{hüdr.}} = \frac{a_{HA}^{\circ} \cdot a_{OH'}^{\circ}}{a_{A'}^{\circ}} \quad (V, 13)$$

Saadud konstanti nimetatakse hüdroolüüsikonstandiks. Avaldades veeioonkorutisest hüdroksiidioonide aktiivsuse:

$$a_{OH'}^{\circ} = \frac{K_v}{a_{H^{\circ}}}$$

ja asendades hüdroolüüsikonstandi avaldises hüdroksiidioonide aktiivsuse, saame:

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{K_v \cdot a_{HA}^{\circ}}{a_{H^{\circ}} \cdot a_{A'}^{\circ}}$$

Et  $\frac{a_{HA}^{\circ}}{a_{H^{\circ}} \cdot a_{A'}^{\circ}} = \frac{1}{K_h}$ , saame hüdroolüüsi konstandi avaldiseks

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{K_v}{K_h} \quad (V, 14)$$

kus  $K_h$  tähistab nõrga happe dissotsiatsioonikonstanti. Nõrga aluse ja tugeva happe soola korral saame analoogiliselt tuletada hüdroolüüsikonstandi avaldise

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{K_v}{K_a} \quad (V, 15)$$

kus  $K_a$  on nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant.

Nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdrolüüsil on

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{K_v}{K_h \cdot K_a} \quad (\text{V, 16})$$

Hüdrolüüsiaste väljendab, milline osa lahustunud soola molekulidest on hüdrolüüsunud.

Arvestades võrrandit (b) on

$$\beta = \frac{\text{hüdrolüüsunud soola moolide arv}}{\text{lahustunud soola moolide arv}} = \frac{a_{\text{OH}'}}{c_0}, \quad (\text{V, 17})$$

kus  $c_0$  tähistab lahustatud soola kontsentratsiooni.

Et  $a_{\text{OH}'} = a_{\text{HA}}$  ja  $a_{\text{A}'} = c_0$ ,

saab kirjutada

$$K_{\text{hüdr.}} = \frac{a_{\text{OH}'}^2}{c_0}, \quad \text{kust}$$

$$a_{\text{OH}'} = \sqrt{K_{\text{hüdr.}} \cdot c_0} \quad (\text{V, 18})$$

Võrrandit (V, 18) saab kasutada soolalahuse reaktsiooni arvutamiseks.

Hüdrolüüsiastme avaldise saame, kui asendada võrrandis (V, 17)  $a_{\text{OH}'}$  võrrandist (V, 18):

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{hüdr.}} \cdot c_0}{c_0^2}} = \sqrt{\frac{K_{\text{hüdr.}}}{c_0}} = \sqrt{\frac{K_v}{K_h \cdot c_0}} \quad (\text{V, 19})$$

Näiteks arvutame hüdrolüüsiastme, vesinikioonide aktiivsuse ja pH 0,01 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  vesilahuses

$$25^\circ\text{C} \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Võrrandi (V, 19) järgi} \quad \beta = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Võrrandi (V, 18) järgi} \quad a_{\text{OH}'} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-2}}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

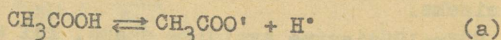
arvestades, et  $pH = 14 - pOH$ , on  $pH = 8,302$ .

Peale hapete ja aluste otsese esinemise on hüdrolüüsi-  
protsess teguriks, mis põhjustab lahustel neutraalsest erine-  
va reaktsiooni. Näiteks on mullalahuse reaktsiooni nihkumi-  
ne kas happelises või aluselises suunas osaliselt tingitud  
hüdrolüüsist.

### 7. Puhverlahused

Paljude keemiliste reaktsioonide puhul on vajalik, et  
keskkonna pH ei muutuks. Lahuseid, mille vesinikioonide aktiivsus (samuti pH) vähe muutub väikeste hulkade tugeva happe või aluse lisamisel, nimetatakse puhverlahusteks. Puhverlahuste omadust säilitada oma pH-d nimetatakse puhverdusvõimeks. Samuti jääb pH muutmata ka puhverlahuse lahendamisel.

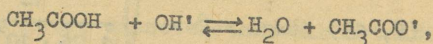
Puhverlahuseid valmistatakse tavaliselt kas nõrga happe ja selle soola või nõrga aluse ja mõne selle soola lahustamisega. Tuntud atsetaatpuhver on äädikhappe ja naatriumatsetaadi lahus. Nõrga happe, näiteks  $CH_3COOH$  dissotsiatsiooni



iseloomustatakse dissotsiatsioonikonstandi kaudu

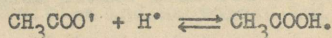
$$K_a = \frac{a_{CH_3COO'} \cdot a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}} \quad (b)$$

Kui puhverlahuse valmistamisel lisatakse äädikhappele naatriumatsetaati, nihutatakse  $CH_3COO'$ -iooni kontsentratsiooni suurenemise tõttu tasakaal võrrandis (a) vasakule. Tekkinud dissotsieerumata äädikhappe molekulide kontsentratsioon määrab atsetaatpuhverlahuse puhverdusvõime leeliste suhtes. NaOH lisamisel toimub reaktsioon



ning  $OH'$  ioonid ei jää lahusesse. pH suurenemise vähesel määral põhjustab hüdrolüüs, antud juhul  $CH_3COO'$  reageerimine veega.

Lisades atsetaatpuhverlahusele aga tugevat hapet HCl, reageerib viimane soolaga



Reaktsioon on nihutatud tugevasti paremale, s. o. mittedissootsieerunud molekulide suunas. Analooiliselt toodud näitele säilitavad ka teised puhverlahused oma pH väärtusi.

Võrrandi (b) kaudu saab arvutada puhverlahuse pH:

$$a_{\text{H}^+} = K_a \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad (\text{V}, 20)$$

Arvestades, et happe dissootsiatsioon on tagasi tõrjutud, on  $a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ . Soola täieliku dissootsiatsiooni tõttu on  $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = c_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot \gamma$  ( $\gamma$  on soola aktiivsuskoeffitsient). Seega

$$a_{\text{H}^+} = K_a \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot \gamma}, \quad (\text{V}, 21)$$

millest võrrandi teisendamisel

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot \gamma}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \quad (\text{V}, 22)$$

Nõrga happe ja selle soola lahustamisel tekkinud puhverlahuse pH avaldis on seega üldkujul järgmine

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{sool}} \cdot \gamma}{c_{\text{happe}}}, \quad (\text{V}, 23)$$

kus  $\text{p}K_a$  on happe dissootsiatsioonikonstandi eksponent,

$c_{\text{sool}}$  - soola kontsentratsioon puhverlahuses,

$c_{\text{happe}}$  - happe " " " "

$\gamma$  - soola aktiivsuskoeffitsient lahuses.

Vastavalt võrrandile (V, 23) on puhverlahuse pH määratud komponentide kontsentratsiooni suhtega. Et  $K_a$  on püsival temperatuuril konstantne, siis puhverlahuse pH lahuse lah-

jendamisel praktiliselt ei muutu. Happe lisamisel on puhverlahuse pH seda püsivam, mida suurem on soola kontsentratsioon; aluse lisamisel on seevastu tähtis nõrga happe kontsentratsioon.

Kvantitatiivselt iseloomustatakse lahuse puhverduvõimet p u h v e r m a h t u v u s e kaudu. Puhvermahtuvus väljendab ühele liitrile puhverlahusele lisatud tugeva happe või aluse grammekvivalentide arvu suhet vastavasse pH muutusesse:

$$\beta = \frac{n}{\Delta \text{pH}}, \quad (\text{V, 24})$$

kus  $\beta$ -tähistab puhvermahtuvust (g-ekv/l),

$n$  - 1 liitrile puhverlahusele lisatud tugeva happe või aluse grammekvivalentide arvu,

$\Delta \text{pH}$  - selle tagajärjel toimunud pH muutust.

Lahuse puhvermahtuvus võib happe ja aluse suhtes olla erinev. Puhverlahustena rakendatakse ka soolade segude lahuseid. Näiteks koosneb sageli kasutatav fosfaatpuhver  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - ja  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -lahustest. Sisuliselt esineb siin esimene sool teise suhtes nõrga happena.

Bioloogilised vedelikud, nagu veri, lümf jt. sisaldavad puhversüsteeme, mis aitavad säilitada keskkonna pH, ilma milleta oleks häiritud bioloogiliste protsesside kulgemine. Toidu lagundamisel kaasneb tekkinud ainete imendumisega soolestikust ja ainevahetusega kudedes mitmesuguste hapete moodustumine. Kuid veri, mille normaalne pH on 7,4, sisaldab puhverdavate ainetena Na-vesinikkarbonaati, fosfaate, plasma ja punaliblede valkusiid. Seejuures langeb kolm neljandiku vere puhvermahtuvusest punaliblede hemoglobiinile.

Mullas on puhversüsteemideks: huumushapped/Ca-humiidid, süsihappe/ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , ning alumoränihapped/alumosilikaadid. Need hoiavad ära muldade reaktsiooni järsud muutused ja aitavad sellega säilitada muldade viljakust.

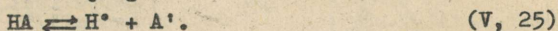
### 8. Indikaatorid

Ekvivalentpunkti kindlakstegemiseks happe või aluse tiitrimisel samuti lahuse pH kolorimeetrilisel määramisel

kasutatakse indikaatoreid, orgaanilisi ühendeid, mille värvus muutub keskkonna pH teataval muutumisel. Wilhelm Ostwald (1896) käsitles indikaatoreid kui nõrku happeid või aluseid, mille ioonid ja dissotsieerumata molekulid põhjustavad lahuse erineva värvuse. Indikaatoreid, millel dissotsieerunult on üks värvus, dissotsieerumata teistsugune värvus, nimetatakse kahevärvilisteks indikaatoriteks. Kui üks vormidest on värvusetu, siis on tegemist ühevärvilise indikaatoriga.

Lahuse pH ligikaudsel määramisel kasutatakse sageli mitmest (3-8) indikaatorist koosnevat nn. universaaliindikaatorit. Sellel on vastavalt koosseisule ja keskkonna pH-le teatud iseloomulik värvuste skaala, mille värvuste üksteisele järgnevad muutused katavad pH väärtuste ala tugevalt happelisest kuni aluselise keskkonnani.

Kahevärvilise indikaatori - nõrga happe HA - dissotsiatsiooni võrrand on järgmine:



Värvuse erinevusi põhjustavad osakesed HA ja A'. Et HA molekulid on ülekaalus happelisemas keskkonnas, siis on võetud tavaks nimetada neid vastava indikaatori happeliseks vormiks. A'-ioonid on ülekaalus aluselises keskkonnas ning neid nimetatakse selle indikaatori aluseliseks vormiks.

Massitoime seaduse põhjal saab leida seose keskkonna veesinikioonide kontsentratsiooni ning indikaatori happelise ja aluselise vormi vahel. Võrrandi (V, 25) alusel on indikaatori dissotsiatsioonikonstant

$$K_c = \frac{c_{H^{\circ}} \cdot c_A}{c_{HA}} \quad (V, 26)$$

kust

$$c_{H^{\circ}} = K_c \frac{c_{\text{happel. vorm}}}{c_{\text{alusel. vorm}}} \quad (V, 27)$$

Kui indikaatori ühte vormi on lahuses kümme või enam korda rohkem teisest vormist, siis on lahusel indikaatori üks põhivärvus, vastupidise suhte korral aga teine põhivärvus. Vahepealsete suhete korral esinevad küllalt tugevalt mõlemad

värvused, mis kokku annavad nn. *segavärvuse*. pH väärtuste vahemikku, kus indikaatori värvus muutub ühest põhivärvusest segavärvuse kaudu teiseks põhivärvuseks, nimetatakse *indikaatori pöördealaks*. Võrrandi (V, 27) põhjal on pöördeala ulatus pH-des määratud järgmiselt:

$$\text{pH} = \text{pK}_c \pm 1.$$

(V, 28)

Indikaatoritel on erinevad dissotsiatsioonikonstantide väärtused. Seetõttu ainult osal indikaatoritest muutub värvus pH 7 ligidal ning osutab keskkonna muutumisele aluselisest happeliseks või vastupidi. Indikaatorid muudavad oma värvusi väga mitmesuguste pH-intervallide juures. See nähtub ka järgnevast tabelist.

Kolorimeetrilistel määramistel kasutatavaid  
indikaatoreid

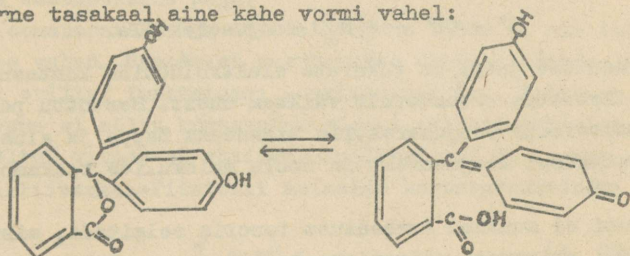
Indikaatori nimetus	Pöördeala pH	Värvus	
		happelisel vormil	aluselisel vormil
Pikriinhape	0,0 - 1,3	Värvuseta	Kollane
Tümooolsinine	1,2 - 2,8	Punane	Kollane
Propeoliin OO	1,3 - 3,3	Punane	Kollane
$\alpha$ -dinitrofenool	2,2 - 4,0	Värvuseta	Kollane
$\beta$ -dinitrofenool	2,8 - 4,5	Värvuseta	Kollane
Metüüloranž	3,1 - 4,4	Punakasoranž	Kollane
Broomfenoolsinine	3,0 - 4,6	Kollane	Sinine
f-dinitrofenool	4,0 - 5,5	Värvuseta	Kollane
Metüülpunane	4,4 - 6,2	Punane	Kollane
Broomkresoolpurpur	5,2 - 6,8	Kollane	Punakasilila
p-nitrofenool	5,2 - 7,0	Värvuseta	Kollane
Broomtümooolsinine	6,0 - 7,6	Kollane	Sinine
m-nitrofenool	6,7 - 8,4	Värvuseta	Kollane
Neutraalpunane	6,8 - 8,0	Punane	Kollane
Fenoolpunane	6,8 - 8,4	Kollane	Punane
Kresoolpunane	7,6 - 8,8	Kollane	Punane
Tümooolsinine	8,0 - 9,6	Kollane	Sinine
Fenoolftaleiin	8,2 - 10,0	Värvuseta	Punane
Tümoolf-taleiin	9,3 - 10,5	Värvuseta	Sinine

Indikaatori nimetus	pöördeala pH	Värvus	
		happelisel vormil	aluselisel vormil
Alisariinkollane	10,0 -12,0	Kollane	Lilla
Nitramiin	11,0 -13,0	Värvusetä	Oranžpruun
Tropeoliin O	11,0 -13,0	Kollane	Oranžpruun

Analoogilised seaduspärasused on tuletatavad ka ühevärviliste indikaatorite puhul. Ühevärvilistel indikaatoritel esineb pöördealas segavärvuse asemel nõrk põhivärvus.

Tänapäeva indikaatorite teooria (A. Hantzsch, I. M. Kolthoff) ei põhjenda indikaatori värvuse erinevusi ainult dissotsiatsiooniga, vaid ka aatomite ümberpaigutamisega molekulis (tautomeeriaga) keskkonna reaktsiooni muutumisel.

Indikaatori fenoolftaleiini korral näiteks esineb tautomeerne tasakaal aine kahe vormi vahel:



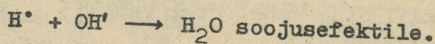
Värvusetä aluseline (enool-vorm), mis esineb happelises keskkonnas.

Punane happeline (keto- e. kinoonvorm), mis esineb aluselises keskkonnas.

Oletatakse, et indikaatori värvuse muutuse määrab ühelt poolt tasakaalu nihkumine aluselise ja happelise vormi vahel, teiselt poolt happelise vormi dissotsiatsioon. Sellest lähtudes saab tuletada võrranditega (V, 27) ja (V, 28) sarnaseid võrrandeid, kus  $K_c$  tuleb vaadelda kui näilist dissotsiatsioonikonstanti, mis võrdub happelise vormi ja aluselise vormi tasakaalukonstandi ja happelise vormi dissotsiatsioonikonstandi korrutisega.

## 9. Tugevad elektrolüüdid

Klassikaline Arrheniuse elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria ei näinud printsiipiaalset vahet tugevate ja nõrkade elektrolüütide vahel. Vahe pidi olema ainult kvantitatiivne ja seotud  $\alpha$  erineva väärtusega. Katsematerjalide läbitöötamisel leiti suuri erinevusi tugevate ja nõrkade elektrolüütide vahel. Rida veenvaid fakte viitas tugevate elektrolüütide täielikule dissotsiatsioonile. Näiteks ei olnud võimalik optiliste meetoditega (neeldumisspektrid, kombinatsioon-hajumisspektrid) avastada ka kõige kontsentreeritumates (kuni 10 N) leelismetallide halogeniidide lahustes dissotsieerumata molekul. Täielikule dissotsiatsioonile viitab samuti tugevate aluste ja hapete neutralisatsiooni-reaktsiooni soojusefekti konstantsus (13,7 kcal/mool), mis vastab reaktsiooni



Arrheniuse järgi on tugevate elektrolüütide kontsentreeritud lahustes  $\alpha$  tunduvalt väiksem ühest. Seetõttu peaks neutralisatsiooni soojusefektile lisanduma happe ja aluse dissotsiatsiooni soojusefekt ja soola molekulide tekkesoojus.

Samuti ei suutnud Arrheniuse teooria selgitada, mispärast saadi erinevate määramismeetodite, nagu elektrijuhtivuse, lahuse külmumistemperatuuri alanemise või osmootse rõhu mõõtmise rakendamisel erinevad dissotsiatsioonistme väärtused. Ainult (1,1) elektrolüütide korral need ühtisid. Need ja mõned teisedki faktid räägivad selle poolt, et tüüpilised tugevad elektrolüüdid on praktiliselt täielikult dissotsieerunud ka väga kontsentreeritud lahustes. Tugevate ja nõrkade elektrolüütide vahel puudub kindel piir, see on tinglik. Seepärast peab tõeline elektrolüütide teooria kirjeldama nii tugevaid kui ka nõrku elektrolüüte. Sellele tingimusele vastab Debye-Hückeli (1923) teooria. P. Debye ja E. Hückel ei loonud "ainult tugevate" elektrolüütide teooria, vaid see sisaldab endas ka nõrkade elektrolüütide teooriat. Et viimane oluliselt ei erine Arrheniuse teooriast, siis peatume siin tugevatel elektrolüütidel. Debye ja Hückel

püstitasid postulaadi: igas lahuses olevat iooni ümbritseb vastasnimelistestioonidest atmosfäär. See põhjustab ioonide vahel küllaltki keerulise vastastikuse elektrostaatilise toime. Iga iooni vaadeldakse tseentrina, mille ümber on grupeerunud teised ioonid, moodustades nn. ioonse atmosfääri. Kui tseentraalseks iooniks võtta positiivne ioon, siis ümbritseb tedaioonatmosfäär, mille üldine laeng on negatiivne. Seejuures ei koosneioonatmosfäär ainult negatiivsetest laengutest, kuid negatiivse iooni esinemise tõenäosus selleioonatmosfääri ruumielemendis on suurem kui positiivse iooni leidumise tõenäosus. Et elektrolüüt tervikuna peab olema elektro-neutraalne, siis peabioonatmosfääri laeng olema võrdvastu-pidine tseentraalse iooni laengule.

Pealeioonatmosfääri mõjutavad iooni veel teised jõud, nagu osakeste soojusliikumine ning ioonide ja lahusti molekulide vastastikune mõju.

Ioonatmosfääri ja teiste jõudude tõttu ei ole ioonid lahuses vabad. Seepärast kasutatakse elektrolüütide lahuste korral erilist funktsiooni - aktiivsust (vt. I pkt. p. 1) Aktiivsus ei sõltu kontsentratsioonist väljendusviisist, küll aga sõltub viimasest aktiivsuskoeffitsient. On tavaks kasutada aktiivsuskoeffitsienti molaalse kontsentratsioonisuhtes

$$f_m = \frac{a_i}{m_i}, \quad (V, 29)$$

kus  $a_i$  - komponendi aktiivsus,

$m_i$  - molaalne kontsentratsioon,

$f_m$  - sellele vastav aktiivsuskoeffitsient, tähistame seda lihtsalt  $f$ -ga ( $f_m \equiv f$ ).

Et ei ole võimalik isoleerida ühte liiki ioone, siis on ka nende aktiivsuste  $a_+$  ja  $a_-$  vahetu määramine võimatu. Seepärast kasutatakse keskmist aktiivsust  $a_{\pm}$  ja aktiivsuskoeffitsienti  $f_{\pm}$ , mille lihtsustatud sümboolid on  $a$  ja  $f$ . Elektrolüütide aktiivsuskoeffitsientide määramiseks rakendatakse mitmeid eksperimentaalseid meetodeid: krüoskoopiline meetod, elemendi elektromotoorse jõu meetod,  $f$  määramine raskestilahustuva soola lahustuvusest jne.

Lahuse kontsentratsiooni muutudes muutub aktiivsuskoeffitsient. Nõrkade elektrolüütide korral aktiivsuskoeffitsiendi vähenemine kontsentratsiooni kasvades on seotud dissotsiatsiooniastme vähenemisega. Tugevatel elektrolüütidel väheneb  $f$  seda rohkem, mida suurem on ioonide valentside korrutis. 1921. a. püstitasid G. Lewis ja M. Randall in. i o o n j õ u r e e g l i. Ioonjõuks nimetatakse ioonide moolkontsentratsiooni ja nende valentsi ruudu korrutist summat:

$$I = 1/2 \sum m_i n_i^2. \quad (V, 30)$$

Nimetatud teadlased tegid katseliselt kindlaks seose lahuse ioonjõu ja elektrolüüdi aktiivsuskoeffitsiendi vahel (ioonjõu reegel): tugeva elektrolüüdi aktiivsuskoeffitsient on samasugune kõikides lahjendatud lahustes, millel on ühesugune ioonjõud. Reegel on kehtiv ainult lahjendatud lahuste korral ( $m < 0,2$ ).

Sellest lähtudes tuleb mingi elektrolüüdilahuse mõju uurimisel, näiteks bioloogilistele ja teistele protsessidele, kõik katsed teostada lahuste samasuguse ioonjõu juures.

Kui tugevate elektrolüütide korral kasutada dissotsiatsioonikonstandi (K) arvutamisel Ostwaldi lahjenduseseaduse võrrandit (II, 12) kusjuures dissotsiatsiooniaste on näiteks määratud elektrijuhtivuse mõõtmise kaudu, ei saada K-le konstantset väärtust. Kui aga arvestada ka aktiivsuskoeffitsiente

$$K' = K f_{\pm}^2, \quad (V, 31)$$

saadakse K'-le ühesugused väärtused. Seejuures on K leitud elektrijuhtivuse mõõtmise meetodil. Näiteks olgu toodud dissotsiatsioonikonstandi väärtused  $\text{AgNO}_3$  lahuste jaoks erinevatel kontsentratsioonidel (c).

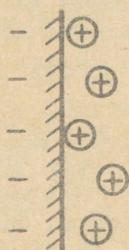
c	0,01	0,05	0,10	0,50
K	1,35	1,83	2,36	4,30
K'	1,10	1,12	1,23	1,18

Tabel näitab, et ka tugevate elektrolüütide korral on maksev massitoime seadus. Seda tuleb ainult õigesti kasutada. Nõrkade elektrolüütide korral erinevad K ja K' vähe, sest  $f_{\pm} \sim 1$ . Nõrkadeks loetakse elektrolüüte, mille dissotsiatsioonikonstant on väiksem  $10^{-2}$ -st. ( $K < 10^{-2}$ ).

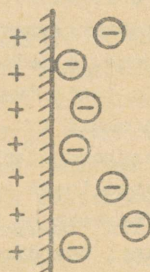
## VI. ELEKTROKEEMIA

### 1. Elektrodprotsess. Elektrodpotentsiaal

Kui paigutada mingi metall oma soola nõrga kontsentratsiooniga lahusesse, algab kahe faasi - metalli ja elektrolyüdi - vahel iseenesest kulgev osakeste vahetusprotsess. Arvestades metalli struktuuri, kus kristallvõre koosneb positiivsetest ioonidest (nende vahel elektrongaas), väljuvad lahusti toimel katioonid kristallvõrest ja siirduvad lahusesse. Metall jääb seega elektronide teatud liig, mis annab talle negatiivse laengu. Metallist väljuvad ioonid hüdratiseeruvad lahusesse sattumisel. Vabanevast hüdratatsioonienegiast saadakse kristallvõre lõhkumiseks vajalik energia. Hüdratiseerunud katioonid paigutuvad lahuses metalli pinna läheduses teatud seaduspärasuse järgi. Osa nendest asetub vahetult pinnale, teine osa jääb metalli pinna lähedusse, nii nagu on kujutatud joonisel 11.



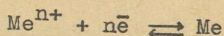
Joon. 11. Elektrilise kaksikkihi ehitus negatiivse pinnalaengu korral.



Joon. 12. Elektrilise kaksikkihi ehitus positiivse pinnalaengu korral.

Elektrilise kaksikkihi tõttu esineb metalli ja lahuse vahel potentsiaalide vahe, mida nimetatakse e l e k t - r o o d p o t e n t s i a a l i k s. Elektroodina mõistame tavaliselt seega metalli mingi vedeliku sees.

Kaksikkihi tekkimine vähendab metalliioonide lahusesse siirdumist - ioniseerimiskiirust. Kirjeldatud protsessi kõrval hakkab intensiivistuma metalliioonide neutraliseerimine - nende siirdumine lahusest metalli. Teatud aja möödumisel võrdsustuvad mõlema protsessi kiirused ja elektroodil saabub tasakaal:



Tasakaalu iseloomustab elektroodpotentsiaal  $\varphi$ , mille suuruse määrab W. Nernsti poolt 1889. a. tuletatud võrrand:

$$\varphi = \varphi_{\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (\text{VI}, 1)$$

kus  $\varphi_{\text{Me}}^{\circ}$  tähistab standardset elektroodpotentsiaali (ka normaalpotentsiaali),

$n$  metalliioonide valentsi,

$F$  Fraday arvu,

$a_{\text{Me}^{n+}}$  metalliooni aktiivsust lahuses,

$\varphi_{\text{Me}}^{\circ}$  määrab elektroodi potentsiaali lahuses, kus ionide aktiivsus on võrdne ühega (lahus on ligikaudu ühenormaalne).

Vähemaktiivsetel metallidel võib kaksikkihi ehitus olla teistsugune. Nimelt annavad siin neutraliseeruvad ionid metallile positiivse laengu, kaksikkihi osa lahuses moodustavad anioonid (vt. joonis 12).

Elektroodpotentsiaali absoluutväärtust ei ole võimalik mõõta katseliselt ega ka arvutada teoreetiliselt. Praktiliselt otstarbeks on küllaldane, kui on teada elektroodpotentsiaal mingi standardiks võetud elektroodi suhtes. On lepitud kokku väljendada kõiki elektroodpotentsiaale vesinikelektroodi normaalpotentsiaali suhtes, mida tinglikult loetakse nulliks ( $\varphi_{\text{H}_2}^{\circ} = 0,000$ ).

Mõningate tähtsamate metallide standardpotentsiaalid vesilahustes (25°C) on järgmised:

K	Ca	Na	Al	Zn	Fe	H <sub>2</sub>	Cu	Ag
-2,92	-2,87	-2,713	-1,66	-0,763	-0,44	0,000	+0,34	+0,799

Elektroodpotentsiaali märk määratakse selle järgi, kas ta on negatiivsem või positiivsem, võrreldes vesiniku normaalpotentsiaaliga.

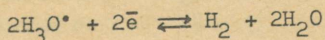
## 2. Elektroodide klassifikatsioon

Elektroodpotentsiaal sõltub elektroodi iseloomust ja lahuse koostisest. Seda sõltuvust saab väljendada lihtsal kujul ainult pöörduvalt töötavate elektroodide korral, kui elektrood on termodünaamilises tasakaalus lahusega. Vastavalt selle tasakaalu iseärasustele liigitatakse elektroode:

E s i m e s t l i i k i e l e k t r o o d i d e potentsiaali määrab tasakaal elektroodi ja lahuses olevate katioonide (või anioonide) vahel. Selliseid elektroode nimetatakse ka katiooni (või aniooni) suhtes pöörduvalt töötavateks elektroodideks.

Katiooni suhtes pöörduvalt töötavate elektroodide hulka kuuluvad eespool käsitletud m e t a l l e l e k t r o o d i d. Nende tasakaalupotentsiaal avaldatakse vastavalt võrrandile (VI, 1).

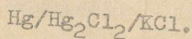
Analoogiliselt metallelektroodiga käitub ka nn. v e s i n i k e l e k t r o o d (vt. joonis 13). Vesinikelektrood kujutab enesest plaatina-, pallaadium- või kuldelektroodi, mis on sukeldatud vesinikuga küllastatud ja vesinikioone sisaldavasse lahusesse. Pt, Pd ja Au on vesilahustes mittelahustuvad, kuid neil on võime adsorbeerida vesinikku. Seetõttu omandavad nad vesinikku sisaldavas lahuses kindla potentsiaali, mis iseloomustab tasakaalu elektroodil adsorbeerunud vesiniku ja lahuses olevate vesinikioonide vahel:



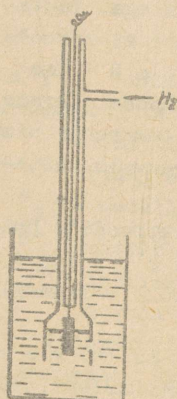
Tasakaalupotentsiaal ei sõltu elektroodi materjalist, millel vesinik on adsorbeerunud, vaid ainult vesinikioonide aktiivsusest lahuses ja vesiniku partsiaalrõhust lahuse kohal:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}^{\circ}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (\text{VI}, 2)$$

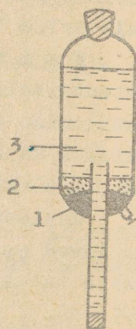
Teist liiki elektroodiks nimetatakse metallelektroodi, mis on sukeldatud selle metalli raskesti lahustuva soola ja viimasega ühist aniooni omava hästi lahustuva elektrolüüdi lahusesse. Teist liiki elektroodid töötavad pöörduvalt nii katiooni kui ka aniooni suhtes. Näiteks võib tuua kalomelelektroodi:



Kalomelelektrood kujutab endast elavhõbeelektroodi kalomeliga küllastatud KCl-lahuses (vt. joonis 14). Elektroodpotentsiaali määrab tasakaal



Joon. 13.  
Vesinik-  
elektrood.



Joon. 14. Kalomel-  
elektrood.

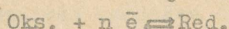
Kalomelelektroodi potentsiaal sõltub  $Cl^-$ -ioonide aktiivsusest KCl-lahuses:

$$\varphi_{kal} = \varphi_{kal}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (\text{VI}, 3)$$

Kalomelelektrood töötab pöörduvalt ka katiooni  $Hg_2^{++}$  suhtes. Kasutatakse 0,1-N, 1-N ja küllastatud KCl-lahusega täidetud kalomelelektroode. Küllastatud KCl-lahusega valmistatud kalomelelektroodi potentsiaali saab arvutada seosest

$$\varphi_{kal} = 0,2412 - 7,6 \cdot 10^{-4} (t-25) \quad (\text{volti}). \quad (\text{VI}, 4)$$

Kõiki elektroode võib vaadelda redokselektroodidena, sest neil kulgevad redoksreaktsioonid. Redokselektroodi kitsamas mõttes moodustab aga aine oksüdeeritud ja redutseeritud vormi sisaldavasse lahusesse sukeldatud inertsest metallist elektrood, mis ise etendab elektronide edasikandja osa. Redokselektroodi potentsiaali määrab tasakaal süsteemi redutseeritud ja oksüdeeritud osakeste vahel:



Redokselektroodi potentsiaali väljendab võrrand

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks.}}}{a_{\text{Red.}}}, \quad (\text{VI, 5})$$

kus  $a_{\text{Oks.}}$  ja  $a_{\text{Red.}}$  tähistavad süsteemi oksüdeeritud ja redutseeritud vormide aktiivsusi.

Keskkonna pH määramisel kasutatakse kinhüdron-redokselektroodi (vt. lk. 98).

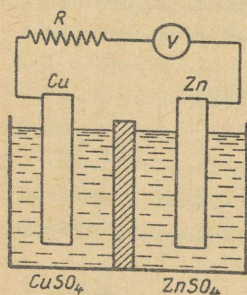
### 3. Galvaanielement

Galvaanielementi nimetatakse seadist, milles keemilise protsessi energia muundub elektriliseks energiaks. Tavaline galvaanielement koosneb kahest elektroodilahusesse paigutatud elektroodist. Elektroodid ühendatakse omavahel metalljuhtmetega, lahused aga ioone läbilaskva vaheseinaga või elektrolüüdilahusega täidetud sifooni abil. Moodustunud suletud ahelas tekib elektrivool. Elementi töötamisel kulgevad elektroodidel elektrokeemilised reaktsioonid, mille energia ongi elektrenergia allikaks.

Kui galvaanielementi töötamisega kaasneb summaarne keemiline reaktsioon, nimetatakse elementi keemiliseks. Teist tüüpi galvaanielementides - kontsentratsioonielementides - ei esine summaarset keemilist reaktsiooni. Neis asetsevad kaks ühesugust elektroodi vastavate ioonide erineva aktiivsusega (kontsentratsiooniga) lahustes. Vool tekib siin energia arvel, mis vabaneb aine ülekandumisel suurema kontsentratsiooniga lahusest väiksema kontsentratsiooniga lahusesse.

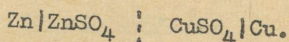
Keemilise galvaanielementi näitena vaatleme Danielli-

Jakobi elementi. Nimetatud element koosneb  $\text{CuSO}_4$ -lahusesse sukeldatud vaskelektroodist ja  $\text{ZnSO}_4$ -lahuses olevast tsinkelektroodist (vt. joonis 15). Lahused on teineteisest eraldatud poorse vaheseinaga, mis takistab nende segunemist, kuid võimaldab ioonide liikumist ühe elektroodi ruumist teise.



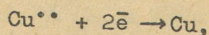
Joon. 15. Vask-tsinkelemendi skeem.

Skemaatiliselt võib vask-tsinkelementi kirjutada järgmiselt:

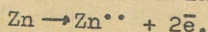


Kui elektroodid omavahel ühendada, siis näitab välisahelasse lülitatud mõõteriist (joon. 15) voolu, mis on suunatud vaskelektroodilt tsinkelektroodile (elektronid liiguvad tsingilt vasele). Vastavalt voolu suunale välisahelas on antud elemendis vask positiivseks ja tsink negatiivseks elektroodiks.

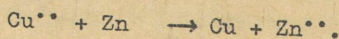
Elektrivoolu allikaks elemendis on metallelektroodide ja elektrolüüdilahuste kokkupuutepindadel kulgevad elektrokeemilised reaktsioonid. Positiivsel elektroodil toimub metalli sadestumine:



negatiivsel elektroodil metalli lahustumine:



Liites need kaks võrrandit, saame elemendis kulgeva summaarse reaktsiooni võrrandi:



Elektroodi, kus toimub metalli sadestumine (või üldiselt mingi reduktsioonireaktsioon), nimetatakse katoodiks, ja

elektroodi, kus toimub metalli lahustumine (üldiselt mingi oksüdatsioonireaktsioon), anoodiks. Seega on vask-tsinkelemendis katoodiks vaskelektrood ja anoodiks tsinkelektrood.

Kui ühendada elektroodid lõpmata suure takistuse  $R$  kaudu (joon. 15), siis kulgevad reaktsioonid lõpmata aeglaselt ja element töötab pöörduvalt. Pöörduvalt töötava elemendi korral muundub kogu keemilise reaktsiooni vaba energia elektrienergiaks. Mõõtmisel saadakse sel juhul maksimaalne elektroodidevaheline pinge, mida nimetatakse e l e k t r o m o o t o o r s e k s j ö u k s. Pöörduvalt töötavat elementi iseloomustab kindel elektromotoorse jõu väärtus:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (\text{VI, 6})$$

Pöörduvalt töötava elemendi elektromotoorset jõudu on võimalik arvutada süsteemi termodünaamilistest omadustest.

Termodünaamikast on teada, et pöörduva isotermilise reaktsiooni töö  $A_{\text{maks}}$  on määratud reaktsiooni isotermi võrrandiga (V, 2).

Keemilise reaktsiooni energia arvel, mida väljendab reaktsiooni maksimaalne töö  $A_{\text{maks}}$ , tekib elemendis elektrenergia, mida väljendame elektrilise töö  $A_e$  kaudu. Elektriline töö avaldub elektromotoorse jõu ja ülekantud laengu korrutisena:

$$A_e = n F E, \quad (\text{VI, 7})$$

kus  $E$  tähistab elemendi elektromotoorset jõudu,  $n$  reaktsiooni elementaaraktist osavõtvate elektronide arvu,  $F$  Faraday arvu.

Võrrandite (VI, 7) ja (V, 2) põhjal saab koostada pöörduvalt töötava elemendi elektromotoorse jõu avaldise:

$$E = \frac{RT}{nF} \left( \ln K_a - \ln \frac{\pi_{a_j}}{\pi_{a_1}} \right), \quad (\text{VI, 8})$$

kus  $K_a$  on reaktsiooni termodünaamiline tasakaalukonstant ning  $\pi_{a_j}$  ja  $\pi_{a_1}$  tähistavad reaktsiooni produktide ja lähteainete aktiivsuste korrutisi. Antud reaktsiooni korral on  $K_a$  püsival rõhul ja temperatuuril konstantne.

#### 4. Kõtsentratsioonelement. Difusioonipotentsiaal

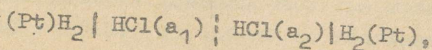
Kahest ühesugusest elektrodist koosneva kõtsentratsioonelemendi (vt. VI, p.3) elektromotoorne jõud on määratud võrrandiga

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (\text{VI}, 9)$$

kus  $a_1$  ja  $a_2$  tähistavad ioonide aktiivsusi erinevates lahustes.

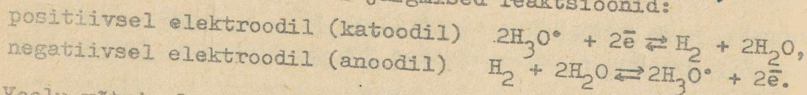
Kõtsentratsioonelemendi elektromotoorse jõu avaldises ei esine standardpotentsiaale, sest elemendi mõlema elektroodi standardpotentsiaalid on võrdsed ja komplekseeruvad.

Kõtsentratsioonelemendi näitena vaatleme kahest vesinikelektrodist koosnevat elementi:



kus  $a_1$  ja  $a_2$  tähistavad  $\text{H}^+$ -ioonide aktiivsusi  $\text{HCl}$ -lahustes.

Oletame, et  $a_1 > a_2$ . Vasakpoolne elektrod on siis elemendis katoodik ja parempoolne anoodiks. Elemendi töötamisel kulgevad elektrodidel järgmised reaktsioonid:



Voolu võtmisel on elektrodidel kulgevate reaktsioonide ja ioonide liikumise tulemuseks  $\text{HCl}$  ülekandumine katoodi ruumist anoodi ruumi. Kõtsentratsioonelement töötab seni, kuni lahuste kõtsentratsioonid anoodi ja katoodi ruumides ühtlustuvad.

Kõtsentratsioonelemendi elektromotoorne jõud sisaldab peale elektrodipotentsiaalide veel nn. difusioonipotentsiaali. Seni arvutasime elektromotoorse jõu võrrandi (VI, 6) alusel. Täpsemal käsitlusel peab arvestama mitte ainult potentsiaali hüppeid elektrodil ja lahuse piirpinnal, vaid ka hüpet kahe lahuse piirpinnal. Potentsiaali hüpet kahe erineva lahuse piirpinnal, mida põhjustab elektrolüüdi difusioon ja ioonide erinev liikuvus, nimetatakse difusioonipotentsiaaliks.

Seega on kontsentratsioonielemendi elektromotoorse jõu täielikus avaldises lisaliikmena difusioonipotentsiaal  $\varphi_d$ :

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} + \varphi_d. \quad (\text{VI, } 10)$$

Difusioonipotentsiaalid esinevad ka keemilistes elementides, kui neis on erinevate lahuste vahelisi piirpindu. Difusioonipotentsiaali väärtus on tavaliselt väike - 10-20 mv - ja suure elektromotoorse jõu väärtuse puhul võib ta arvestamata jätta. Kuid täpsematel mõõtmistel peab teda arvestama. Et difusioonipotentsiaali arvutamiseks pole olemas üldisi meetodeid, püütakse tema väärtus elektromotoorse jõu määramisel viia minimaalseks. Kõige lihtsamaks ja praktiliselt levinumaks difusioonipotentsiaali vähendamise võtteks on lahuste ühendamine elemendis KCl või  $\text{KNO}_3$  küllastatud lahusega täidetud silla (sifooni) abil. Et  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ja  $\text{NO}_3^-$ -ioonide liikuvused on peaaegu võrdsed, siis on silla otste ja elektrolüüdilahuse piirpinnal esinev difusioonipotentsiaal väga väike.

### 5. Bioelektrilised potentsiaalid

Inim- ja loomorganismi mitmesugustes osades tekivad elektrilised potentsiaalid, mis põhjustab elektriliste laengute vahetuse kudedes. Seda nimetatakse bioelektriks. Bioelektriliste potentsiaalide tekkimise põhjustab laetud osakeste - ionide ja kolloidosakeste ümberpaigutus, mille tingib nende mitteühtlane leidumine organismi eri osades. Metallide ioonid ei võta nendest protsessidest osa. Bioelektrilised potentsiaalid võivad olla erineva tekkeiseloomuga.

Bioelektrilised difusioonipotentsiaalid tekivad organismides erineva koostise ja kontsentratsiooniga elektrolüütide lahuste kokkupuutel ionide erineva difusioonikiiruse tõttu, nii nagu oli näidatud eespool (vt. VI, p. 4).

Bioelektrilised potentsiaalid püstituvad organismis ka kahe faasi, näiteks tahke ja vedeliku, tahke-tahke, vedelik-vedeliku jt. eralduspinnal, tänu elektriliste laengute mitte-võrdsele paigutusele kokkupuutuvates faasides. Faasidevahelised eralduspinnad esinevad kolloidosakese ja teda ümbrit-

seva vedeliku, rasvakerakese ja selle vesiümbrise, protoplasma ja teda ümbritseva lahuse, raku ja teda ümbritseva keskkonna jne. vahel.

Bioelektrilised potentsiaalid püstituvad organismides ka redoksreaktsioonide kulgemise tagajärjel. Bioloogilistes protsessides toimuvad oksüdeerimisreaktsioonid spetsiaalsete fermentide kaasabil. Seejuures moodustavad reageerivad ained fermentidega vaheprodukte. Selleks et ferment saaks osa võtta oksüdeerimis-redutseerimisreaktsioonist, peab tal olema teatud redokspotentsiaal. Selle tase määrab, kas ferment võib elektrone ära anda või ta võtab neid vastu. Kui fermenti redokspotentsiaal on positiivsem reageeriva aine A redokspotentsiaal, siis esineb ferment oksüdeerijana ja liidab endaga elektrone. Vastupidisel juhul, kui fermenti redokspotentsiaal on negatiivsem kui ainel A, esineb ta taandajana, andes elektrone ainele A.

#### 6. pH potentsiomeetriline määramine

pH potentsiomeetrilise meetodi aluseks on mõnede elektrodide potentsiaali sõltuvus vesinikioonide aktiivsusest (kontsentratsioonist). Selliste elektrodide hulka kuuluvad vesinikelektrood, kinhüdronielektrood, klaaselektrood ja mitmed metalli-ioonielektroodid.

Vesinikelektroodi potentsiaali sõltuvuse vesinikioonide aktiivsusest lahuses määrab valem (VI, 2). Et kokkuleppeliselt loetakse  $\varphi_{H_2}^0 \equiv 0,000$ , siis on

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+}, \text{ kui } p_{H_2} = 1. \quad (\text{VI, 11})$$

Et  $R = 8,313$  J/kr.mool ja  $F = 96500$  C/mool, siis on Nernsti valemis esineva koefitsiendi arvuline väärtus

$$\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 1,98 \cdot 10^{-4} T \text{ (volti)}. \quad (\text{VI, 12})$$

Järelikult

$$\varphi_{H_2} = -1,98 \cdot 10^{-4} T p_{H_2} \quad (\text{volti}). \quad (\text{VI, 13})$$

Koostades elemendi uuritava lahusega valmistatud vesinikelektroodidest ja võrdluselektroodist (näiteks kalomel-elektroodist), on

$$E = \varphi_{\text{kal}} - \varphi_{\text{H}_2}.$$

Asendades  $\varphi_{\text{H}_2}$  võrrandist (VI, 13) saame

$$E = \varphi_{\text{kal}} + 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ TpH}, \quad (\text{VI}, 14)$$

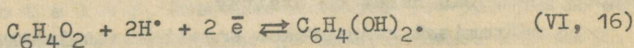
kust

$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{kal}}}{1,98 \cdot 10^{-4}} \quad (\text{VI}, 15)$$

$\varphi_{\text{kal}}$  leitakse võrrandi (VI, 4) kaudu.

Vesinikelektroodi positiivseks küljeks on tema potentsiaali lihtne sõltuvus vesinikioonide aktiivsusest. Tema kasutamist raskendab potentsiaali püstitumise aeglus (15 min.) ja kasutatava vesiniku vajalik kõrge puhtusaste, kuna paljud kõrvalised ained segavad potentsiaali teket. Uuritavas lahuses ei tohi olla lenduvaid aineid, mis läheksid vesiniku vooluga kaasa. Samuti segavad oksüdeerivad-redutseerivad ained.

Kinhüdrooni redokselektrood, mida sageli kasutatakse lahuse pH potentsiomeetrilisel määramisel, kujutab endast siledat plaatinaelektroodi kinhüdrooni ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) redokssüsteemi lahuses. Vesilahuses kinhüdroon dissotsieerub osaliselt, andes lahusesse võrdse hulga kinooni ja hüdrokinooni. Viimaste osavõtul kulgeb lahuses elektroodi potentsiaali määrav reaktsioon



Võrrandist nähtub, et kinhüdroonelektroodi potentsiaal sõltub vesinikioonide aktiivsusest:

$$\varphi_{\text{kh}} = \varphi_{\text{kh}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (\text{VI}, 17)$$

Arvesse võttes avaldist (VI, 12) määrab elektroodi potentsiaali võrrand

$$\varphi_{\text{kh}} = \varphi_{\text{kh}}^{\circ} - 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ TpH}. \quad (\text{VI}, 18)$$

Temperatuuride vahemikus 0-40°C võib kinhüdroonelektroodi standardpotentsiaali arvutada valemist

$$\varphi_{\text{kh}}^{\circ} = 0,7177 - 0,00074 t \quad (\text{volti}). \quad (\text{VI}, 19)$$

kh

Võrreldes vesinkelektroodiga on kinhüdroonelektroodi valmistamine ja käsitsemine lihtsam. Tema potentsiaal püstitub otsekohe pärast lahuse küllastumist kinhüdrooniga ja on vähem tundlik lahuses olevate lisandite suhtes.

Kinhüdroonelektroodi puuduseks on tema piiratud kasutusala. Teda saab kasutada lahustes, kus  $pH < 8$ .

pH määramisel valmistatakse uuritava lahusega kinhüdroonelektrood, kuna võrdluselektroodiks võetakse kas kalomelelektrood või teine, teada oleva pH-ga lahusega valmistatud kinhüdroonelektrood. Kinhüdroon-kalomelelemendis on kinhüdroonelektrood enamikul juhtudel positiivseks elektroodiks ja

$$E = \varphi_{kh} - \varphi_{kal}$$

Siis leitakse pH järgmisest valemist:

$$pH = \frac{\varphi_{kh}^{\circ} - \varphi_{kal} - E}{1,98 \cdot 10^{-4} T} \quad (\text{VI, 20})$$

$\varphi_{kh}^{\circ}$  leitakse valemist (VI, 19),  $\varphi_{kal}$  valemist (VI, 4). Kinhüdroonkontsentratsioonilelemendi korral on elektromotoorse jõu avaldis

$$E = 1,98 \cdot 10^{-4} T (pH_A - pH_K), \quad (\text{VI, 21})$$

kus  $pH_A$  ja  $pH_K$  tähistavad vastavalt negatiivse elektroodi (anoodi) ja positiivse elektroodi (katoodi) juures oleva lahuse pH-d. Üks neist on otsitav.

pH määramisel kasutatakse sageli klaaselektroodi, mille eeliseks on vesinik- või kinhüdroonelektroodiga võrreldes tema rakendatavus katalüsaatori mürke, oksüdeerijaid või redutseerijaid ning kolloidseid aineid sisaldavates lahustes. Kuid klaaselektroodi väga suure sisetakistuse tõttu ei saa teda kasutada tavalisel kompensatsioonimeetodil. Klaaselektroodiga töötamisel kasutatakse elektrilise mõõteriistana tavaliselt lamppotentsiomeetreid.

## II o s a

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

#### VII. KOLLOIDSED SÜSTEEMID

##### 1. Ajaloost

Kolloidkeemia, kaasaegse füüsikalise keemia üks suurem, iseseisvam osa, on disperssete (pihustatud, hiivutatud) süsteemide keemia. Ta uurib kahe- või paljufaasilisi süsteeme, milles vähemalt üks faasidest on pihustatud - disperseeritud olekus. Selliste, nn. kolloidsete süsteemide erilised omadused on põhjustatud kompenseerimata molekulaarsetest tungidest, mis tekivad faasidevahelistes kihtides, ning teiseks disperseeritud faasi erilisest ehitusest.

Mõningaid nähtusi kolloidkeemia valdkonnast tunti juba vanal ajal Egiptuses, Kreekas ja Roomas. Näiteks andis A r i s t o t e l e s, kes elas aastatel 384-322 (e. m. a.), seletusi värvainete, värvimise ja nahaparkimise kohta. 16. saj. kasutati hõbeda ja kulla kolloidlahuseid arstimitena. 18. saj. uuris tardeid M. V. L o m o n o s s o v. Tema kasutas ka kulla kolloidlahuseid värviliste klaaside valmistamiseks. 18. saj. lõpul kasutas vene keemik T. E. L o v i t s esimesena sütt adsorbendina lahuste puhastamisel ning tegi esimesi adsorptsioonialaseid uurimisi.

Tavalised ehk molekulaarlahused on homogeensed süsteemid. Nendes on lahustatud aine jaotunud molekulideni ning ioonideni (või nende väikeste agregaatidena), mis paigutuvad ühtlaselt lahusti molekulide vahele. 1844. a. juhtis aga itaalia õpetlane F. S e l m i tähelepanu sellele, et palju-

sid lahuseid (tärgklise, väävli jt.), samuti bioloogilisi vedelikke (plasma, lümf, veri) ei saa pidada homogeenseteks, sest neis on juba tavalise mikroskoobiga võimalik kindlaks teha osakesi. Ta nimetas selliseid vedelikke p s e u d o l a h u s t e k s. Põhjalikumalt uuris viimaseid T. G r a h a m möödunud sajandi 60-ndatel aastatel. Seda aega võib nimetada ka kolloidkeemia sünniajaks, sest Graham oli esimene õpetlane, kes teadlikult uuris sellist liiki lahuseid.

Uurides lahuste difusiooni leidis Graham, et ühed lahustunud ained, nagu suhkur, sool jt., läbivad pärgamendi kiiresti, kuna aga želatiin, tärgklis, liim jt. ei pääse pärgamendist läbi. Ühtlasi pani ta tähele, et ained, mis läbivad pärgamendi, eralduvad lahusest lahusti auramisel kristallidena; ained aga, mis ei läbinud pärgamenti, annavad lahusest eraldumisel amorfseid sademeid. Selle alusel jagas Graham ained kahte rühma - kristalloidideks ja kolloidideks. Viimane on tuletatud kreeka keelsest sõnast  $\rho\omicron\lambda\lambda\alpha$  - liim. Grahami töödel on praktiline tähtsus ka tänapäeva kolloidkeemia seisukohalt.

Hilisemad uurimised näitasid, et selline jaotamine on ekslik. Üks ja sama aine võib, vastavalt tingimustele, moodustada kas tõelise lahuse või kolloidlahuse. Juba M e n d e l e j e v väitis 1890-ndail aastail, et peaaegu kõik ained võivad esineda kolloidses olekus. Eksperimentaalselt tõestati see fakt P. P. W e i m a r n'i töödega (1907-1912).

Kuigi Grahami tööd on praktilise tähtsusega ka tänapäeva kolloidkeemia seisukohalt, ei loeta seda aega veel kolloidkeemia kui iseseisva teaduse tekkeajaks. Kolloidkeemia eraldus iseseisva teadusharuna aastal 1907, millal W o. O s t w a l d'i algatusel hakati välja andma esimest spetsiaalset ajakirja "Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide", mille hilisemaks nimetuseks oli "Kolloid-Zeitschrift". Ajakirja esialgses nimetuses on näha, et juba algaastatel on kolloidkeemia tihedalt seotud tööstusega.

20. saj. algul hakati uurima ja arendama kolloidsete süsteemide teooriat. A. E i n s t e i n (1905) ja M. S m o l u c h o v s k i (1906) töötasid välja Browni liikumise ja difusiooniteooria kolloidsüsteemides. Seda teooriat kin-

nitasiid paar aastat hiljem T. S v e d b e r g i (1907) ja J. P e r r i n i (1909) tööd.

Uutele uurimismeetoditele pandi alus R. Z s i g m o n d y ja H. S i e d e n t o p f i poolt 1903 loodud ultramikroskoobiga, millega saab jälgida kolloidselt dispergeeritud osakesi.

Laialdaselt rakendatakse tänapäeval 1903. a. M. S. T s v e t i poolt väljatöötatud kromatograafilise analüüsi meetodit.

Adsorptsiooninähtuste uurijatest tuleb nimetada N. A. Š i l o v i t (1916), gaasimaski loojat Esimese maailmasõja ajal - N. P. Z e l i n s k i t, adsorptsiooni keemilise teooria loojat J. L a n g m u i r i (1917). Pindkihtide teooria alal on silmapaistvad nõukogude teadlased A. N. F r u m k i n ja P. A. R e h b i n d e r.

Koagulatsiooni ja kolloidlahuste püsivuse selgitamisel on silmapaistvam H. R. K r u y t, H. F r e u n d l i c h, A. I. R a b i n o v i t š ja N. P. P e s k o v.

Mitmesuguste dispergeeritud süsteemide uute uurimismeetodite väljatöötamisel on oluline koht T. S v e d b e r g i poolt (1923) kasutusele võetud ultratsentrifuugil ja N. A. F i g u r o v s k i sedimentatsioonianalüüsil.

Kaasaegses keemiatööstuses on olulise tähtsusega kõrgmolekulaarsed ühendid. Tselluloosi struktuuri ja omaduste selgitamine K. H. M e y e r i ja H. M a r k i poolt oli esimeseks uurimistööks selles valdkonnas. Suure praktilise tähtsusega on kõrgmolekulaarsete ühendite uurijate H. S t a u d i n g e r i, V. A. K a r g i n i ja paljude teiste tööd.

Kõik looduses leiduvad elusorganismid ja paljud mineraalse päritoluga ained (näiteks muld) koosnevad kas täielikult või osaliselt kolloidsüsteemidest. Tööstuses on väga mitmesuguste produktide, nagu toiduainete, värvide, naha, kunstkautšuki, tekstiilisaaduste, plastmasside ja paljude teiste materjalide tootmise tehnoloogia seotud kolloidsüsteemidega. Nende tootmise areng sõltub sellest, mil määral tuntakse ja osatakse juhtida kolloidsüsteemides toimuvaid protsesse.

Tööstuse ja rahvamajanduse areng on omalt poolt ühtlasi stimuleerinud kolloidkeemia arengut. Just uute tööstusharude, nagu kunstiidi, sünteetilise kautšuki, plastmasside jt. areng põhjustas kolloidkeemia ühe haru - kõrgmolekulaarsete ühendite keemia tekkimise.

## 2. Disperssete süsteemide klassifikatsioon

Dispersseteks süsteemideks nimetatakse süsteeme, kus üks (või ka mitu) komponenti esinevad väikeste osakestena jaotatult teises aines. Viimast komponenti nimetatakse dispersioonikeskonnaks, esimest dispergeeritud aineks. Dispersseid süsteeme on väga palju ja nad on väga mitmekesised. Et disperssetest süsteemidest paremat ülevaadet saada, on otstarbekohane neid klassifitseerida, mille juures võib lähtuda mitmest seisukohast.

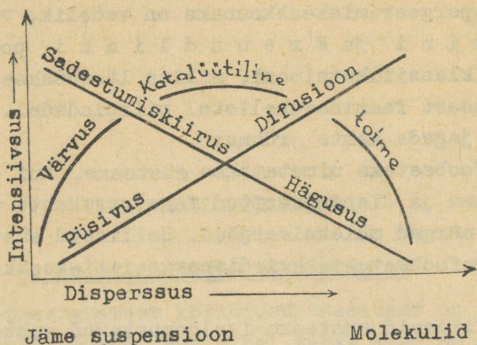
Disperssete süsteemide jaotamisel osakeste suuruste järgi eritletakse tänapäeval kolme rühma, kuigi see jagumine on teatud määral kunstlik.

Osakese läbimõõt	< 1 nm ( $10^{-7}$ cm)	1 nm - 0,1 $\mu$ m ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$ cm)	> 0,1 $\mu$ m ( $10^{-5}$ cm)
Süsteemi nimetus	Peendisperssed süsteemid: molekulaarsed lahused	Keskmise dispersiooniastmega süsteemid: kolloidlahused	Jämedisperssed süsteemid: heljumid - suspensioonid, emulsioonid

Dispersset süsteemi võib iseloomustada dispersiooniastme  $D$ , s. o. osakeste diameetri  $d$  pöördväärtuse kaudu

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

Osakeste suuruste muutumisega muutuvad järk-järgult ka süsteemi omadused, kusjuures viimaste muutustes puudub ühtne suund, mida väljendab järgmine skemaatiline graafik (vt. joonis 16).



Joon. 16. Disperse süsteemi omaduste sõltuvus dispersiooniastmest.

Wo. O s t w a l d võttis disperssete süsteemide klassifitseerimisel aluseks disperseerimiskeskonna ja disperseeritud faasi agregaatoleku. Et ained võivad esineda kolmes agregaatolekus, saame sellise klassifikatsiooni kohaselt üheksa erinevat süsteemide rühma, mis on toodud järgmises tabelis.

Dispers- ne faas	Dispersioonikeskkond		
	gaas	vedelik	tahke aine
Gaas	ainult molekulaar- dispersed süsteemid: gaasisead	vahud	gaase sisaldavad poorsed ained: pimsskivi, leib jt.
Vedelik	pilved, udu	emulsi- oonid	pärlid, vedelikega täitunud kapillaar- sed süsteemid
Tahke aine	suits, atmosfääri tolm	kolloid- lahused, suspensi- oonid	sinine kivisool, suitsutopaas, kul- lasool klaasis

Kui disperseerimiskeskonnaks on vedelik, võib rakendada P e r r i n i ja F r e u n d l i c h i poolt kasutusele võetud klassifikatsiooni, milles lähtutakse molekulaarsetest jõududest faasidevahelistel piirpindadel. Kolloidlahuseid võib jagada kahte rühma:

1. Lüofoobseteks nimetatakse süsteeme, kui disperseerimiskeskonna ja disperseeritud faasi osakeste vahel on suhteliselt nõrgad molekulaarjõud. Selliseid süsteeme nimetatakse hüdrofoobseteks, kui disperseerimiskeskonnaks on vesi.

2. Lüofiilseid süsteeme iseloomustavad suhteliselt tugevad molekulaarjõud dispersioonikeskkonna ja dispersse faasi osakeste vahel. Selliseid süsteeme nimetatakse hüdrofiilseteks, kui dispersioonikeskkonnaks on vesi.

Lüofiilse süsteemi omadused on iseloomulikud paljudele kõrgmolekulaarsete ühendite lahustele. Sellepärast asendatakse tänapäeval sageli termin "lüofiilsed süsteemid" terminiga "kõrgmolekulaarsete ühendite lahused".

Dispersseid süsteeme jagatakse veel vabadispersseteks ja struktureeritud ehk seostatud süsteemideks. Esimestes on disperseeritud faasi osakesed vabad, nad ei ole omavahel molekulaartungide kaudu seotud Kõige tuntumad ja tähtsamad sellesse rühma kuuluvatest süsteemidest on kolloidlahused ehk s o o l i d.

Struktureeritud süsteemides on dispersse faasi osakesed omavahel seotud, moodustades ruumilisi struktuure. Selliseid süsteeme nimetatakse tarreteks ehk g e e l i d e k s.

## VIII. KOLLOIDLAHUSED

### 1. Kolloidlahuste valmistamine

Väga mitmesugustest kolloidsüsteemidest on kõige tavalisemad kolloidlahused, kus mingi tahke aine on dispergeeritud vedelikus. Kolloidlahuste vahepealne asend molekulaarsete lahuste ja jämedisperssete heljumite vahel määrab nende saamismeetodid, mida võib üldiselt jagada kahte rühma:

A. K o n d e n s e e r i m i s m e e t o d i d põhinevad väiksemate osakeste - molekulide, aatomite ja ioonide liitmisel suuremateks agregaatideks, mille mõõtmed vastaksid kolloidsüsteemide dispergeerimisastmele. Aine lahusest kondenseerumise teooria andis P. P. W e i m a r n (1912. a.). Protsess toimub kahes staadiumis: kondensatsioonikeskmete tekkimine ja järgnevalt nende keskmete kasvamine. Tavaliselt on kondenseerimisprotsessi mõlema staadiumi kiirused enam-vähem võrdsed, mis tingib ebaühtlase dispersiooniastmega kolloidlahused. Keskmed, mis tekivad protsessi algul, jõuavad kasvada suuremateks kui need, mis tekivad lõpul.

Ühtlase dispergeerimisastmega kolloidlahuse saamiseks tuleb protsessi reguleerida nii, et keskmete tekkekiirus oleks palju suurem kui kasvukiirus. Siis tekib osakeste kasvamise staadiumi alguseks palju keskmeid, milles on suurem osa eralduvast ainest. Ülejäänud, väiksem osa ainest peab keskmete kasvamise staadiumis jagunema suure arvu keskmete vahel. Igale üksikule osale langeb vähe ainest ja osakesed ei suurene oluliselt oma mõõtmetelt.

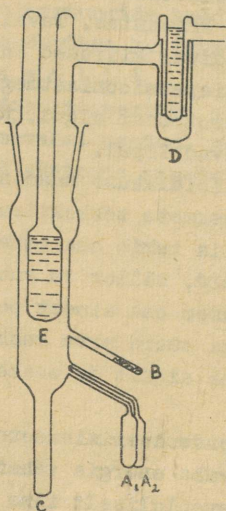
Energeetilisest seisukohast on kondenseerimismeetodid tulusad. Eripinna ja koos sellega ka vaba energia vähenemisega kulgeb kondenseerimisprotsess isevooluliselt ilma väliste energia kuluta.

a) Lahusti vahetamise meetod põhineb aine erineval lahustuvusel eri lahustites. Meetod seisneb selles, et lahusti, millega dispergeeritav aine annab molekulaarlahuse, asendatakse teisega, milles aine ei lahustu.

Sel viisil on võimalik valmistada kampoli, mastiksi või mõne teise vaigu hüdrosoole. Kui lisada tugeval loksutamisel vaigu alkoholset lahust vette, kus vaik ei lahustu, tekib opalestseeruv kolloidlahus.

b) Keemilisel kondensatsioonil kasutatakse mitmesuguseid, kas sadestamis-, taandamis-, hüdrolyüsi- või teisi keemilisi reaktsioone, mille tagajärjel tekib raskesti lahustuv aine (näiteks  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  jne.).

c) Aurude kondensatsioonimeetodi töötasid välja nõukogude teadlased S. Z. Roginski ja A. I. Šalnikov (1943. a.). Siin kondenseeritakse samaaegselt dispergeeritava aine ja dispergeerimiskeskkonna auruksid. Sel teel on võimalik saada kõrge dispersiooniastmega väga puhtaid kolloidlahuseid mitmesugustest ainetest. Kasutatud seadeldis on kujutatud joonisel 17.



Joon. 17. Roginski ja Šalnikovi seadeldis kolloidlahuste valmistamiseks.

Anumatesse  $A_1$  ja  $A_2$  valatakse vedelik - dispersiooni-keskkond, kuna harusse B asetatakse disperseeritav aine. Külgharu D vaakumpumba abil kõrvaldatakse seadeldisest õhk, seejuures välditakse vedeliku aurustumist anumatest  $A_1$  ja  $A_2$  nende jahutamisega vedela õhu abil. Anum E täidetakse vedela õhuga. Kui kuumutada järgnevalt nõusid  $A_1$ ,  $A_2$  ja B, aurustuvad nii keskkond kui ka disperseeritav aine, kusjuures nende aurud kondenseeruvad nõul E. Kui nõust on eemaldatud vedel õhk, sulab tema seintele tekkinud tahke segu, moodustades kolloidlahuse, mis voolab anumasse C.

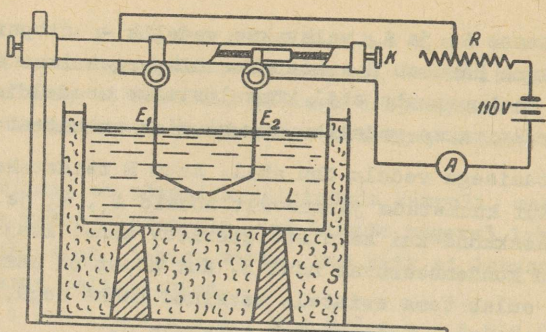
B. Disperseerimismeetoditel lähtutakse jämedisperssetest süsteemidest. Lähtematerjali peenendamiseks kolloidosakeste mõõtmetereni tuleb kulutada välist energiat, sest koos pinna suurenemisega peenendamisel suureneb ka pinna vaba energia.

a) Mehaanilisel disperseerimisel kasutatakse kolloid- ja vibratsiooniveskeid, vedelikkude pihustajaid jt. seadeldisi. Näiteks H. Plausoni poolt (1920. a.) konstrueeritud kolloidveski kujutab endast hermeetiliselt suletud trumlit, milles on kiiresti pöörlevale võllile kinnitatud labid, kuna trumli seintel asuvad metallhambad. Trumlisse juhatakse vedelik koos jämedisperssete osakestega. Labid panevad vedeliku koos selles olevate osakestega kiiresti pöörlema. Pörkudes vastu liikumatuid hambaid purunevad osakesed väiksemateks.

b) Elektriline pihustamine elektrisädeme või -kaare toimel.

Meetod esitati G. Bredigi poolt 1898. a. Pihustatavast metallist elektroodide vahel tekitatakse dispersioonikeskkonnas elektrikaar või -säde (vt. joonis 18).

Kaare või sädeme kõrge temperatuuri tõttu aurustub metall. Jahtudes lahustis kondenseeruvad aurud kolloidosakesteks. Kaare kõrge temperatuuri tõttu tekib ka metalli oksiid, mis osutub kolloidosakese stabilisaatoriks - elektrolüüdiks.



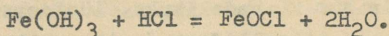
Joon. 18. Elektriline disperseerimise seadis.

1905. a. võttis T. S v e d b e r g pihustamisel kasutusele kõrgsagedusega vahelduvvoolu. Sel juhul võib elekt-risädeme toimel saada kolloidlahuseid nii veega kui ka orgaaniliste lahustitega. Bredigi meetod ei ole aga kasutatav orgaanilistes lahustites orgaanilise aine söestumise tõttu.

c) P e p t i s a t s i o o n ehk keemiline disperseerimine seisneb kolloidlahuse saamises värskest valmistatud kohevast sademest sobiva reaktiiv - peptisaatori - lisamisel. Peptisaatoriks on tavaliselt mingi elektrolüüt. Peptisaatorist pärinevate ionide adsorptsioon tekitab sademe osakeste ümber ionide kihi, mis suurendab nende solvatatsiooni ja annab neile ka samamärgilise laengu. Selle tulemuseks on osakestevaheliste tõmbejõudude nõrgenemine ning tõukejõudude tugevnemine. Viimaste tagajärjel siirduvad osakesed lahusesse, moodustades kolloidlahuse. Seejuures pruugib peptisaatorit lisada tunduvalt vähem kui on tarvis vastava sademe lahustamiseks keemilisel protsessil.

Peptisatsioon jaguneb otseseks ja kaudseks. Otsesel peptisatsioonil adsorbeerub sademel peptisaatoriioon. Näiteks HgS peptisatsioonil HS'-ioon lisatud H<sub>2</sub>S-st. Kaudsel peptisatsioonil tekib peptisaator sademe ja lisatud

elektrolüüdi vahelisel reaktsioonil. Näiteks kui lisada  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sademe peptiseerimiseks  $\text{HCl}$ , toimub nimetatud ainete vahel reaktsioon



$\text{FeOCl}$  dissotsiatsioonil tekkiava  $\text{FeO}^-$ -iooni adsorptsioon põhjustab peptisatsiooni.

d) Pihustamisel ultraheliga, mille sagedus on  $10^5$ - $10^6$  hertsi, võib saada nii lüfoobsete kolloidide kui ka kõrgmolekulaarsete ühendite lahuseid. Meetod on suhteliselt uus (1927), kusjuures ultraheli toimemehhanism pihustamisel ei ole veel täielikult selgitatud.

## 2. Kolloidosakese ehitus

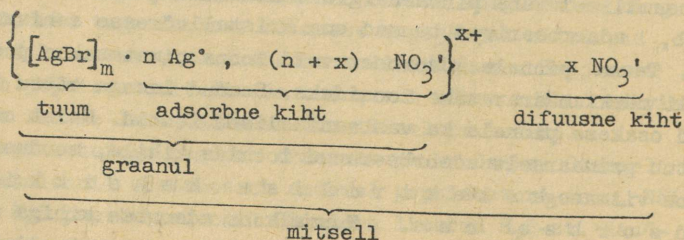
Kolloidosakese ehitus on märksa keerulisem kui tavalises molekulaarlahuses olevatel ioonidel, molekulidel või nende väiksematel assotsiatsioonidel. Kolloidosakese seesmiseks osaks on elektriliselt neutraalne, disperseeritud aine molekulide või aatomite kogum, nn. t u u m. Molekulide või aatomite arv tuumas ei ole kindlalt määratud, vaid sõltub nende mõõtmetest, samuti disperseerimisastmest, ning võib ulatuda mitme miljonini. Tuum moodustab kolloidosakese põhilise massi. Nagu väitis vene õpetlane J. G. B o r š t š o v juba 1869. a. ning nagu kinnitavad hilisemad röntgenograafilised uurimused, on lüfoobsete ainete kolloidosakese tuum kristallilise ehitusega. Sool võib püsida tingimusel, et tuuma moodustav lüfoobne aine on kasutatavas lahustis mittelahustuv. Tingitult kristallide kasvamistendentsist, mis põhineb termodünaamilisel vaba pinnaenergia vähenemisel, kui osake suureneb, adsorbeerivad tuumad oma kristallvõresse sobivaid ioone. Tuum pinnale adsorbeeruvaid ioone nimetatakse potentsiaali märki määravateks ioonideks. Saadud laengu tõttu liiguvad osakese pinnale ka vastasnimelised ioonid. Neist osa kinnitub primaarselt adsorbeerunud ioonide kihile, moodustades koos viimasega elektrilise kaksikkihi adsorbse osa. Tuum koos adsorbse kihiga nimetatakse graanuliks. Ülejäänud osa vastasnimelisi ioone on osakesega nõrgalt seotud ja moodustavad graanuli ümber

d i f u s s e k i h i. Graanulit koos difuusse kihiga nimetatakse m i t s e l l i k s. 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 vedelikuks. Lüofoobse aine kolloidlahus koosneb seega mitsellidest ja intermitsellaarsest vedelikust.

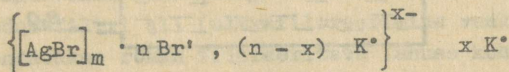
Mitselli struktuur on järgmine:

Aine molekulid või aatomid	Tuumale adsorbeerunud ioonid e. potentsiaali määravad ioonid	Adsorbeerunud vastasioonid	Ülejäänud vastasioonid
Kolloidosakese tuum	Adsorbne kiht		Difuusne kiht
G r a a n u l			Difuusne kiht
M i t s e l l			

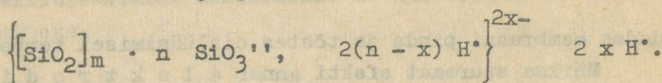
Konkreetse kolloidlahuse korral saab anda ka kolloidosakese valemi. Näiteks AgBr hüdrosooli valmistamisel AgNO<sub>3</sub> ja KBr vahelisel sadestusreaktsioonil võib saada kas negatiivse või positiivse laenguga graanuleid. Kui sadestamisreaktsioonil võtta AgNO<sub>3</sub> liig, siis on graanuli laeng positiivne ja mitselli valem on järgmine:



AgNO<sub>3</sub> liia korral sobivad AgBr kristallvõre ehitamiseks lahuses olevatest ionidest Ag<sup>+</sup>, mis primaarselt adsorbeerituna määravad graanuli laengu. KBr liia korral on graanulid negatiivse laenguga, sest primaarselt adsorbeeruvad Br<sup>-</sup>-ioonid, ning mitselli valem on



SiO<sub>2</sub> hüdrosooli keemiline valem kujuneb H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ionogeenseks rühmaks olemise korral järgmiseks

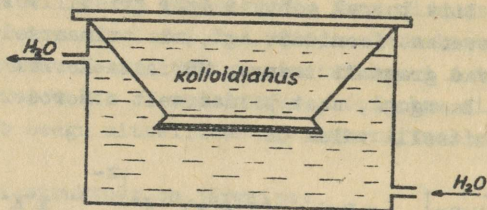


### 3. Kolloidlahuste puhastamine

Sageli sisaldavad kolloidlahused pärast valmistamist lisandeid, peamiselt elektrolüüte. Viimaste liig võib põhjustada koagulatsiooni ja vähendada kolloidlahuse püsivust. Elektrolüütide kõrvaldamiseks kasutatakse peamiselt kolme meetodit: a) dialüüsi, b) elektrodialüüsi, c) ultrafiltreerimist.

Dialüüsi nimetatakse molekulaardispersse te ainete eraldamist kolloiddisperssest ainest poolläbilaskva membraani abil. Protsess põhineb membraanide kasutamisel, mille pooridest tungivad läbi ioonid ja molekulid, mitte aga kolloidosakesed ja makromolekulid. Difusioon ionide liikumine kolloidlahusest läbi membraani puhtasse lahustisse toimub niikaua, kuni saabub nn. membraan tase. Vahetades teisel pool membraani pidevalt lahustit, eraldatakse selliselt liigne elektrolüüt. Membraanidena kasutatakse tsellofaani, kolloodiumi, loomseid kilesid jt.

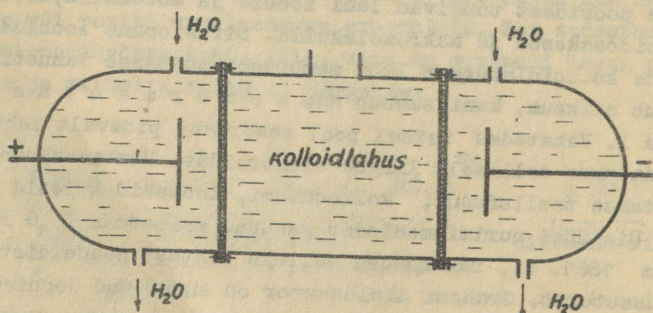
Dialüüsi uurimismeetodit kasutas esimesena T. Graham 1861. a., rakendades selleks lihtsat seadeldist - dialüsaatorit. Grahami dialüsaator on kujutatud joonisel 19. Grahami dialüsaator töötab väga aeglaselt, nõudes dialüüsiks nädalaid. Protsessi kiirendamiseks ja kulutatava lahustihulga vähendamiseks on püütud dialüsaatorit täiendada, suuren-



Joon. 19. Grahami dialüsaator.

dades membraani pinda ja tõstes dialüüsimisel temperatuuri.

Märksa suuremat efekti annab elektro dialüsaatori rakendamine, eriti kui arvestatakse, et lianditena esinevad elektrolüüdid. Elektrodialüsaator (vt. joonis 20) koosneb kolmest osast. Keskmine, segajaga varustatud osa täidetakse kolloidlahusega. See on teistest lahustiga täidetud osadest eraldatud poolläbilaskva membraaniga (M). Lahustisse on paigutatud alalisvoolu allikaga ühendatud elektroodid. Elektrolüüsi tõttu kiireneb tunduvalt ionide difusioon läbi membraani ja elektrodialüüsiks vajatakse ainult mõni tund. Tuleb jälgida, et elektrodialüüs lõpetataks õigeaegselt ega hävitataks voolu toimel ionset kaksikihti.



Joon. 20. Elektrodialüsaator.

Ultrafiltreerimisel kasutatakse väga väikeste pooridega filtreid. Viimased ei lase läbi kolloidosakesi ega makromolekule, küll aga dispersioonikeskonda koosioonidega (nn. ultrafiltraat). Pooride väiksuse tõttu toimub ultrafiltratsioon väga aeglaselt. Filtratsioon kiirendatakse rõhu (kuni 100 atm) abil. Tekitatakse kas hõrendusfiltrid all (ultrafiltratsioon vaakuumi all) või suurendatakse rõhku filtratsioonilahuse kohal (ultrafiltratsioon rõhu all). Kasutatakse veel seadeldisi, kus elektrodialüüs on kombineeritud ultrafiltratsiooniga.

Ultrafiltrationist kasutatakse ka kolloidlahuste kontsentreerimiseks.

## IX. DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ISELOOMULIKUD OMADUSED

### 1. Disperssete süsteemide optilised omadused

Kolloidlahuste iseloomulikud optilised omadused on tingitud nende mikroheterogeensusest. Et kolloidosakeste mõõtmed ( $1 \text{ nm} - 0,1 \mu\text{m}$ ) on tunduvalt väiksemad nähtava valguse lainepikkusest, ei toimu osakestelt valguse peegeldumist, küll aga esineb difraktsiooninähtus - valguse hajumine. Kui peegeldunud valgus levib ühes suunas, mis sõltub kiirte langemisnurgast, siis saadavad kolloidosakesed ühes suunas levivast valgusest teatud osa kõikidesse suundadesse. Iga osake muutub nagu valguspunktiks. Seetõttu on kolloidlahust läbiva valguskiirte kimbu tee nähtav. Selline hajumine põhjustab ka emulsioonide, suspensioonide ja kolloidlahuste palja silmaga nähtava hägususe. Efekt muutub tugevamaks, kui paralleelne kiirtekimp asendada koonduva kiirtekimbuga. Viimane annab vaateväljas heleda koonuse, mida nimetatakse nähtu- se esimese põhjalikuma uurija nime järgi T y n d a l l i koonuseks (Tyndalli efekt).

Valguse hajutamine sõltub osakeste kontsentratsioonist ja mõõtmetest. J. W. R a y l e i g h andis valemi, mis seob pealelangeva valguse intensiivsuse  $I_0$ , hajunud valguse intensiivsuse  $I$ , hajutava osakese ruumala  $v$  ja nende arvu  $N$ , disperseerimiskeskonna murdumisnäitaja  $n_0$ , disperseeritud aine murdumisnäitaja  $n$  ja pealelangeva valguse lainepikkuse  $\lambda$  :

$$I = 24 \pi^3 I_0 \left( \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{Nv^2}{\lambda^4} \quad (\text{IX, 1})$$

Sageli kasutatakse Rayleigh valemit lihtsustatud kujul

$$I = k \frac{Nv^2}{\lambda^4}, \quad (\text{IX, 2})$$

kus  $k$  on murdumisnäitajatest ja langeva valguse intensiivsusest sõltuv võrdetegur.

Võrranditest (IX, 1 ja IX, 2) järeldub, et rohkem hajuvad lühikesed lained. Seepärast paistab värvuseta dielektriku (kampol, mastiks, väävel jt.) kolloidlahus küljelt vaadatuna (siis näeme hajunud valgust) sinkjana, läbivas valguses aga, millal näeme spektri ülejäänud, mittehajunud osa, paistavad nad oranžidena või kollastena. Sellist värvuste erinevust läbivas ja hajunud valguses nimetatakse *o p a l e s t s e n t s i k s*.

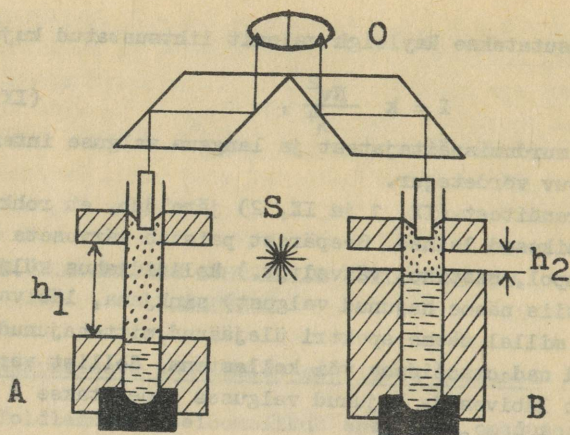
Valemid (IX, 1 ja IX, 2) ei ole rakendatavad elektri-juhtide, näiteks metallide soolide korral. Siis nihkub valguse hajumise miinimum pikemate lainepikkuste poole. Samuti esinevad kõrvalekaldumised Rayleigh'i valemist juhul, kui osakeste mõõtmed on suuremad 100 nm-st. Siis sõltub hajutatud valguse intensiivsus pealelangeva valguse lainepikkuse kuubist, rüudust või suspensioonide korral ei sõltugi valguse iseloomust, kuna hajumise põhjustab siis valguse peegeldumine.

Valguse hajumine disperssetes süsteemides on aluseks *n e f e l o m e e t r i a l e* - ühele kolloidsüsteemide uurimismeetodile. Siin mõõtmisteks kasutatavaid seadeldisi nimetatakse nefelomeetriteks. Visuaalse nefelomeetri ehitus sarnaneb visuaalse kolorimeetri ehitusega. Nefelomeetris satub vaatleja silma mitte vaadeldavat süsteemi läbiv valgus, vaid pealelangeva valguse suunale ristisuunas hajutatud kiirgus (vt. joonis 21).

Et osakeste arvu korrutis osakese ruumalaga on võrdeline osakeste kontsentratsiooniga  $c$ , võime teiste tegurite konstantsuse korral valemi (IX, 2) teisendada järgmiselt

$$I = k' c v. \quad (\text{IX, 3})$$

Võrreldes antud dispersse süsteemi poolt hajutatud valguse intensiivsust standardlahuses hajutatud valguse intensiivsusega, võime leida uuritava lahuse kontsentratsiooni.



Joon. 21. Visuaalse nefelomeetri skeem.

Küvettesse A ja B on paigutatud uuritav lahuse ja standardlahuse. Valgusallika S poolt valgustatava lahusesamba kõrgus  $h$  on täpselt reguleeritav. Valgustatavate sammaste reguleerimisega erinevale kõrgusele saavutatakse olukord, et okulaaris O on mõlemad väljad ühtlaselt valgustatud. Siis on valgustatavate sammaste kõrgus pöördvõrdeline hajutatud valguse intensiivsusega ja ka valgustatavate lahuste kontsentratsioonidega.

$$\frac{h_{st}}{h_x} = \frac{I_x}{I_{st}} = \frac{c_x}{c_{st}}, \quad (\text{IX, 4})$$

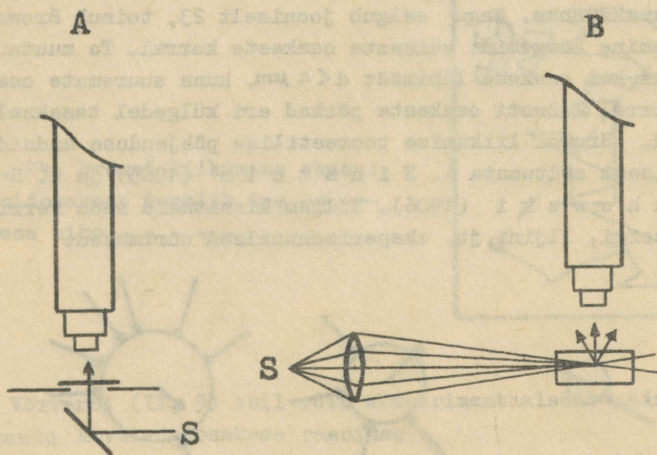
kus  $h$  tähistab valgustatava lahusesamba kõrgust,  $c$  lahuse kontsentratsiooni, indeksid  $st$  ja  $x$  on vastavalt standardlahuse ja uuritava lahuse sümbolid.

Teades standardlahuse kontsentratsiooni ja määrates nefelomeetris valgustatavate sammaste kõrgused, võib leida uuritava lahuse kontsentratsiooni.

Nefelomeetri abil saab määrata ka dispersiooniatme

muutust kolloidlahuses. Valemist (IX, 3) nähtub, et hajutatud valguse intensiivsus on võrdeline osakese ruumalaga. Viimane iseloomustab ka dispersiooniastet. Arvestades, et teatud kolloidlahuse puhul  $c = \text{konst.}$ , võib tema poolt hajutatud valguse ajalise muutuse kaudu otsustada dispersiooniastme muutuse üle.

1903. a. konstrueerisid H. S i e d e n t o p f ja R. Z s i g m o n d y ultramikroskoobi, mille töötamise printsiip põhineb Tyndalli efektil. Et kolloidosakeste mõõtmed on mitu korda väiksemad nähtava valguse lainepikkusest, ei ole nad seepärast ka kõige paremas tavalises mikroskoobis nähtavad. Ultramikroskoobis (vt. joonis 22) ei vaadelda objekti nagu tavalises mikroskoobis, vaid valgustatakse küljelt. Iga väike osake, mis hajutab valgust, muutub nagu iseseisvaks valgusallikaks, mida vaadeldakse mikroskoobis tumedal foonil. Ultramikroskoop võimaldab kindlaks teha osakeste olemasolu, jälgida nende liikumist ning kaudselt määrata ka osakeste mõõtmeid, kuid osakese kuju ei ole nähtav.



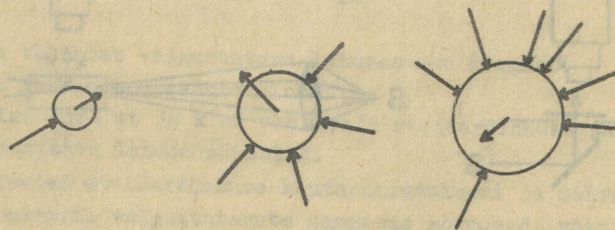
Joon. 22. Kiirte käik: A - tavalises mikroskoobis, B - ultramikroskoobis.

## 2. Disperssete süsteemide molekulaar-kineetilised omadused

### A. Browni liikumine ja difusioon kolloidlahustes

Samuti nagu molekulaardispersses süsteemis, on kolloidlahuses osakesed alalises kaootilises liikumises, mida avastaja nime järgi nimetatakse *Browni liikumiseks*. Uuri-des mikroskoobiga õietolmu vees, tegi inglise botaanik *R. Brown* 1828. a. kindlaks, et õietolmu osakesed on korrapäratus võnkeliikumises. Peagi veenduti, et selline liikumine on iseloomulik peale elusa looduse produktide ka kõikidele väikeste osakestega anorgaanilistele suspensioonidele. Pärast ultramikroskoobi konstrueerimist saajandi algul osutus võimalikuks jälgida *Browni liikumist* ka kolloidlahustes.

*Browni liikumise* põhjustab lahusti osakeste soojusliikumine. Kaootiliselt liikuvad lahusti molekulid pörkuvad vastu disperseeritud aine osakesi, andes neile osa oma kineetilisest energiast. Pörgete arvu erinevus eri külgedel põhjustab osakeste korrapäratu siksakilise liikumise dispersioonikeskkonnas. Nagu selgub jooniselt 23, toimub *Browni liikumine* kergemini väikeste osakeste korral. Ta muutub nähtavaks, kui osakese läbimõõt  $d < 4 \mu\text{m}$ , kuna suuremate osakeste korral lahusti osakeste pörked eri külgedel tasakaalustuvad. *Browni liikumise* teoreetilise põhjenduse andsid teineteisest sõltumata *A. Einstein* (1905) ja *M. Smoluchowski* (1906). Hiljem kinnitasid seda *Perrin'i*, *Svedbergi*, *Iljini* jt. eksperimentaalsed uurimused.

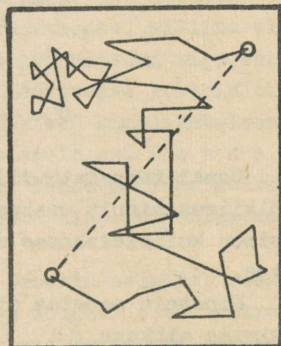


Joon. 23. *Browni liikumisel* mõjuvate tungide skeem.

Osakese tõelist teekonda on võimatu jälgida ultramikroskoobis, sest silm ei suuda vastu võtta tegelikke suunamuutusi, mis vastavalt osakese suurusele on  $10^7$ - $10^{20}$  korda sekundis. Kui vaadelda osakest ultramikroskoobis võrdsete ajavahemike järel, on tajutav suunamuutus tegelikult silmaga vastuvõtmata miljarde suunamuutuste summa. Osakese asendite kaugust kahel teineteisele järgneval vaatlusel nimetatakse nihkeks ( $\Delta$ ) (vt. joonis 24). Kuigi nihe ei kujuta osakese tegelikku liikumisteed, iseloomustab ta küllaldaselt Browni liikumise intensiivsust. Oletades, et osakesed on kerakujulised, tuletasid Einstein ja Smoluchowski võrrandi, mis määrab nihke sõltuvuse keskkonna viskoossusest  $\eta$ , osakese raadiusest  $r$ , temperatuurist  $T$  ja aja faktorist  $\tau$ .

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{\tau}{3\pi\eta r}} = \sqrt{k \cdot \frac{T\tau}{3\pi\eta r}}. \quad (\text{IX}, 5)$$

Joon. 24. Browni liikumise skeem: kolloidosakese tegelik tee — osakese nihe - - - - -



Võrrandi (IX, 5) abil võib eksperimentaalselt määratud  $\Delta$  kaudu arvutada osakese raadiuse.

Browni liikumise kaudu toimuvad kolloid- ja molekulaarlahustes difusiooniprotsessid. Difusioonil liiguvad osakesed suurema kontsentratsiooni poolt väiksema suunas. Kui kolloidlahus on puhta lahustiga kokkupuutes, põhjustab Browni liikumist

mise kaootilisus osa kolloidosakeste siirdumise puhtasse lahustisse. Kuigi järgneval ajamomendil ületavad osakesed endise piiri kahes suunas, on lahusepoolse suurema kontsentratsiooni tõttu tõenäoline, et suurem arv osakesi ületab piiri algsuunas. Samal ajal kordub esialgne protsess uuel piiril lahustiga ja kestab kuni kontsentratsioonide ühtlustumiseni kogu ruumalas. Eri ainete difusioonikiirusi võrreldakse difusioonikoefitsiendi (D) kaudu. Difusioonikoefitsient väljendab ajaühiku jooksul läbi pinnauhiku difundeerunud aine hulka, juhul kui kontsentratsioonigradient võrdub ühega. Svedberg tõestas eksperimentaalselt, et difusioonikoefitsient on samadest teguritest, millest nihegi Browni liikumisel:

$$D = K \frac{T}{\eta \cdot r}, \quad (\text{IX, 6})$$

Kerakujuliste osakeste korral on

$$K = \frac{R}{6 \pi N_A} \quad \text{ning}$$

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6 \pi r \eta}. \quad (\text{IX, 7})$$

Samal temperatuuril ja samas lahustis on difusioonikiirus ainult osakeste raadiusest. Seepärast toimub difusioon kolloidlahuses märksa aeglasemalt kui tõelises lahuses.

Einstein seostas difusioonikoefitsiendi Browni liikumise keskmise nihkega  $\bar{\Delta}$ :

$$D = \frac{1}{2} \frac{\bar{\Delta}^2}{\tau}. \quad (\text{IX, 8})$$

Sageli arvutatakse gaasi- või kolloidosakeste difusiooni kiirus Fick'i poolt antud difusiooni kineetilisest võrandist:

$$\frac{dm}{dt} = - D_s \frac{dc}{dx}, \quad (\text{IX, 9})$$

kus  $dm$  - aine hulk, mis difundeerub lõpmata väikese ajaühiku  $d\tau$  jooksul läbi pinna  $s$ ,  
 $\frac{dc}{dx}$  kontsentratsiooni gradient ehk kontsentratsiooni langus difusioonitee lõpmatul väikesel lõigul  $dx$ .

## B. Osmootne rõhk

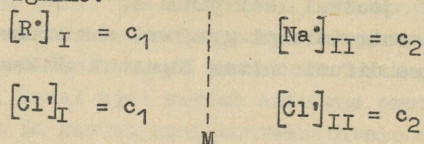
### Membraanitasakaal

Analoogiliselt molekulaarlahustele ilmneb ka kolloidlahustes osmootne rõhk. Kuid osakeste suurte mõõtmete ja massi tõttu on isegi kontsentreeritud soolides (0,7-0,8%) mit-sellide kontsentratsioon äärmiselt väike. Seetõttu on soolide osmootne rõhk väga väike ning selle täpsem mõõtmine raske. Täpsemini on mõõdetavad suurema kontsentratsiooniga makromolekulaarsete ühendite lahuste osmootsed rõhud.

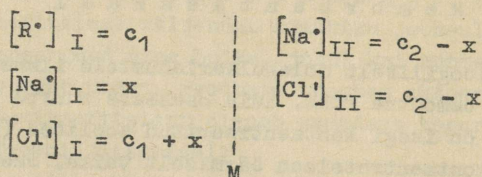
Teiseks raskendab kolloidlahuse osmootse rõhu mõõtmist asjaolu, et soolid sisaldavad peaaegu alati elektrolüütide lisandeid. Võimatu on aga eraldada, milline osa mõõdetud osmootsest rõhust on põhjustatud kolloidosakeste, milline elektrolüütide poolt. Elektrolüütide poolt põhjustatud viga võiks kõrvaldada sellega, et osmootne rõhk määratakse kolloidlahuse ultrafiltraadi suhtes. Kuid siis tekivad komplikatsioonid elektrolüüdi ümberpaigutuse tõttu vastavalt nn. D o n n a n i m e m b r a a n t a s a k a a l u l e. Osmootse rõhu määramist raskendavad ka kergesti toimuvad dispersioonistme muutused kolloidlahuses.

F. Donnani poolt 1911. a. antud teooria selgitab seda, kuidas muutub ionide kontsentratsioon mõlemal pool membraani, kui üksioonidest on kolloidosakesele vastavate mõõtmetega ega läbi membraani. Sellisteks makroioonideks võivad olla kolloidosakeste graanulid, valgusakesed jt. Oletame, et ühel pool membraani on elektrolüüt  $RCl$  ja teisel pool membraani  $NaCl$ , kusjuures makrokatsioon  $R^+$  ei saa difundeeruda läbi membraani, kuna teised ionid seda teevad.

Esialguses, difusioonieelses süsteemis on ionide kontsentratsioon järgmine:



Pärast difusiooni tasakaalu tekkimist saame süsteemi:



Lähtudes termodünaamilistest alustest jõudis Donnan tulemusele, et tasakaalu tingimuseks on difundeeruvate ionide kontsentratsioonide korrutise võrdsus kummalgi pool membraani:

$$[Na^{\circ}]_I [Cl']_I = [Na^{\circ}]_{II} [Cl']_{II}. \quad (IX, 10)$$

Kui asetame kontsentratsiooni väärtustesse  $c_1$ ,  $c_2$  ja  $x$ , saame

$$x(c_1 + x) = (c_2 - x)^2,$$

millest

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \quad (IX, 11)$$

Siit on kerge arvutada NaCl jaotuskoefitsienti:

$$K = \frac{[NaCl]_{II}}{[NaCl]_I} = \frac{c_2 - x}{x} = 1 + \frac{c_1}{c_2}. \quad (IX, 12)$$

Võrranditest (IX, 11) ja (IX, 12) saab teha järeldused NaCl jaotuse kohta. Kui makrokatiooni omava elektrolüüdi RCl kontsentratsioon  $c_1$  on õige väike, võrreldes NaCl kontsentratsiooniga  $c_2$ , siis on  $x$ -i väärtus õige lähedane  $1/2$ -le ja  $K$  väärtus  $1$ -le, s. t. elektrolüüt (NaCl) jaotub ühtlaselt mõlema vedeliku vahel. Kui aga  $c_1$  on tunduvalt suurem kui

$c_2$  ( $c_1 \gg c_2$ ), siis on  $x$  üsna väike,  $K$  aga suur, s. t. elektrolüüt ei suuda tegelikult tungida läbi membraani. Üeldut illustreerib tabel.

### Membraantasakaal

RC1 alkkontsentr. $c_1$	NaCl alkkontsentr. $c_2$	$c_1:c_2$	Membraani läbiva NaCl prot- sent	Jaotuskoe- fitsient $K = \frac{[NaCl]_{II}}{[NaCl]_{I}}$
0,01	1,0	0,01	49,7	1,01
0,1	1,0	0,1	47,6	1,1
1,0	1,0	1,0	33,0	2,0
1,0	0,1	10,0	8,3	11,0
1,0	0,01	100,0	1,0	101,0

Membraantasakaal on olulise tähtsusega füsioloogiliste protsesside korral. Ioonide ebahütlane jagunemine kummalgi pool membraani viib potentsiaali erinevuse tekkele, mida nimetatakse membraanpotentsiaaliks.

### C. S e d i m e n t a t s i o o n

Dispergeeritud aine osakesi mõjutavad kaks vastassuunalist tungi - difusioonitung ja raskustung. Browni liikumine ja sellega seotud difusioon on iseloomulikud suurema dispersiooniastmega süsteemidele - molekulaar- ja kolloidlahustele. Jämedisperssetes süsteemides - suspensioonides - ületab raskustung tunduvalt difusioonitungi, mille tulemusena aine kontsentratsioon üleminekul süsteemi ülemistelt kihtidelt alumistele kasvab. Sellist raskustungi mõjul kontsentratsiooni ebahütlustamisele suunatud osakeste liikumist nimetatakse **s e d i m e n t a t s i o o n i k s**. Mida suurem on osakeste mass või molekulaar- ja kolloidlahustele, seda madalamale nad langevad. Osakeste hüpsomeetrilise jaotuse kohta andis valemi prantsuse teadlane **L a p l a c e**:

$$\ln \frac{c_0}{c_1} = \frac{p_0}{p_1} = \frac{Mgh}{RT}, \quad (\text{IX}, 13)$$

kus  $c_0$  ja  $c_1$  - disperse süsteemi kontsentratsioon antud kõrgusel ja kõrgusel  $h$ ;  
 $p_0$  ja  $p_1$  - rõhk merepinnal ja kõrgusel  $h$ ;  
 $g$  - raskuskiirendus.

Molekulkaalu saab väljendada seosega, mis on rakendatav ka kolloidsüsteemide korral

$$M = m N_A, \quad (\text{IX, 14})$$

kus  $m$  on ühe molekuli (kolloidosakese) kaal,  
 $N_A$  - Avogadro arv.

Tähistades osakese tiheduse  $d$ -ga, keskkonna tiheduse  $d_0$ -ga ja arvestades Archimedese kaalukaotuse seadust on osakese kaal keskkonnas

$$m \cdot \frac{(d - d_0)}{d}. \quad (\text{IX, 15})$$

Teisendades (IX, 13), asendades  $M$  väärtuse võrrandist (IX, 14) ja (IX, 15), saame

$$2,3 \cdot \log \frac{c_0}{c_1} = \frac{N_A m g}{RT} \frac{(d - d_0)}{d} h. \quad (\text{IX, 16})$$

Sedimentatsioon sõltub lahusti viskoossusest. Osakese liikumine viskooses keskkonnas raskustungi mõjul on seotud kahe võrdvastupidise tungiga - raskustungiga  $f_g$  ja takistus-tungiga  $f_\eta$ . Esimesel momendil on  $f_g > f_\eta$  ning osakese liikumine on kiirenev. Seetõttu et  $f_g$  on antud süsteemis konstantne,  $f_\eta$  aga kasvab kiiruse suurenemisel, saavad teatud momendist alates mõlemad tungid võrdseks ( $f_g = f_\eta$ ) ning osakese liikumine toimub ühtlase kiirusega.  $S_t o - c k e s' i$  järgi on

$$f_\eta = k \cdot v, \quad (\text{IX, 17})$$

kus  $v$  on osakese settimiskiirus, ning kerakujuliste osakeste korral on  $k = 6 \pi \eta r$ . Kui tähistada osakese ruumala  $w$ -ga, on raskustung arvutatav seosest

$$f_g = g \cdot w (d - d_0). \quad (\text{IX, 18})$$

Juhul kui  $f_{\eta} = f_g$ , võib kerakujuliste osakeste raadiuse leida võrrandist

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta \cdot v}{(d-d_0)g}} = 0,068 \sqrt{\frac{\eta \cdot v}{d - d_0}}. \quad (\text{IX, 19})$$

Liikumiskiirus  $v$  leitakse suhtest  $v = \frac{h}{\tau}$ , kus  $h$  on settimise kõrgus (osakese liikumise tee pikkus). Sageli ei ole reaalsed osakesed kerakujulised. Siis saadakse võrrandist (IX, 19) osakese efektiivne raadius, s. o. raadius, mis vastab sellisele kerakujulisele osakesele, mis settib sama kiirusega nagu reaalne osakene. Settimiskiiruse määramisel võib lähtuda: 1) osakeste settimisest seisvas vedelikus, 2) osakeste settimisest voolavas vedelikus või 3) osakeste eraldamise jälgimisest kesktõuketungi väljas.

Osakeste settimiskiiruste kaudu võib disperssetes süsteemides (peamiselt suspensioonides) määrata osakeste mõõtmeid, osakeste eripinda, erinevate mõõtmega osakeste arvu süsteemis jne. Vastavaid meetodeid nimetatakse üldiselt sedimentatsioonianalüüsiks.

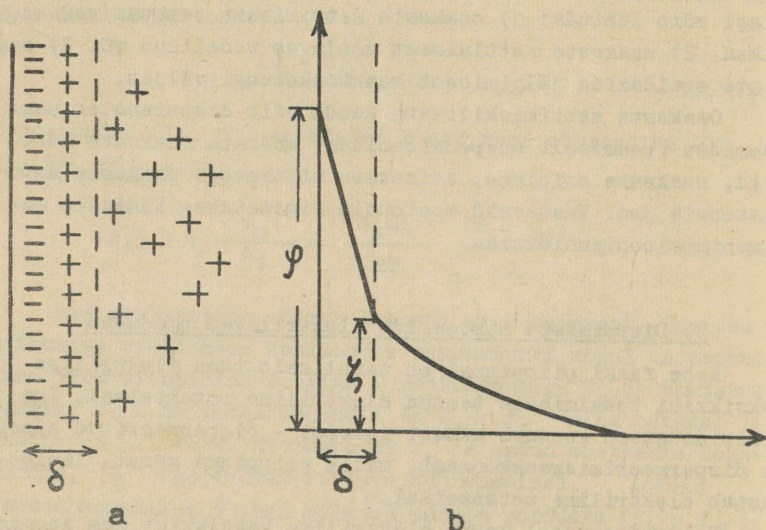
### 3. Disperssete süsteemide elektrilised omadused

Kahe faasi piirpinnal on tavaliselt tänu elektrilise kaksikkihi tekkimisele teatud elektriline potentsiaal. Iga kolloidsüsteem koosneb kahest faasist - disperseeritud ainest ja disperseerimiskeskkonnast, mille piirpinda samuti iseloomustab elektriline potentsiaal.

Kolloidosakesel tekib elektriline kaksikkiht kas ioonide või polaarsete molekulide valikadsorptsiooni tulemusel disperseerimiskeskkonnast disperseeritud faasile või viimase pindmiste molekulide disssotsiatsioonil. Esimene moodus on iseloomulik lüfofoobsete, teine lüofiilsete kolloidide korral. Mõlemal juhul omandab üks faasidest positiivse, teine negatiivse laengu.

Elektrilise kaksikkihi ehitust on selgitanud H. Helmholtz, G. Gouy, O. Stern jt. Kaasaegne ettekujutus elektri-

lisest kaksikkihist on järgmine (vt. joonis 25). Tahke faasiga vahetult seotud ioonid moodustavad kaksikkihi sise-  
mise kihi (antud skeemil negatiivse laenguga). Vastasnime-  
listestioonidest moodustatud välist kihti võib jagada kahte  
ossa. Üks osa vastasioonidest on elektrostaatiliste tõmbe-  
tungide tõttu tugevasti seotud sisemise kihiga. Nad mõlemad  
kokku moodustavad adsorbse kihi. Väliskihi  
ioonide teine osa paigutub hajutatult, sest neile avaldab  
suuremat mõju molekulaarne soojusliikumine. Väliskihi seda  
osa nimetatakse difuusseks kihiks. Tema pak-  
suse määravad elektrolüüdi kontsentratsioon lahuses ja tempe-  
ratuur.



Joon. 25. Kolloidosakese elektrilise kaksikkihi skeem:  
a) laengute jaotus, b) potentsiaali languse kõver.

Potentsiaali langus adsorbse kihis toimub lineaarselt, difuusses kihis aga mööda kõverat (vt. joonis 25). Tahke ja vedela faasi liikumisel teineteise suhtes ei toimu libise-  
mine vahetult tahke faasi pinnal, vaid adsorbse ja difuusse

kihi eralduspinnal. Sellel piiril ei ole potentsiaali hüpe mitte kogu kaksikkihti iseloomustav  $\varphi$ , vaid sellest väiksem. Potentsiaali hüpet adsorbse ja difuusse kihi piiril ehk potentsiaali langust difuusses kihis nimetatakse e l e k t r o k i n e e t i l i s e k s p o t e n t s i a a l i k s ja tähistatakse  $\xi$ . Elektrokineetiline potentsiaal  $\xi < \varphi$ .

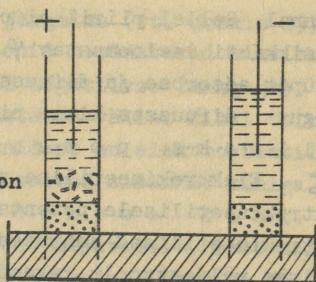
Tänu elektrokineetilisele potentsiaalile esinevad mitmesugused elektrokineetilised nähtused, mis seisnevad kas faaside liikumises väljastpoolt rakendatud elektrivälja toimel või potentsiaali gradiendi tekkimises faaside liikumise suunas mehhaanilise mõju tagajärjel. Elektrokineetilisi nähtusi jagatakse järgmiselt:

- 1) e l e k t r o o s m o o s - dispersioonikeskkonna liikumine välise elektrivälja mõjul liikumatu tahke faasi suhtes;
- 2) e l e k t r o f o r e e s - osakeste liikumine välise elektrivälja mõjul dispersioonikeskkonnas;
- 3) v o o l a m i s e p o t e n t s i a a l - potentsiaalide vahe tekkimine vedeliku liikumisel tahke faasi suhtes;
- 4) s e d i m e n t a t s i o o n i p o t e n t s i a a l - potentsiaalide vahe tekkimine tahke faasi osakeste liikumisel vedelike suhtes.

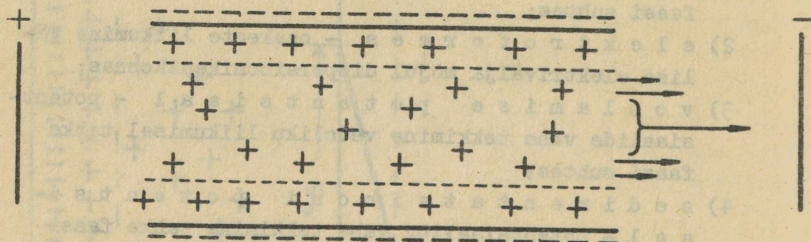
Elektroosmoosi ja elektroforeesi avastas Moskva ülikooli professor F. F. R e i s s 1808. a. Ta tegi järgmise huvitava katse, mis võimaldab jälgida mõlemat protsessi. Reiss pistis märga, veega sõtkunud savitükki kaks toru, raputas neisse liivakihi, ning täitnud torud veega, paigutas sinna elektroodid. Juhtinud sisse voolu, märkas ta teatava aja möödumisel, et katoodi torus vee tase tõusis, anodi torus aga langes, ühtlasi tekkis hägusus siia liikuvate saviosakeste tõttu (vt. joonis 26). Vee taseme tõusu katoodi torus ja alanemise anodi torus põhjustas vee elektroosmoos läbi poorse savi, hägususe anodi torus põhjustas saviheljumi elektroforees.

Vedeliku ülekandmise mehhanismi selgitab joonis 27. Kui rakendada välist elektrivälja, hakkavad kapillaaril

Savi suspensioon  
Liivakiht



Joon. 26. Reissi katse skeem.



Joon. 27. Elektroosmoosi skeem.

tekinud elektrilisest kaksikkihist liikuma vastasmärgilise elektroodi suunas difuusses kihis olevad ionid. Hüdratiseerunud ionid haaravad oma liikumisel kaasa hõõrdumise ja molekulaartungide tõttu kogu kapillaaris oleva vedeliku. Vedeliku hulk, mis kandub läbi kapillaari, sõltub ionide hulgast difuusses kihis ja on võrdeline  $\zeta$ -potentsiaaliga.

Elektrokineetilise potentsiaali suuruse võibki määrata elektroosmootsetest mõõtmistest teatud aja jooksul ülekantud vedelikuhulga kaudu.

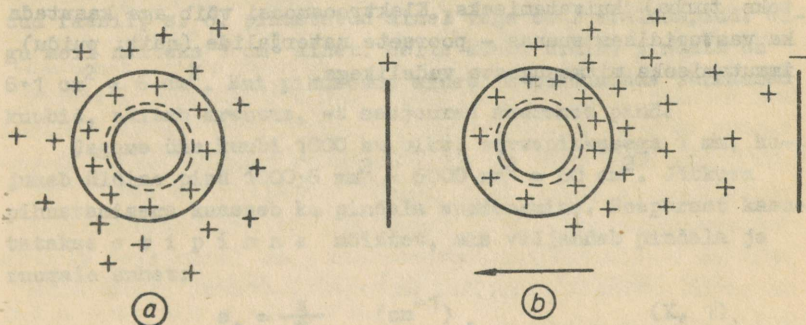
Tähistades elektroosmoosil aja  $\tau$  jooksul ülekantud

vedeliku hulga  $v$ -ga, vedeliku viskoossuse  $\eta$ -ga, vedeliku erijuhtivuse  $\kappa$ -ga, vedeliku dielektrilise konstandi  $\epsilon$ -ga ja voolutugevuse  $I$ -ga, saab  $\zeta$ -potentsiaali voltides arvutada seosest

$$\zeta = 3,6 \cdot 10^5 \frac{\pi v \eta \kappa}{I \tau \epsilon} . \quad (\text{IX}, 20)$$

Elektroforeesi mehhanism on kujutatud joonisel 28.

Kolloidosakese skeem on antud joonisel 28, a. Kui rakendada välist elektrivälja, hakkab graanul liikuma ühe (antud juhul positiivse) elektroodi suunas, difuusse kihi ioonid suunduvad teisele elektroodile (joonisel 28, b).



Joon. 28. Elektroforeesi skeem.

Mõõtes elektroforeesil aja  $\tau$  jooksul osakese edasilikumise tee  $l_{\tau}$  ning tähistades elektroodidevahelise kauguse  $l$ -ga, rakendatud pinge  $U$ -ga, vedeliku viskoossuse  $\eta$ -ga ja vedeliku dielektrilise konstandi  $\epsilon$ -ga, võib  $\zeta$ -potentsiaali arvutada seosest

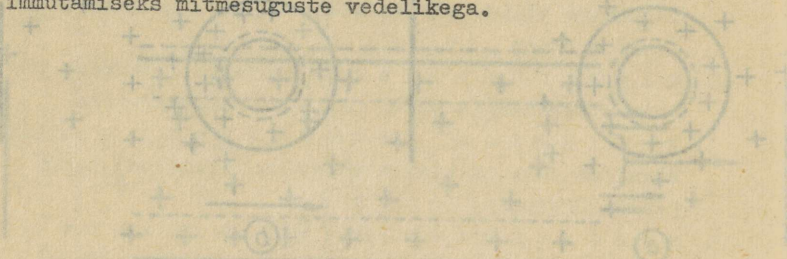
$$\zeta = 1,2 \cdot 10^2 \frac{\eta \eta l_{\tau} l}{U \tau \epsilon} . \quad (\text{IX}, 21)$$

Elektroforeesi ja elektroosmoosi on mitmekülgsest rakendatud tehnikas, mille kohta olgu toodud mõningad näited.

Portselanitööstuses puhastatakse elektroforeesi abil kaoliini kõrvalistest lisanditest ning kiirendatakse ühtlasi kaoliini osakeste eraldumist puhastamisprotsessis. Analooži-

liselt elektrolüüsil põhinevale nikeldamisele või hõbetamisele võib asju katta näiteks kautšukiga elektroforeetiliselt, mille juures negatiivselt laetud lateksi osakesed sadestatakse positiivset laengut omavatel pindadel. Võitluses tervistkahjustavate suitsude ja tolmudega tööstuses on laialdaselt rakendatud F. G. Cottrelli aparati, mis töötab elektroforeesi põhimõttel. Sama aparadiga püütakse tehasekorstnates kinni suitsus leiduvad hinnalised lisandid (näiteks kaaliumiühendid tsemenditööstuses).

Elektroosmoosi rakendatakse spetsiaalsetes filterpressides, kui ainult rõhust ei piisa poorsete materjalide (näiteks turba) kuivatamiseks. Elektroosmoosi võib aga kasutada ka vastupidises suunas - poorsete materjalide (näit. puidu) immutamiseks mitmesuguste vedelikega.



Jooni 28. Elektroosmoos seade.

Jooni 27. Elektroosmoos seade.

Elektroosmoosi seade koosneb kahest elektrodist, mis on sukeldatud vedelikesse. Elektrodid on ühendatud vooluallikaga. Elektrolüüs toimub elektrodide vahel. Elektrolüüsi käigus tekivad ioonid, mis liiguvad elektrodide poole. Elektrolüüsi käigus tekivad ioonid, mis liiguvad elektrodide poole. Elektrolüüsi käigus tekivad ioonid, mis liiguvad elektrodide poole.

## X. PINDNÄHTUSED JA ADSORPTSIOON

### 1. Adsorptsiooni mõiste

Kolloidselt disperseeritud süsteemides on disperseeritud faasil, s. o. pihustatud ainel väga suur eralduspind. Olgu meil näiteks  $1 \text{ cm}^3$  ainet. Selle kuubi üldine pindala on  $6 \cdot 1 \text{ cm}^2 = 6 \text{ cm}^2$ . Kui pihustada ainet ja moodustada väiksemad kuubid, näitab arvutus, et seejuures suureneb pind.

Jagame ühe kuubi 1000 kuubiks, servapikkusega 1 mm, kujuneb üldine pind  $1000 \cdot 6 \text{ mm}^2 = 6000 \text{ mm}^2 = 60 \text{ cm}^2$ . Jätkuva pihustamisega kaasneb ka pindala suurenemine. Seepärast kasutatakse eripinna mõistet, mis väljendab pindala ja ruumala suhet:

$$s_e = \frac{s}{V} \quad (\text{cm}^{-1}). \quad (\text{X}, 1)$$

Kuupide korral on

$$s_e = \frac{6 a^2}{a^3} = \frac{6}{a},$$

kerade korral

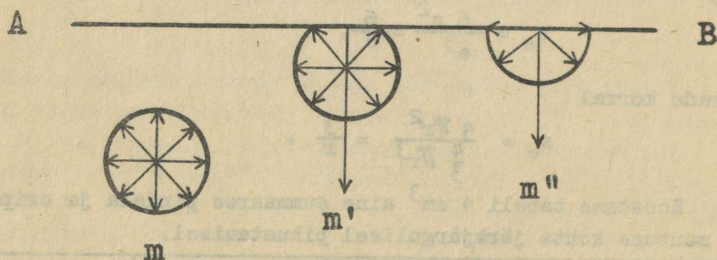
$$s_e = \frac{4 \pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{3}{r}.$$

Koostame tabeli  $1 \text{ cm}^3$  aine summaarse pindala ja eripinna muutuse kohta järkjärgulisel pihustamisel.

Kuubi serva pikkus	Pihustumisel tekkinud kuupide arv	Pind (summaarne)	Eripind
1 cm	1	$6 \text{ cm}^2$	$6 \text{ cm}^{-1}$
1 mm	$10^3$	$60 \text{ cm}^2$	$60 \text{ cm}^{-1}$
0,1 mm	$10^6$	$600 \text{ cm}^2$	$6 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$
$1 \text{ nm} (10^{-7} \text{ cm})$	$10^{21}$	$60000 \text{ mm}^2$ ( $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ )	$6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$

Seepärast on mõistetav, et peendisperssetes süsteemides enamik molekulidest, mis moodustavad dispersse faasi, asetsevad piirpinnal dispersne faas - dispersioonikeskkond. Piirpinnana ei tule mõista ainult faase eraldavat geomeetrilist pinda, vaid reaalselt pindkihti, mille paksus ( $\delta$ ) vastab mõnekordsele molekuli diameetrile ( $10^{-6}$  cm). Nimelt sellise pakusega piirkihis asuvatel molekulidel on erinev energetiiline tase, võrreldes faasi sisemuses olevate molekulidega.

Teame, et molekulid ümbritseb molekulaartungide väli. Faasi sisemuses asuvat molekuli ümbritsevad ühtlaselt teised samasugused molekulid. Temale mõjuvad vastastikused tõmbetungid (kohesioontungid) on täielikult tasakaalustatud (tungide resultant on võrdne nulliga (vt. joonisel 29 molekuli m)). Pinnal AB asetsevale molekulile ( $m''$ ) mõjuvad teised samasugused molekulid ainult sama faasi poolsest küljest, mistõttu temale mõjuvad tungid (kohesioontungid) pole tasakaalustatud. Ühekülgsel mõju tõttu on molekulaarsete tungide resultant suunatud faasi sisse. Mida lähemal pinnale, seda suurem on see resultanttung. Seda pinnakihi olevatele molekulidele mõjuvat resultanttungi, arvestatuna  $1 \text{ cm}^2$  kohta ning suunatuna pinna normaali (ristjoon puutujale) suunas, nimetatakse s i s e r ö h u k s .



Joon. 29. Pinnaenergia tekkimise skeem.

Pinnakihi molekulide tasakaalustamata tungid põhjustavad selle energialiia, mida nimetatakse p i n n a e n e r g i a k s:

$$F = F_s - F_v,$$

kus  $F_s$  on pinnakihi vaba energia ja  $F_v$  niisama suure ruumala vaba energia faasi sisemuses. Kolloidsetes süsteemides langeb osakeste suure eripinna tõttu peamine osa vabast energiast pinna vaba energia arvele. Seetõttu toimuvad suure faasidevahelise piirpinnaga süsteemides protsessid, mis on seotud pinna vaba energia muutusega.

Pinnaenergia liiga  $F$  võib väljendada seosega

$$F = \sigma \cdot s \quad (X, 2)$$

kus  $\sigma$  - vaba energia liig pinnaühiku kohta,

$s$  - piirpinna suurus.

$\sigma$  väljendatakse ergides /cm<sup>2</sup> (s. o. töö, mida peab tegema, et suurendada pinda 1 cm<sup>2</sup> võrra).

Et erg = düün·cm, siis  $\frac{\text{düün} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dn}}{\text{cm}}$ ,

võib  $\sigma$  väljendada ka dn/cm. Tavaliselt nimetatakse teda p i n d p i n e v u s e k s.

Vaatleme üht lihtsamat piirpinda: vedelik-gaas. Vastavalt termodünaamika II seadusele püüab vaba energia saavutada väiksemat väärtust, mis võib toimuda kas:

- 1) pinna suuruse vähenemisel,
- 2) pinnaühiku kohta tuleva energia liia ( $\sigma$ ) vähenemisel.

Esimene on iseloomulik puhastes vedelikes, teine lahustes.

Puhastes vedelikes on molekulaartungide väli püsiv ja  $\sigma$  kindla väärtusega. Nende pinnaenergia vähenemine võib toimuda ainult pinna ( $s$ ) vähenemise kaudu.

Lahustes on aga molekulaartungide väli eri aine osakeste vahel erinev ning seepärast võib pinnaenergia vähenemine toimuda molekulide ümberpaigutumise kaudu.

Molekulid, mille molekulaartungide väli on nõrgem (molekulid vähempolaarsed) ning  $\sigma$  väiksem, jäävad pinnakihti, kuna aga tugevama molekulaartungide väljaga molekulid (suure polaarsusega) asetuvad pinnakihist kaugemale. Selline kompo-

nentide kontsentratsioon muutus kahte faasi eraldavas pinnakihis kannab nimetust sorptsioon. Ainet, mille pinnal toimub teise aine kogunemine, nimetatakse sorbendiks, ainet, mis koguneb - sorptiiviks.

Juhul kui nimetatud nähtus toimub ainult piirpinnal, nimetatakse teda adsorptsiooniks, kui aga protsess laieneb ka sorbendi sisemusse, siis absorptsiooniks. Adsorptsiooninähtuse avastas vene keemik T. E. Lovits 1785. a.

Kvantitatiivselt iseloomustatakse adsorptsiooni aine liiaga ( $\Gamma$ ) pinna  $1 \text{ cm}^2$ -le vastavas pindkihi osas, võrreldes aine hulga sama suures ruumalas faasi sees.

## 2. Adsorptsioon piirpinnal vedelik-gaas ja vedelik-vedelik

Adsorptsiooni uurimine piirpinnal vedelik-gaas ja vedelik-vedelik toimub  $\sigma$  mõõtmise kaudu. Seos adsorptsiooni ja pindpinevuse vahel on väljendatav J. G i b b s'i (1878) võrrandiga:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (X, 3)$$

kus  $\Gamma$  - adsorptsiooni suurus mool/ $\text{cm}^2$ ,

$\sigma$  - erg/ $\text{cm}^2$ ,

$c$  - molaarne kontsentratsioon,

$R$  - universaalkonstant,

$T$  - absoluutne temperatuur.

Selles võrrandis nimetatakse suhet  $-\frac{d\sigma}{dc} = G$  (X, 4)

P. A. Rebinderi ettepanekul pindaktiivsuseks. Ained, mis alandavad pindpinevust, kogunevad pinnakihti, s. t. adsorbeeruvad positiivselt. Nimetatud ainete kontsentratsiooni suurenedes

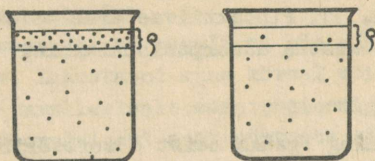
$$\frac{d\sigma}{dc} < 0, \text{ kuna } G > 0 \text{ ja } \Gamma > 0.$$

Positiivselt adsorbeeruvaid aineid nimetatakse pindaktiivseteks. Suurema pindpinevusega ained tõrjutakse pindkihist välja. Nende kontsentratsioon on pindkihis väiksem kui faasi sees ja esineb negatiivne adsorptsioon.

Sellised ained ei muuda oluliselt pindpinevust, võrreldes keskkonna pindpinevusega, ja neid nimetatakse seepärast p i n d i n a k t i i v s e t e k s. Negatiivse adsorptsiooni korral

$$\frac{d\sigma}{dc} > 0, \text{ kuna } G < 0 \quad \text{ja} \quad \Gamma < 0.$$

Pindaktiivsete ja -inaktiivsete ainete paigutumine lahuses on kujutatud joonisel 30. Pindaktiivse aine molekul on asümmeetrilise ehitusega. Ta sisaldab nii polaarset-hüdrofiilset rühma kui ka mittepolaarset-hüdrofoobset gruppi (näiteks süsivesinikahel). Pindaktiivse aine vesilahuses orienteeruvad pinnakihis asetsevad molekulid selliselt, et polaarne rühm asetseb vees, mittepolaarne aga vähempolaarses faasis - õhus.



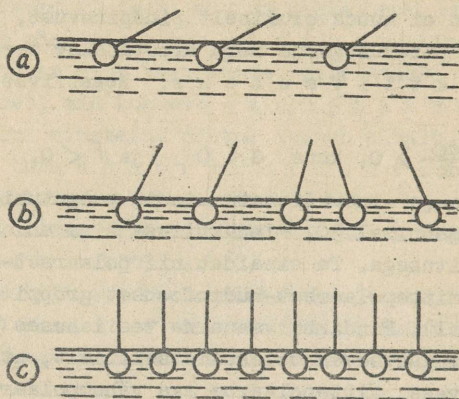
(a)

(b)

Joon. 30. Lahustatud aine paigutus lahuses ja selle pinnakihis: a) pindaktiivsel ainel, b) pindinaktiivsel ainel.

Asetust mõjutab ka molekulide kontsentratsioon. Kui tähistada polaarset rühma ringiga, mittepolaarset osa kriipsuga, on pindaktiivse aine molekulide paigutus selline nagu joonisel 31. Juhul kui pinnakihis on aine kontsentratsioon väike (a), on süsivesinikahel painutatud vedeliku pinnale, sest selline "lamav" asend vastab termodünaamiliselt väiksemale pinnaenergiale. Pindaktiivse aine kontsentratsiooni kasvades asetuvad molekulid "seisvasse" asendisse (b). Kui pinnakiht küllastub ja adsorptsioon on maksimaalse väärtusega ( $\Gamma_{\infty}$ ), orienteeruvad molekulid vertikaalselt (c).

Pindliiga võib väljendada ka J. Langmuiri poolt antud adsorptsiooni isotermi võrrandiga. Võrrandi tuletamisel lähtus Langmuir molekulaar-kineetilistest kaalutlustest. Ta oletas, et adsorbendi aktiivsed keskmised on aine pinnal ühtla-



Joon. 31. Pindaktiivse aine molekulide asetus adsorptsioonikihis.

selt paigutunud ning igaüks neist adsorbeerib ühe molekuli. Kõikide aktiivsete kohtade täitumine vastab küllastunud pinnale, millel on tekkinud monomolekulaarne adsorptsioonikiht maksimaalselt adsorbeerunud aine hulgaga ( $\Gamma_{\infty}$ ).

Adsorptsiooni kiirus  $v_A$  on võrdeline tasakaalu kontsentratsiooniga lahuses (c) ja vabade keskmete arvuga. Viimast võib iseloomustada vahega  $\Gamma_{\infty} - \Gamma$ . Seega

$$v_A = k_A c (\Gamma_{\infty} - \Gamma), \quad (X, 5)$$

kus  $k_A$  on adsorptsiooniprotsessi kiirusekonstant.

Desorptsiooni kiirus  $v_D$  on võrdeline kaetud pinnaga:

$$v_D = k_D \Gamma, \quad (X, 6)$$

kus  $k_D$  on desorptsiooniprotsessi kiirusekonstant.

Tasakaalu korral on  $v_A = v_D$  ning

$$k_A c (\Gamma_{\infty} - \Gamma) = k_D \Gamma, \quad (X, 7)$$

millest

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{k + c}, \quad (X, 8)$$

kus

$$k = \frac{k_D}{k_A}.$$

Võrrandis esinev konstant  $k$  on arvuliselt võrdne kontsentratsiooniga  $c$ , mille juures  $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2}$ .

### 3. Adsorptsioon piirpinnal tahke aine - lahus

#### A. M o l e k u l a a r n e   a d s o r p t s i o o n

Kuni käesoleva ajani puudub rahuldav meetod tahke aine pindpinevuse määramiseks ning adsorptsiooniprotsesside uurimisel piirpinnal tahke aine - lahus pole rakendatav võrrand (X, 3). Sel põhjusel määratakse lahustatud aine adsorptsioon tahketel adsorbentidel kvantitatiivselt lahuse kontsentratsiooni erinevuse järgi katse algul ja pärast adsorptsiooni tasakaalu saabumist.

Tuleb arvestada, et sageli ei ole adsorptsioonikiht monomolekulaarne, lahustatud aine kõrval võib adsorbeeruda ka lahusti ning paralleelselt adsorptsiooniga areneda ka absorptsioon. Adsorptsiooni saatenähtuste tõttu osutub ka Langmuiri teooria lahustatud aine adsorptsiooni korral tahkel adsorbendil kasutamatuks.

Adsorbendi adsorbeerimisvõime suurendamiseks kasutatakse teda pihustatud kujul, seejuures ei väljendata adsorbeeritud aine hulka mitte pinna-, vaid kaaluühiku kohta (mool/g).

Paljudel juhtudel on lahustatud aine adsorptsiooni suhtes rakendatav H. F r e u n d l i c h i poolt empiiriliselt saadud võrrand:

$$x = a c^n, \quad (X, 9)$$

kus  $x$  - adsorbeeritud aine hulk adsorbendi kaaluühiku kohta,  
 $c$  - tasakaalu kontsentratsioon,  
 $a$  ja  $n$  - empiirilised konstandid.

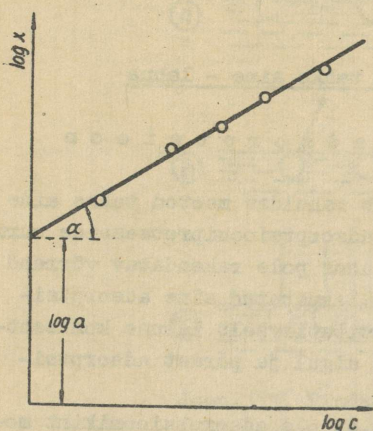
Logaritmides võrrandit (VII, 6) saame

$$\log x = \log a + n \log c. \quad (X, 10)$$

Võrrand vastab oma kujuga sirgjoone võrrandile, kus sirge on määratud tõusunurgaga ja ordinaattelje lõiguga. Kandes graafiku ordinaatteljele  $\log x$  ja abstsisssteljele  $\log c$ , saame sirge (vt. joonis 32), mille algordinaadi  $\overline{OA}$  pikkus mää-

rab  $\log a$ . Teise konstandi  $n$  saab leida sirge tõusunurga  $\alpha$  järgi:

$$n = \tan \alpha$$



Joon. 32. Freundlichi võrrandi konstantide graafiline määramine.

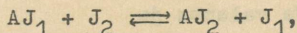
Freundlichi võrrand on rakendatav mitteelektrolüütide või nõrkade elektrolüütide korral.

### B. V a h e t u s a d s o r p t s i o o n

Ioonide adsorptsioon toimub paremini heteropolaarsetel adsorbentidel, nagu mullad, savid, valgud, silikageel või kunstlikult valmistatud ioonidid (kationiit, anioniit). Adsorptsioon on siin vahetuse iseloomuga.

Tahke faasi piirpinnal veega või vesilahusega tekib praktiliselt alati elektriline kaksikkiht. Selle põhjuseks on kas pindmiste ionogeensete rühmade dissotsiatsioon või mõnede ionide valikadsorptsioon. Ioonid, mis moodustavad elektrilise kaksikkihi lahuses oleva osa, on seotud tahke ainega elektrostaatiliste tungide abil, kuid samal ajal on nad dünaamilises tasakaalus lahuses olevate ionidega. Selle tulemusena võib pinnalt vahetuda lahusesse ekvivalentses hulgas samamärgilise laenguga ioone.

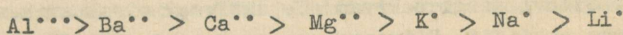
Üldkujul võime vahetusprotsessi väljendada järgmise võrrandiga:



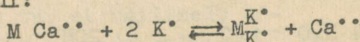
kus A tähistab tahket ainet (adsorbenti),  $J_1$  ja  $J_2$  ioone, mis võtavad oda vahetusprotsessist.

Peamiseks adsorbendi iseloomustajaks vahetusadsorptsioonil on vahetusmahtuvuse suurus. Selle all mõistetakse ionide hulka, väljendatuna gramm-ekvivalentides (milligramm-ekvivalent) adsorbendi kaaluühiku kohta, mida antud adsorbent antud tingimustes on võimeline välja vahetama. Adsorbendi vahetusmahtuvus võib muutuda laiaades piirides, sõltuvalt välistest tingimustest (ioonide kontsentratsioon, lahuse pH jt.)

Erinevate ionide adsorbeeritavus on erinev. Suurema laenguga ioonil on tavaliselt väiksem hüdrodünaamiline raadius ja tema ülemineku tõenäosus lahusest difuussesse kihti on suurem. Seejuures tõrjub ta difuussesse kihist lahusesse mõne teise samamärgilise laenguga iooni. Vastavalt adsorbeeritavusele võime ioonid asetada ritta:



Kuid tuleb arvestada, et vahetuse suhtes võib olla määrav ka kontsentratsioon. Kui viia mulda katioone (näiteks  $K^+$  või  $NH_4^+$ ) sisaldavaid väetisi, toimub nimetatud ionide ja mulla vahetuskompleksi vahel vahetusprotsess, kus suures kontsentratsioonis olev  $K^+$ -ioon tõrjub välja reas eespool oleva  $Ca^{++}$ -iooni:



Siin tähistab M mulla kolloidosakest. Vahetusadsorptsiooni alal muldades on põhjanevad nõukogude akadeemiku K. K. Gerdroitsi tööd.

Kvantitatiivselt määrab erinevate ionide vahetuse B. P. Nikolski võrrand

$$\frac{\sqrt{\frac{n_1}{m_1}}}{\sqrt{\frac{n_2}{m_2}}} = K \frac{\sqrt{\frac{c_1}{n_1}}}{\sqrt{\frac{c_2}{n_2}}}, \quad (X, 11)$$

kus  $m_1, m_2$  - neeldunud ionide hulk (milligramm-ekvivalentides 1 g adsorbendil),

$c_1, c_2$  - ionide kontsentratsioon lahuses,

$n_1, n_2$  - ioonide valents ja

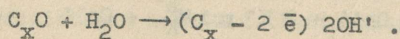
$K$  - vahetuse konstant.

Ühevalentsete ioonide korral:

$$\frac{m_1}{m_2} = K \frac{c_1}{c_2}. \quad (X, 12)$$

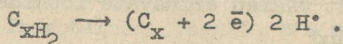
Ajalooliselt on vahetusadsorptsiooni kasutamise üheks esimeseks näiteks alumosilikaatide hulka kuuluva permutiidi rakendamine katlavee pehmemdamiseks. Praegusel ajal on vahetusadsorptsiooni kasutusala väga laialdane. Nii leiab ta rakendamist vee pehmemdamisel, samuti ka merevee mages-tamisel, katalüüsiprotsessidel, analüütilises keemias, bio-loogiliste ja füsioloogiliste protsesside uurimisel jne.

Heteropolaarsete adsorbentide hulka kuulub näiteks va-rem laialdaselt kasutatud aktiivsüsi, mida N. P. Zelinski. Esimese maailmasõja ajal edukalt rakendas gaasimaski kurnas. Aktiivsöe kui adsorbendi kohta on loodud erinevaid teooriaid. N. A. Silovi järgi tekivad söe aktiveerimisel erineva ise-loomuga oksiidid. Viimaste reageerimisel veega tekivad vas-tavalt kas  $\equiv C - OH$  või  $-COOH$  rühmad. Hüdroksiidrüh-mad on anioonide, karboksüülrühmade  $H^+$ -ioonid aga katioonide poolt asendatavad. A. N. Frumkin põhjendab aga vahetusad-sorptsiooni söel kas hapnik- või vesinikelektroodide tekki-misega. Esimesel juhul toimub aktiveeritud söel elektrod-protsess:



Söe pind on siis positiivse laenguga ja vahetusprotses-sil adsorbeeritakse anioone.

Vesiniku juuresolekul tekib vesinikelektrood



Söe pind on negatiivse laenguga ning adsorbeerib vahe-tusprotsessil katioone.

Vahetusadsorptsiooniga on seotud ka mineraalsete toit-ainete omastamine taimede poolt. Vahetusadsorptsioon seisneb siin taime juurtele adsorbeerunud ioonide vahetumises mulla-lahuses leiduvate toitelementide ioonidega.

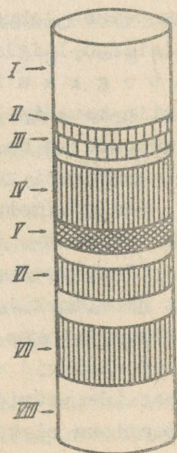
#### 4. Kromatograafia

Ioonvahetus- ja molekulaaradsorptsioon on määrava tähtsusega kromatograafias, mis eriti viimastel aastakümnetel on arenenud mitmekulgseks analüütiliseks kui ka preparatiivseks meetodiks, eriti bioloogiliste materjalide puhul. Kromatograafilise analüüsi alused töötas välja vene botaanik M. S. Tsvet 1903. a. Kromatograafiline analüüs põhineb erinevate ainete erineval adsorbeeruvusel. Kui kromatografeerimisel lastakse uuritava lahusel voolata läbi adsorbendiga täidetud kolonni, kinnituvad ülemisel adsorbendikihil kõige paremini adsorbeeruvad ained. Vähemaktiivsed ained liiguvad allapoole ja adsorbeeruvad oma adsorptsiooniaktiivsuse järjekorras alumistes kihtides. Sellele kromatograafilise protsessi esimesele osale järgneb enamasti teine - lahusti voolutamine läbi kolonni. Seda protseduuri nimetas Tsvet ilmutamiseks (sageli nimetatakse ka elueerimiseks). Küllaldase lahustihulga läbijuhtimisel eralduvad komponendid üksteisest täielikult.

Voolutades roheliste lehtede väljatõmmatist petrooleetris läbi pulbrilise kaltsiumkarbonaadiga täidetud kolonni, tekkis Tsvetil kaheksast kihist koosnev kromatogramm (vt. joonis 33). Sellega selgitas ta, et näiliselt homogeenne klorofüll koosneb peamiselt neljast pigmendist: a- ja b-klorofüllist, ksantofüllist ning karotiinist.

Kui on tegemist värvuseta ainetega, saab eri tsoone nähtavaks teha sobivate reaktiivide kasutamisega või ultravioletsete kiirtega kiirritamisel.

Järgnevalt võib tsoonis adsorbeerunud aine sobiva vedeliku läbivoolutamisega lahustada - elueerida. Saadud lahusest võib komponenti kvantitatiivselt määrata või eraldada.



Joon. 33.  
Klorofüll  
kromatogramm.

Elkirjeldatud kromatograafiline protseduur oli adsorptsioonkromatograafia näiteks. Peale selle tuntakse veel mitmeid kromatograafiameetodeid. Gaaskromatograafias esineb eraldatav aine gaasi või auru kujul. Gaaskromatograafia on tõhusaks ja kiireks eraldamiseetodiks ainete puhul, mida on võimalik lahunematult aurustada. Ioonvahetuschromatograafia põhineb vahetusadsorptsioonil adsorbendi ja lahuse vahel.

Jaotuskromatograafia põhineb ainete erineval lahustuvusel kahes mittesegunevas vedelikus. Siin niisutatakse mingi tahke aine, nn. "kandja", ühe vedelikuga. Näiteks säilitab silikageel vee sisaldumisel kuni 60% ulatuses oma kaalust veel pulbrilised omadused. Läbi sellise kihi voolutatakse uuritava aine (segu) lahus mingis teises lahustis, mis veega ei segune. Voolutamisel lähevad ained voolavast vedelikust, s. o. liikuvast faasist, üle kandjal kinnitunud statsionaarsesse faasi vastavalt nende jaotuskoefitsiendile (aine ühes lahuses oleva kontsentratsiooni suhe teises lahuses olevasse kontsentratsioonis). Kaasajal on leidnud laialdast kasutamist paber-jaotuskromatograafia. Statsionaarseks (seisvaks) faasiks on siin tavaliselt vesi, mida leidub kasutatavas õhkuivas filterpaberis ca 25%. Liikuvaks faasiks on mingi orgaaniline lahusti või nende segu.

Peale nimetatute on veel teisi kromatograafia liike, nagu sadestus-, termokromatograafia jt.

Tänapäeval rakendatakse kromatograafiat väga laialdast ja mitmekülgselt. Tema abil eraldatakse veest soolasiid ja kõrvaldatakse sellega vee karedus, on võimalik eraldada segust üksikuid aminohappeid, valkude hüdrolüsaate, fosfor-sahhariide, püridiin- ja pürimidiinaluseid jne. Ilma kromatograafiata oleks märksa tülikam ja kallim streptomütsiini, kloortetratsükliini jt. antibiootikumide, samuti alkaloidide, hormoonide ning fermentide eraldamine ja puhastamine.

## XI. DISPERSSETE SÜSTEEMIDE PÜSIVUS JA KOAGULATSIOON

### 1. Disperssete süsteemide püsivusest

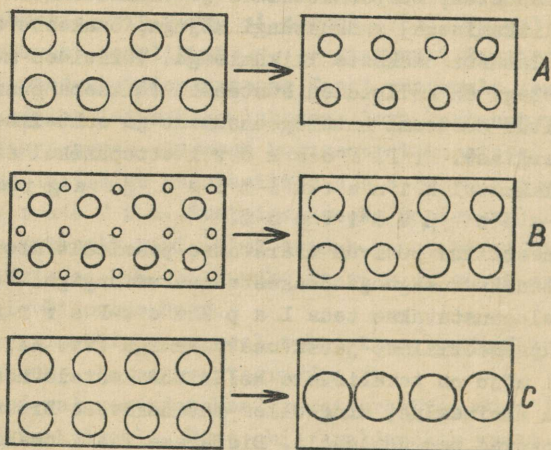
Disperssete süsteemide püsivuse all mõistetakse dispersse faasi võimet säilitada oma ühtlaselt jaotatud olekut dispergeerimiskeskkonnas. Dispergeerunud aine osakeste jaotus kolloidlahustes, suspensioonides ja emulsioonides määratakse Browni liikumisega, raskustungi mõjuga, osakestevahelise toimega ja lahusti osakeste liikumisega. Võrreldes molekulaarsete lahustega on kolloidsed süsteemid väiksema püsivusega. See on tingitud süsteemi heterogeensusest ja suhteliselt suurest pinnaenergiast. N. P. P e s k o v i ettepanekul eristatakse kolloidlahustel 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 p ü s i v u s t.

Kineetiline püsivus määratakse peamiselt Browni liikumise intensiivsusega ja osakeste raskustungiga. Kvantitatiivselt iseloomustatakse teda L a p l a c e - P e r r i n i osakeste hüpsomeetrilise jaotuvuse valemiga (vt. IX, 16). Raskustungi mõju on tavalistele kolloidosakestele nende väikse tõttu minimaalne, ning olles intensiivses Browni liikumises, jaotuvad nad ühtlaselt. Dispersse faasi osakeste ühtlane jaotus süsteemis väljendab kolloidlahusele iseloomulikku kineetilist püsivust.

Agregatiivne püsivus väljendub süsteemi võimes säilitada dispergeerimisastet, s. o. dispersse faasi osakeste mõtmeid mitmesuguste mõjutuste puhul. Suure faasidevahelise eralduspinna ja pinnaenergia tõttu on kolloidlahustel suhteliselt väike agregatiivne püsivus. Pinnaenergia suurus sõltub oluliselt pinna suurusest, mida väljendab seos (X, 2).

Vaba energia liia tõttu kulgevad kolloidsetes lahustes mitmesugused protsessid pinnaenergia vähendamise suunas. Võrrandis (X, 2) esinev intensiivsusefaktor  $\sigma$  on antud süsteemi jaoks jääv suurus. Seega võib vaba energia (F) vähenemine toimuda ainult dispersse faasi ja dispergeerimiskeskonna vahelise eralduspinna vähenemise kaudu. Eralduspinna vähenemine võib toimuda kas üksikute osakeste pinna või osakeste arvu vähenemise kaudu.

Temperatuuri tõustes või teiste ainete, eriti hapete ja aluste lisamisel võivad dispersse faasi osakesed osaliselt lahustuda (vt. joonis 34, A). Seda nähtust nimetatakse *dissolutsiooniks*. Dissolutsioonil jääb osakeste arv endiseks, kuid üksikosakese pinna vähenedes väheneb ka üldine pind. Dissolutsiooniprotsessis kasvab süsteemi kineetiline püsivus.



Joon. 34. Faasidevahelise eralduspinna vähenemise suunas kulgevad protsessid.

Iseloomulik on faasidevahelise üldise eralduspinna vähenemine osakeste arvu vähenemise kaudu, mis võib toimuda kahel teel:

1) polüdisperssetes süsteemides toimub pidev aine ü m b e r-

kristallisatsioon, kus suuremad osakesed kasvavad väiksemate osakeste täieliku dissolutsiooni tõttu (vt. joonis 34, B);  
2) faasidevahelise eralduspinna vähenemine saavutatakse koagulatsiooni kaudu.

## 2. Koagulatsioon

Nimetatud kolmest süsteemi agregatiivse püsivuse vähenemisega seotud protsessist esineb sagedamini ning on suurema tähtsusega koagulatsioon. Koagulatsiooniks nimetatakse kolloidosakeste liitumist agregaatideks. Seejuures väheneb osakeste arv ja üldine eralduspind (vt. joonis 34, c). Suuremate osakeste-agregaatide tekkimine koagulatsioonil vähendab ka süsteemi kineetilist püsivust, mis põhjustab dispersse faasi mitteühtlase jaotumise ja lõpuks sedimentatsiooni.

Vaatamata eespool nimetatud termodünaamilisele printsiibile (X, 2) säilivad kolloidlahused väliste mõjutuste puudumisel tänu osakeste agregatiivsele püsivusele kaua (kuni kümneid aastaid). Millega põhjendada soolide sellist püsivust, kuna lüofoobse aine osakestel peaks olema kalduvus liitumiseks? Soolide kõige olulisemaks püsivusteguriks on stabilisaatori olemasolu nende koostises. Stabilisaatorist-elektrolüüdist moodustub tuumale ionide kaksikiht, mis põhjustab elektrokineetilise potentsiaali ( $\xi$ ) tekke. Kolloidlahuses on erinevate graanulite potentsiaal samamärgiline. Seetõttu esineb osakeste vahel elektrostaatlise tõuketung, mis takistabki koagulatsiooni.

Teiseks soodustab hüdrofoobsete soolide püsivust küllaltki oluliselt ka hüdratatsioon. Kuid siin võib arvestada peamiselt difuusses kihis olevate vastasioonide, mitte aga disperseerunud aine hüdratatsiooni (solvatatsiooni). Mida paksem on difuusne kiht, seda rohkem on selles hüdratiseerunud vastasioone ning seda tihedam on ka osakest kaitsev hüdraatne kate.

Koagulatsiooni võivad põhjustada väga mitmesugused faktorid. Kolloidosakesed võivad ületada nendevahelisi tõuke-

tunge ning ühineda temperatuuri tõstmisel, mehhaanilisel mõjutusel, kõrvaliste ainete toimel, eriti elektrolüütide või vastasnimeliste soolide lisamisel.

A. H ü d r o f o o b s e t e   k o l l o i d i d e  
k o a g u l a t s i o o n   e l e k t r o l ü ü -  
t i d e   t o i m e l

Praktika seisukohalt on kõige tähtsam koagulatsioon elektrolüütide toimel. Kuigi elektrokineetiline potentsiaal ( $\zeta$ ) ei ole ainukeseks püsivuse teguriks, vaadatakse temale kui hüdrofoobsete (lüofoobsete) osakeste püsivuse suhtelisele mõõdupuule. Vaatamata lahkuminevaile seisukohtadele koagulatsiooni teoorias, on üldiselt kokku lepitud selles, et elektrolüütide lisamisel väheneb elektrokineetilise potentsiaali väärtus. Seejuures toimub difuusse kihi kokkusurumise ning seetõttu väheneb ka hüdratiseerunud vastasioonide kihi "mehhaaniline kiiltoime".

On tehtud kindlaks, et kõik elektrolüüdid, kui neid lisada sobivas kontsentratsioonis, võivad põhjustada koagulatsiooni. Sageli on koagulatsiooniks vajalik elektrolüüdi kontsentratsioon tühiselt väike. Seejuures ei ole elektrolüüdi erinevate laengutega ioonid ühesuguse tähtsusega. Olulisem on graanuli laengule vastasmärgilise laengugaioon, mida lühidalt nimetatakse v a s t a s i o o n i k s. Peamiselt tema põhjustab elektrokineetilise potentsiaali vähenemise ning samuti difuusse kihi kokkusurumise tõttu ka hüdraatkatte õhenemise.

Koagulatsioonil on kaks staadiumi. Esialgul esineb elektrolüüdi väga väikeste hulkade lisamisel nn. v a r j a t u d s t a a d i u m. Siin toimub küll disperseerimisastme vähenemine, kuid süsteemis ei esine silmaga nähtavaid muudatusi. Teine, koagulatsiooni n ä h t a v s t a a d i u m saavutatakse elektrolüüdi edasisel lisamisel, kui elektrokineetiline potentsiaal on muutunud teatud kriitilisest väärtusest väiksemaks. Elektrokineetilise potentsiaali k r i i t i l i n e v ä ä r t u s ( $\zeta_{kr}$ ) on tavaliselt 25-30 millivolti.

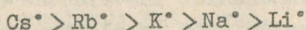
Koagulatsiooni selles staadiumis toimuvad kolloidlahuses nähtavad muudatused: hügustumine, sademe tekkimine, vahel ka värvuse muutus. Nähtava koagulatsiooni saavutamiseks vajalikku elektrolüüdi hulka, mis on arvatatud millimoolides 1 liitri sooli kohta, nimetatakse k o a g u l a t s i o o n i l ä v e k s (L). Koagulatsiooniläve pöördväärtust nimetatakse e l e k t r o l ü ü d i k o a g u l e e r i m i s v ö i m e k s. Seega väljendatakse elektrolüüdi koaguleerimisvõimet sooli liitrite arvuga, milles toimub koagulatsioon ühe millimooli elektrolüüdi lisamisel.

Elektrolüüdi koaguleerimisvõime kasvab tugevasti vastastiooni valentsiga. Nii on tehtud kindlaks, et katioonide  $K^+$ ,  $Ba^{++}$  ja  $Al^{+++}$  lisamisel kloriididena on negatiivsel  $As_2S_3$  soolil koagulatsiooniläve väärtused järgmised:

$$L_{KCl} : L_{BaCl_2} : L_{AlCl_3} = 49,5 : 9,7 : 0,093 \text{ millimooli/l.}$$

Seaduspärasust, et elektrolüüdi koaguleerimisvõime kasvab oluliselt valentsi suurenemisega, nimetatakse v a l e n t s i d e r e e g l i k s või autorite nime järgi S c h u l z e - H a r d y reegliks.

Uhesugune ei ole ka sarnase valentsiga erinevate katioonide (samuti anioonide) koaguleerimisvõime. Näiteks leelismetallide katioonid paigutuvad koaguleerimisvõime alusel järgmisesse, nn. l ü o t r o o p s e s s e r i t t a.

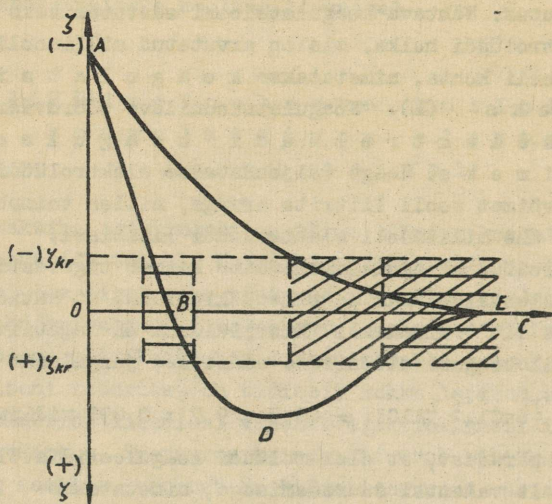


Erinev toime on tingitud ioonide erinevast solvatatsioonist. Kõige tugevamini hüdratiseerunud  $Li^+$ -iooni koaguleerimisvõime on kõige väiksem, sest lahusti osakeste sidumine vähendab teatud määraliooni efektiivset laengut.

Orgaaniliste ühendite ioonidel on väga suur, sageli valentsist sõltumatu koaguleerimisvõime.

Koagulatsiooni esinemine on otseses seoses  $\zeta$ -potentsiaali vähenemisega, mitte aga elektrolüüdi kontsentratsiooni suurenemisega. See väljendub selgesti nn. k o a g u l a t s i o o n i e b a k o r r a p ä r a s t e s r i d a d e s, mis on kujutatud joonisel 35. Graafikul on horisontaalteljele kantud lisatud elektrolüüdi kontsentrat-

sioon (c), vertikaalteljele elektrokineetilise potentsiaali ( $\zeta$ ) väärtused.



Joon. 35. Koagulatsiooni ebakorrapärase rida.

Kõver AE iseloomustab difuusse kihi paksuse ning koos sellega  $\zeta$ -potentsiaali vähenemist ühevalentsete katioonide lisamisel. Punktis E on saavutatud isoelektriline olek ( $\zeta = 0$ ). Kaldjoontega viirutatud ala on nähtava koagulatsiooni ala ühevalentsete katioonide lisamisel. Siin on  $\zeta < \zeta_{kr}$ .

Kolme- ja neljavalentsete katioonide lisamine põhjustab juba tühistes hulkades (näit. 0,0005 g-iooni  $Al^{+++}$  liitris  $As_2S_3$  soolis) mitte ainult  $\zeta$ -potentsiaali alanemise nullini, vaid ka kolloidosakese laengumärgi muutuse - ümberlaadumise. Et mitmevalentsed vastasioonid on suure adsorbeerumise võimega, siis seotakse neid kaksikkihti suuremas hulgas, kui on vajalik adsorbse kihi laengu neutraliseerimiseks. Elektrokineetilise potentsiaali esialgne vähenemine toimub järsumalt (kõver AB) kui ühevalentse katiooni lisamisel. Alates punktist B muutub potentsiaali märk negatiivsest positiiv-

seks. Saavutanud punktis D maksimaalse väärtuse, langeb  $\zeta$  potentsiaal elektrolüüdi kontsentratsioonile tõstmisel (kõver DE). Antud näites esineb kolmevalentsete katioonide lisamisel kolloidlahusel kaks püsimitsooni, kus  $\zeta$  potentsiaal on arvuliselt suurem kriitilisest väärtusest, ning kaks nähtava koagulatsiooni tsooni, kus  $\zeta < \zeta_{kr}$  (joonisel horisontaalne viirutus). Seega võib mitmevalentsete ionide lisamisel erinevates kontsentratsioonides järgneda vaheldumisi kolloidlahuse püsialad ja koagulatsioonialad.

Tööstuslikes kui ka bioloogilistes kolloidkeemilistes protsessides esineb sageli olukord, kus soolile avaldavad samaaegset toimet mitu elektrolüüti. Seejuures võib täheldada kolme nähtust.

1. A d i t i i v s u s e korral võrdub elektrolüütide segu üldine koaguleeriv toime üksikute elektrolüütide koaguleerimisvõimete summaga. Selline lihtne, võiks öelda seaduspärane olukord esineb suhteliselt harva, ja seda ühesuguse valentsiga ning lähedase hüdratsiooniastmega ionide korral. Selline on näiteks NaCl ja KCl segu toime negatiivsetes soolides.

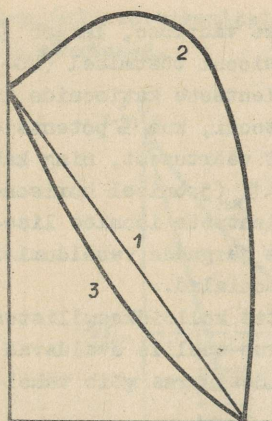
2. Kõige sagedamini avaldub ionide koostoime a n t a g o n i s m i n a, s. o. vastasioonide toime segus on väiksem kui ühe elektrolüüdi eraldi lisamisel. Näiteks vähe-  
neb negatiivses  $As_2S_3$  soolis  $Mg^{++}$ -iooni koaguleerimisvõime  $Li^+$ -iooni juuresolekul 2-3 korda.

3. Harvemini esineb antagonismile sisuliselt vastupidine s e n s i b i l i s a t s i o o n i n ä h t u s. Siin suureneb elektrolüütide segu lisamisel igaiooni koaguleerimisvõime.

Neid kolme nähtust selgitab joonis 36.

Koordinaattelgedele on kantud elektrolüütide A ja B koagulatsioonilävele vastavad kontsentratsioonid  $L_A$  ja  $L_B$  nende elektrolüütide eri segude lisamisel. Punktid  $A_0$  ja  $B_0$  väljendavad koagulatsiooniläve väärtusi vastavate elektrolüütide eraldi lisamisel soolile. Kõverad 1, 2 ja 3 väljendavad koagulatsiooniläve väärtusi elektrolüütide segude lisamisel. Koagulatsioonialad jäävad kõveratest paremale.

Koagulatsioon on ajalisel arenev protsess. Tema meh-

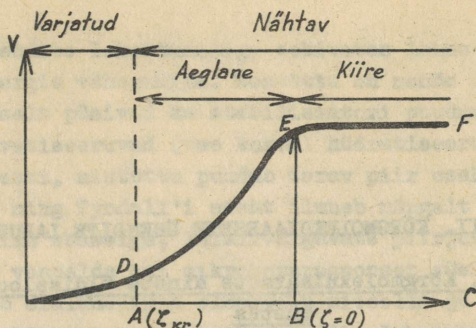


Joon. 36. Skemaatilised koagulatsioonikõverad elektrolüütide segu lisamisel.

hanismi selgitamisel on olulise tähtsusega protsessi kineetika uurimine. Kineetikaalased uurimised tõestasid, et koagulatsiooni kiiruse määravad põhiliselt kaks faktorit:

1) osakeste lähenemise tõenäosus Browni liikumise kau-  
du kauguseni, kus mõjuvad van der Waalsi tõmbejõud;

2) üksteise läheduses asuvate osakeste agregaatideks  
ühinemise tõenäosus. Elektrolüütide lisamisega esilekutsu-  
tud nähtaval koagulatsioonil saab eraldada aeglast ja kiiret  
perioodi. Väikeste elektrolüüdi hulkade lisamisel toimub aeg-  
lane koagulatsioon, kus elektrokineetilise potentsiaali lan-  
gusest tingitud tõuketungide vähenemisel liituvad ainult  
kõige kiiremini liikuvad osakesed. Kiire koagulatsiooniperi-  
ood saavutatakse lisatava elektrolüüdi suure kontsentratsi-  
ooniga. Siis on elektrokineetiline potentsiaal praktiliselt  
võrdne nulliga ning puuduvad kolloidosakestevahelised elekt-  
rostaatiliselt tõuketungid. Igale osakeste kokkupõrkele järg-  
neb ka nende liitumine. Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõ-  
ju koagulatsiooni kiirusele selgitab joonis 37. Abstsissstel-  
jele on kantud juurdelisatud elektrolüüdi kontsentratsioon  
 $c$ , ordinaatteljele koagulatsioonikiirus  $v$ . Tuleb märkida, et  
koagulatsiooni toimumiseks on lisatava elektrolüüdi kontsent-  
ratsiooni kõrval tähtis ka tema manustamise kiirus. Elektro-  
lüüdi kogus, mis korruga lisamisel põhjustab koagulatsiooni,  
võib aeglasel, osade kaupa lisamisel jääda soolile nähtava  
mõjuta. Seda nähtust nimetatakse elektrolüüdiga harjumiseks.



Joon. 37. Koagulatsiooni kiiruse sõltuvuse elektrolüüdi kontsentratsioonist.

### B. Kolloidide vastastikune koagulatsioon

Kahe vastupidiselt laetud osakestega sooli segunemisel võib toimuda nende vastastikune koagulatsioon. Kolloidosakestest võib vaadelda kui elektrolüüti, mille üks "ioonidest" - graanul - on tohutu massi ja suure laenguga. Teised, difuuses kihis paigutuvad ioonid on tavalised. Sellest järeldub, et kui lisada positiivselt laetud graanulitega kolloidi negatiivsele soolile, võib toimuda koagulatsioon. Et koagulatsiooni põhjustav "ioon" - graanul - on suure laenguga, esineb sageli ümberlaadumise nähtus. Sellepärast saab täielik vastastikune koagulatsioon toimuda ainult kolloidlahuste hulka de teatud suhete korral. Kui vastasnimelisi kolloide ei ole võetud vajalikuks optimaalses suhtes, on koagulatsioon kas osaline või puudub täiesti.

Vastastikune koagulatsioon on näiteks olulise tähtsusega muldade struktuuri kujunemisel. Muldade kolloidne osa moodustub suurel määral positiivsete  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ja  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ning negatiivsete ränihappe või huumusaine soolide vastastikusel koagulatsioonil. Samuti rakendatakse vastastikust koagulatsiooni looduslike vete puhastamisel orgaanilistest ainetest.

## XII. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSED

### 1. Kõrgmolekulaarsete ainete üldiseloo- mustus

Kolloidkeemia arenguprotsessis võttis F r e u n d - l i c h kasutusele mõisted - l ü o f o o b s e d ja l ü o f i i l s e d kolloidid. Esimesse rühma kuuluvad kolloidsüsteemid, milles dispergeeritud aine osakestel on madal aktiivsus dispergeerimiskeskkonna suhtes. Lüofoobsed ained esinevad lahuses molekulide agregaatidena - mitsellidena, mille püsivuse lahuses määrab elektrolüüdi-stabilisaatori olemasolu.

Nimetus lüofiilsed kolloidid anti ainetele, mis on aktiivsed lahusti suhtes ja lahustuvad ning püsivad lahuses stabilisaatori lisamiseta. Ajalooliselt tunti esialgu just sellesse rühma kuuluvaid kolloidilahuseid, nagu tärklise-, dekstriini-, araabia kummi, želatiini- jt. ainete lahused.

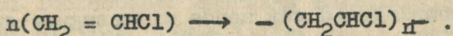
Et neil ja teistel lüofiilsetel ainetel on tunduvalt suurem molekulkaal kui tavalistel ühenditel, siis hakati neid nimetama kõrgmolekulaarseteks ühenditeks. Kõrgmolekulaarse ühendi - makromolekuli kaal ei ole väiksem kui 10 000 - 15 000, kuid võib ulatuda mitme miljonini. Oma molekulaar-kineetiliste omaduste poolest on kõrgmolekulaarsete ühendite lahused sarnased eespool vaadeldud lüofoobsete ainete soolidega. Ka neid iseloomustab väike difusioonikiirus, poolläbilaskvate membraanide mitteläbivus dialüüsil, väike osmootne rõhk jt. Selline molekulaar-kineetiliste omaduste sarnasus on tingitud sellest, et osakeste mõõtmed on samas suurusjärgus kui soolides.

Teiselt poolt esineb ka suuri erinevusi. Kõrgmoleku-

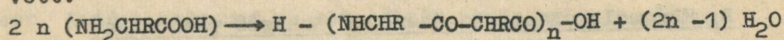
laarsete ühendite lahustumisega sobivates lahustites kaasneb vaba energia vähenemine. Seetõttu on nende lahused termodünaamiliselt püsivad ka stabilisaatori puudumisel. Lahustumisel solvatiseeruvad (vee korral hüdratiseeruvad) molekulid tugevasti, mistõttu puudub terav piir osakese ja keskkonna vahel ning Tyndall'i efekt ilmneb nõrgalt - valgusekoonus on siin ebaselge, laialivalgvate piirjoontega. Kui sooli tuleb vaadelda kui mikroheterogeenset süsteemi, mida iseloomustab eralduspinna olemasolu mitselli ja keskkonna vahel, siis kõrgmolekulaarsete ühendite lahuseid käsitletakse homogeensete süsteemidena.

Kõrgmolekulaarsed ühendid võivad olla kas loodusliku päritoluga (valgud, polüsahhariidid, kautsuk) või sünteetilised. Viimasel juhul põhineb makromolekulide saamine kas polümerisatsioonil või polükondensatsioonil.

Polümerisatsioonil on saadud polümeeri koostis sama mis lähteühendil - monomeeril. Näiteks saadakse sünteetilist kautšukit vinüülkloriidi polümerisatsioonil



Polükondensatsioonil eraldub polümeeri tekkimisel madala molekulaaruga aine, kas vesi, alkohol jt. Näiteks olgu valgu molekuli tekkimine, mille juures kondenseeruvad  $\alpha$ -aminohapped, eritades ühe happe molekuli karboksüülrühma ja teise happe molekuli aminorühma reageerimisel ühe molekuli vett:

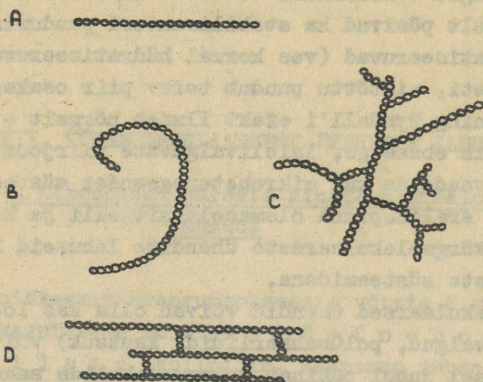


Moodustunud peptiidside  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{N}- \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$  on iseloomulik kõi-

gile peptiididele ja polüpeptiididele.

Makromolekulid või nende ahelad võivad olla nii niidikujulised kui ka hargnevad (vt. joonis 38). Hargnenud ahel võib olla kas tasapinnaline või ruumiline. Näiteks on tseluloosi molekul niidikujulise ehitusega, kuna tärglase ja glükogeeni molekulid kujutavad hargnenud ahelat (vt. joonis 38, B). Mõned polümeersed ained pikenevad venitamisel, lähevad aga pärast venituse lõppemist iseseisvalt tagasi endi-

sesse püsivamasse olekusse. Seda ainete omadust - elastsust -  
 - seostatakse haruahelate võnkliikumisega.



Joon. 38. Polümeeri molekulide ahelate tüübid.

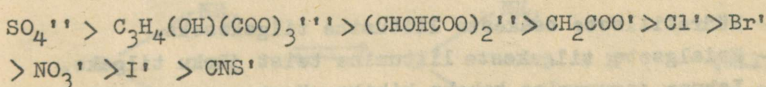
Kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes esinevad osakes-  
 tena kas makromolekulid või nende mitmesuguse suurusega  
 agregaadid - assotsiaadid. Osakese laeng ( $\zeta$ -potentsiaal)  
 on tingitud kas makromolekulis olevate polaarsete rühmade  
 dissotsiatsioonist või lahuses olevate ionide adsorbeeru-  
 misest osakesele.

## 2. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste püsivusest

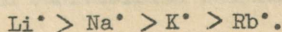
Kõrgmolekulaarsete ühendite - valkude, tärklise jt. la-  
 huseid iseloomustab tunduvalt suurem agregatiivne püsivus  
 kui hüdrofoobsete ainete soolidel. Kõrgmolekulaarsete ühen-  
 dite lahused lähenevad oma omadustelt molekulaarsetele lahus-  
 tele. Dispergeerunud aine osakestena esinevad siin väga suu-  
 red molekulid - polümeerid -, mille mõõtmed vastavad kolloid-  
 osakese suurusjärgule. Neil põhjustab elektrokineetilise po-  
 tentsiaali tekke makromolekuli pindmiste aktiivsete rühmade  
 dissotsiatsioon. Tänu aine lüofiilsele (hüdrofiilsele) ise-

loomule on osakesed tugevasti solvatiseerunud ning neil puudub terav faasidevaheline piir. Seetõttu iseloomustab lüofiliseid kolloidlahuseid suur agregatiivne püsivus. Nad on vähetundlikud elektrolüütide lisamisele. Isegi  $\zeta$ -potentsiaali alanemisel nullini ei toimu alati nähtavat koagulatsiooni, sest solvaatümbris kaitseb osakesi ühinemise eest. Laias varjatud koagulatsioonialas toimuvaid muutusi võib kindlaks teha ainult täpsete füüsikalise-keemiliste meetodite, nagu viskoossuse, osmootse rõhu jt. mõõtmise kaudu. Nähtava koagulatsiooni saavutamiseks on vajalik lõhkuda eelkõige osakeste solvaatne kest. Seda saavutatakse disperseerimiskeskkonnas hästi lahustuvate ainete lisamisega, mille osakeste ümber moodustuvad uued solvaatümbrised. Lisatavad orgaanilised vedelikud või anorgaanilised elektrolüüdid ei reageeri disperseerunud aine osakestega keemiliselt, vaid alandavad nende suhtes disperseerimiskeskkonna kontsentratsiooni. Lahustuvuse vähenemise tõttu eraldub osa ainet lahusest, sooldub välja. Nimetus "soolutamine" on tuletatud kasutatavate elektrolüütide, tavaliselt soolade, suurest kontsentratsioonist. Kui lüofoobsete osakeste koagulatsiooniks piisab elektrolüüdi millimoolidest liitri sooli kohta, siis lüofilsetes kolloidlahustes mõõdetakse osakeste koaguleerimiseks vajalikku elektrolüütide hulka moolides. Hüdrofiilsete ainete soolutamisel elektrolüütide abil ei ole määrava tähtsusega  $\zeta$ -potentsiaali vähenemine, vaid osakeste desolvatatsioon.

Elektrolüüdi soolutatav toime sõltub peamiselt aniooni-dest. Kuid siinjuures ei ole tähtis nende valents, laengu suurus, nagu tavalise koagulatsiooni korral, vaid hüdratatsioon (vesilahustes). Seoses hüdratatsiooniga langeb anioonide soolutatav toime vesilahustes järgmises lüotroopses reas:

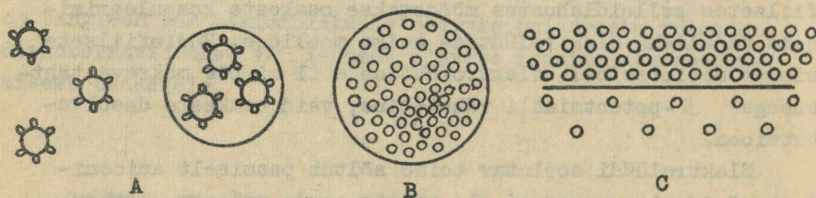


Katioonide toime on väiksem. Leelismetallide ioonid paigutuvad siin järgmiselt:



Katioonide soolutatav toime langeb reas nende raadiuse suurenemisega, sest erilaengu vähenemine põhjustab ka hüdratatsioonilanguse.

Elektrolütide lisamine kõrgmolekulaarsete ühendite lahustele võib põhjustada ka teise nähtava koagulatsiooninähtuse - k o a t s e r v a t s i o o n i. Soolutamisel tekitavad aine osakeste vabanemisel solvaatkattest esialgu tahke aine helbed, mis tihenedes moodustavad lõpuks sademe. Koatservatsioonil ühinevad hüdratiseerunud osakesed esialgu palja silmaga nähtamatuteks vedelikutilgakesteks, mis järkjärgult suurenedes muutuvad silmaga nähtavateks tilkadeks. Protsessi arenedes ühinevad viimased ja moodustavad vedelikus eri kihi. Ühe kihi moodustab makromolekulaarse ühendi suure kontsentratsiooniga (näiteks kuni 20%) lahus. Seda kihti nimetatakse k o a t s e r v a a d i k s. Teises kihis on sama aine lahjendatud lahus. Tavaliselt on koatservaat ülemises kihis. Koatservatsiooni selgitav skeem on antud joonisel 39. Koatservatsioon on tingitud kaitsva  $\xi$ -potentsiaali vähenemisest ja hüdraatkesta osalisest katkemisest.



Joon. 39. Koatservatsiooni skeem.

- A - Hüdrofiilsete osakeste liitumine tilgakeseks.
- B - Esialgsete tilgakeste liitumine teist järku tilgaks.
- C - Lahuse jagunemine kaheks kihiks. Koatservaat on üleval.

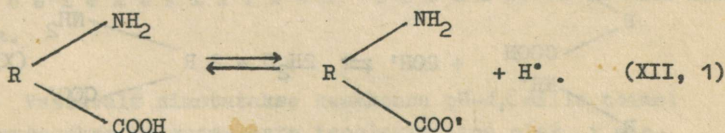
Makromolekulid, ühinedes tilgakesteks, ei kaota oma iseseisvust, sest nende hüdraatkest põhiliselt säilib. See takistab täielikku ühinemist. Kuid tilgakest, samuti koatservaadi kihti iseloomustab veel kõikidele osakestele ühine hüdraatne kate.

Tavalise, elektrolüütide lisamisel toimuva koatservatsiooni kõrval on erilise tähtsusega kompleksne koatservatsioon, mis toimub vastasnimeliste makromolekulaarsete lahuste segunemisel. Kompleksne koatservatsioon etendab tähtsat osa rakkude protoplasmas toimuvates protsessides.

### 3. Isoelektriline olek. Isoelektriline täpp

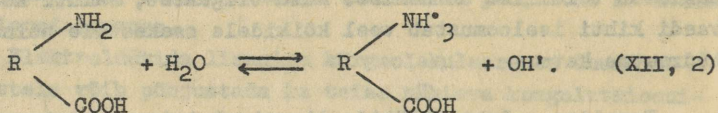
Kõrgmolekulaarsete ühendite ühe tähtsama rühma moodustavad valgud. Valkude molekulid koosnevad mitmesugustest  $\alpha$ -aminohapetest või nende derivaatidest. Aminohapete aluselised aminorühmad  $-NH_2$  ning happelised karboksüülrühmad  $-COOH$  määravad ka polümeeri, valgu molekuli amfoteerse iseloomu. Amfoteersetes metallihüdroksiidides (näiteks  $Al$   $Al(OH)_3$ ) täidab molekul tervikuna kord happelisi, kord aluselisi funktsioone. Aminohapetes, samuti ka valgu molekulides, täidavad mainitud funktsioone kaks iseseisvat, ruumiliselt eraldatud rühma. Amfoteersed aminohapped, samuti ka valgu makromolekulid võivad vesilahustes dissotsieeruda kahes suunas.

1. Vesinikioonide eraldumine karboksüülrühmast iseloomustab neid kui happeid

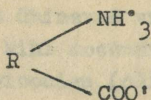


R kujutab siin süsivesiniku radikaali.

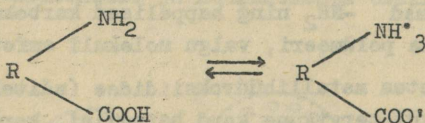
2. Hüdroksüülionide eraldumine annab neile aluselised omadused



Hilisemad (G. Bredig, N. Bjerrum jt.) uurimised näitasid, et alifaatsete aminohapete kondensatsioonil ei teki valgu molekul enamikul juhtumel neutraalsetest molekulidest, vaid amfoteersetestioonidest

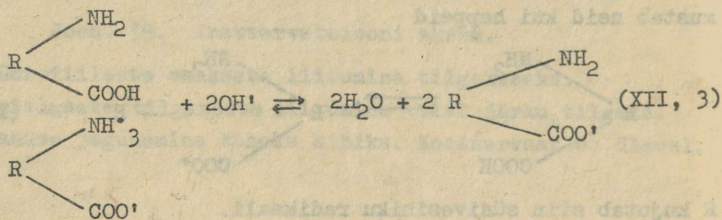


Aromaatsete aminohapete korral on molekulid ja amfoteersedioonid teatud tasakaalus

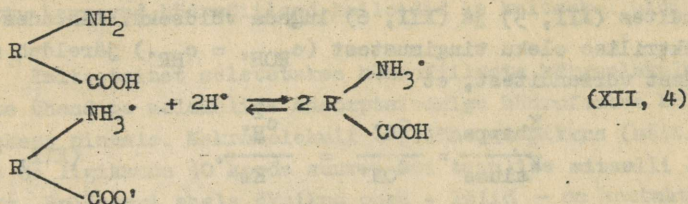


Leelises keskkonnas käitub valgu kolloidosake, nii molekul kui ka amfoteerneioon, happena.

Eraldades vesinikioone muutuvad nad aniooniks:



Happelises keskkonnas käitub valguosake alusena. Sidudes vesinikioone muutub ta katiooniks:



Enamikul valkudel (albumiin, globuliin, kaseiin, želatiin jt.) on happelised omadused ülekaalus, võrreldes aluselistega.

Tähistades amfoteerse valguosakese kokkuleppeliselt HROH-ga, saadakse võrrandite (XII, 1) ja (XII, 2) alusel järgmised dissotsiatsioonikonstantide avaldised:

$$K_{\text{happe}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{ROH}^+}}{c_{\text{HROH}}} \quad (\text{XII}, 5)$$

$$K_{\text{aluse}} = \frac{c_{\text{HR}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{HROH}}} \quad (\text{XII}, 6)$$

Võrranditest on näha, et  $\text{H}^+$  ja  $\text{OH}^-$  kontsentratsiooni muutumisel peavad muutuma, arvestades dissotsiatsioonikonstandi püsivust, ka vastavalt  $c_{\text{ROH}^+}$  ja  $c_{\text{HR}^+}$ . Seega, valides sobiva keskkonna pH ( $c_{\text{H}^+}$ ), on võimalik saavutada olukord, kus osakese negatiivsete ja positiivsete laengute arv on võrdne:  $c_{\text{ROH}^+} = c_{\text{HR}^+}$ . Sellisel tingimusel on valguosake isoelektrilises olekus, ta on ilma laenguta.

Vastavalt nimetatakse keskkonna pH-d, mille toimel saavutatakse valguosakeste isoelektriline olek, isoelektriliseks täpiks.

Arvestades valgu väga väikest dissotsiatsiooniatset, võib mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsiooni võrrandites (XII, 5) ja (XII, 6) lugeda võrdseks. Lähtudes isoelektrilise oleku tingimustest ( $c_{\text{ROH}} = c_{\text{HR}}$ ) järeldub samadest võrranditest, et

$$\frac{K_{\text{happe}}}{K_{\text{aluse}}} = \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{OH}^-}} = \frac{c_{\text{H}^+}^2}{K_w} \quad (\text{XII, 7})$$

Vee ionisatsioonikorrutise alusel on  $c_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}}$  ( $K_w = 10^{-14}$ ).

Seega

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_{\text{happe}}}{K_{\text{aluse}}} \cdot K_w} \quad (\text{XII, 8})$$

Avaldise logaritmimeisel saadakse

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{happe}} - \text{p}K_{\text{aluse}} + \text{p}K_w}{2} = 7 + \frac{\text{p}K_{\text{happe}} - \text{p}K_{\text{aluse}}}{2} \quad (\text{XII, 9})$$

See L. M i c h a e l i s e poolt tuletatud võrrand on õige 1:1 valentsete amfolüütide korral.

Kuigi valgu molekulis on mitmeid happelisi ja aluselisi rühmi, on võrrand ligikaudselt õige, kui arvestada kõige tugevamini dissotsieerunud rühmade dissotsiatsioonikonstantide  $K_{\text{happe}}$  ja  $K_{\text{aluse}}$  väärtusi.

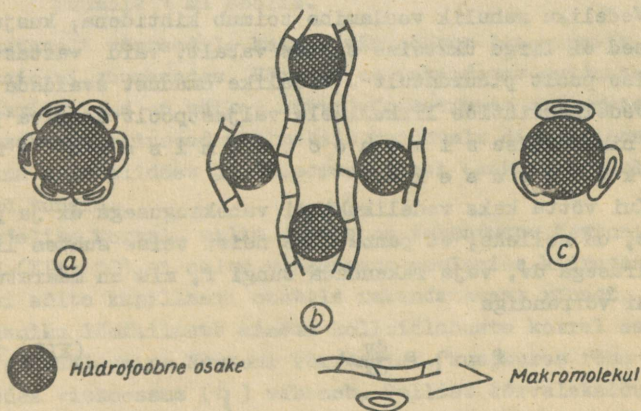
Võrrandist (XII, 9) nähtub, et valkudel, millel on happelised omadused ülekaalus, s. o.  $\text{p}K_{\text{happe}} < \text{p}K_{\text{aluse}}$ , on vastavalt ka isoelektriline täpp happelises keskkonnas.

#### 4. Katsetoime

Kõrgmolekulaarsete ühendite kolloidlahuste agregatiivset püsivust võib kasutada hüdrofoobsete ainete soolide stabiilsuse tõstmiseks. Kui lisada soolidele kõrgmolekulaarseid

ühendeid, tõuseb tunduvalt ka esimeste agregatiivne püsivus. Kõrgmolekulaarsete ühendite omadust tõsta hüdrofoobsete soolide püsivust nimetatakse kaitsetoimeks. Selle tõttu kannavad hüdrofiilsed kolloidid ka kaitsekolloidi nime.

Kaitsetoimet seletatakse hüdrofiilsete kõrgmolekulaarsete ühendite molekulide adsorptsiooniga hüdrofoobse kolloid-osakese pinnale. Makromolekuli - polümeeri pikkus (näit. 400 nm) on ligikaudu 10 korda suurem kui tavalise mitselli läbimõõt. Polümeeri ahela üksikud osad - lülid - on kontaktis erinevate mitsellidega. Nii adsorbeerub makromolekul mitte mitselli pinnale ja kaitseb neid (vt. joon. 40, b). Ühtlasi on igale mitsellile adsorbeerunud mitu polümeeriahelat. Ristlõikes on seda kujutatud joonisel 40, a. Sellise makromolekulide adsorptsiooni tulemusena seotakse mitsellid ahelasarnasteks agregaatideks. Viimased moodustavad võrgusarnase struktuuri kogu lahuses. Sellega kaotavad mitsellid oma liikumise iseseisvuse. Nad ei saa läheneda teineteisele ega ühineda agregaatideks.



Joon. 40. Kaitsetoime skeem.

Kaitsetoime on spetsiifilise iseloomuga ning sõltub kaitsja ja kaitstava kolloidi ainest, nende dispergeerimistas-  
 astmest, soolis leiduvatest lisanditest, keskkonna pH-st. Samuti tuleb arvestada, et kõrgmolekulaarsete ühendite lii-  
 ga väikeste hulkade lisamine ei vähenda sooli tundlikkust  
 elektrolüütide suhtes, vaid, vastupidi, koguni alandab koa-  
 gulatsiooniläve suurust. Seda nähtust nimetatakse s e n-  
 s i b i l i s a t s i o o n i k s . N. P. P e s k o-  
 v i teooria järgi ei suuda kõrgmolekulaarne aine väga  
 väikeses kontsentratsioonis anda sooli osakestele hüdrofiil-  
 seid omadusi. Kuid makromolekulid adsorbeerivad mitsellist  
 stabiliseerivaid ioone. Skemaatiliselt on sensibilisatsi-  
 on kujutatud joonisel 40, c.

Sensibilisatsioon toimub kergemini, kui graanulid ja  
 lisatava kaitsekolloidi osakesed kannavad vastasmärgilist  
 laengut.

### 5. Kolloidlahuste viskoossus

Vedeliku rahulik voolamine toimub kihtidena, kusjuures  
 viimased ei liigu üksteise suhtes vabalt, vaid vastastikku  
 üksteise poolt pidurdatult. Vedelike omadust avaldada takis-  
 tust vedelikukihtide liikumisele väljastpoolt toimiva tungi  
 mõjul nimetatakse s i s e h õ ö r d u m i s e k s e h k  
 v i s k o o s s u s e k s .

Kui võtta kaks vedelikukihti vahekaugusega  $dx$  ja pinda-  
 dega  $s$ , on selleks, et panna ühte neist teise suhtes liiku-  
 ma kiirusega  $dv$ , vaja rakendada tungi  $f$ , mis on määratud  
 Newtoni võrrandiga

$$f = \eta s \frac{dv}{dx}, \quad (\text{XII, } 10)$$

kus  $\eta$  - sisehõõrdumise koefitsient ehk viskoossus,

$\frac{dv}{dx}$  - kiiruse gradient.

Võrrandist nähtub, et sisehõõrdumise koefitsient ehk vis-  
 koossus on arvuliselt võrdne tungiga, mida on vaja rakenda-  
 da  $1 \text{ cm}^2$  suurusele vedelikukihile, et panna teda  $1 \text{ cm}$  kau-

gusel asetseva kihi suhtes liikuma kiirusega 1 cm/sekundis.

Viskoossuse dimensiooniks CGS-süsteemis on  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ning viskoossuse ühikuks on puas ( $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Vedelike viskoossus sõltub temperatuurist, rõhust, vedeliku tihedusest, keemilisest koostisest jt. teguritest. Viskoossus on üks tähtsamaid vedelikke iseloomustavaid omadusi.

Et dispergeeritud aine osakesed rikuva keskkonna vedeliku voolujooni, on kolloidlahuste viskoossus suurem dispergeerimiskeskkonna viskoossusest ja kasvab dispersse faasi kontsentratsiooni kasvuga. Kolloidlahuste kontsentratsiooni ja viskoossust seob Einsteini võrrand

$$\eta = \eta_0 (1 + a\psi), \quad (\text{XII}, 11)$$

kus  $\eta$  - teatud kontsentratsiooniga lahuse viskoossus,

$\eta_0$  - puhta lahusti viskoossus,

$a$  - koefitsient, mis sõltub osakeste kujust; kerakujuliste osakeste korral  $a = 2,5$ ,

$\psi$  - dispersse faasi ruumalaline osa, s. o. tema üldruumala 1 ml soolis.

Vastavalt võrrandile kasvab viskoossus lineaarselt kontsentratsiooni suurenedes. Võrrand on rakendatav eeldusel, et voolamiskiirus on väike, mittedeformeeruvad dispersse faasi osakesed erinevad mõõtmelt tunduvalt dispersioonikeskkonna molekulidest ja dispersse faasi osakeste vahel puuduvad tungid.

Vedelike korral, mille juures on rakendatav Newtoni võrrand (XII, 10), ei sõltu viskoossus voolamise kiirusest, s. t. ei sõltu kapillaari otstele rakendatavast rõhust.

Enamiku lüofiilsete ainete kolloidlahuste korral esineb kõrvalekaldumine Newtoni võrrandist, kusjuures rõhu suurenedes viskoossus ( $\eta$ ) väheneb. Sellist kõrvalekaldumist nimetatakse *anomaalseks viskoossuseks* (ka struktureseks viskoossuseks). Anomaalia põhjuseks on kõrgmolekulaarse aine osakeste koondumine lahuses struktuurialgeiks. Voolamise kiirenedes rõhu tõstmisel nimetatud struktuurid lagunevad, mis põhjustab ka viskoossuse vähenemise. Anomaalse, strukturese viskoossusega lahuste

korral ei kehti ka Einsteini võrrand. Kontsentratsiooni suurenedes kasvab viskoossus palju kiiremini, kui seda võib oodata Einsteini võrrandi alusel. Siin sõltuvus  $\eta = f(c)$  ei ole lineaarne.

Samuti väljendub struktuuride leidumine kolloidlahuses viskoossuse järsus muutuses temperatuuri muutumisel.

## 6. Tarded

Kõik disperssed süsteemid võime jagada kahte gruppi:

- 1) struktureerimata süsteemid,
- 2) struktureeritud süsteemid.

Nagu nägime eelmises osas, on struktuurse viskoossuse põhjuseks struktuuride teke disperssetes süsteemides. Struktureerimisprotsess võib areneda niivõrd, et dispersse faasi kõik osakesed on kas nõrgemini või tugevamini omavahel seotud. Selliseid süsteeme nimetatakse *t a r r e t e k s* ehk *g e e l i d e k s*. Neid iseloomustab soolide põhilise omaduse - voolavuse - puudumine ning süsteemidel on tahkeid aineid iseloomustavaid mehhaanilisi omadusi. Struktureerimine areneb, kui dispersse faasi osakesed on asümmeetrilised ning nende solvaatkiht ei ole kogu pinna suhtes ühtlaselt arenenud. Nõrgemini arenenud solvaatkihiga kohtades on õhem ka kaksikkihi difuusne osa ja väiksem  $\zeta$ -potentsiaal. Seetõttu võivad osakesed sellistes kohtades ühineda, mille tulemusena tekib ruumiline võre. Oluline osa disperseerimiskeskonnast jääb seejuures struktuuri sisemusse immobiliseeritud olekusse.

Protsessi, mille vältel sool või kõrgmolekulaarse ühendi lahus läheb üle tardeks, nimetatakse *t a r d u m i s e k s* (želatiniseerumiseks). Selle juures on olulisteks teguriteks lahuse kontsentratsioon, temperatuur ning elektrolüütide ja pindaktiivsete ainete olemasolu. Kuigi tarded näivad meile tahkete ainete sarnastena, toimub tardumine sageli juba disperseeritud aine üsna väikese kontsentratsiooni korral. Näiteks on tardumiseks vajalik piiriline kontsentratsioon želatiinil ca 0,7-0,9%, agar-agaril ca 0,2% ja  $V_2O_5$  puhul koguni ainult ca 0,005%. Vedelikurikkaid tardeid nimetatakse

l ü o g e e l i d e k s, tahke aine poolest rikkaid, kuivi tardeid aga k s e r o g e e l i d e k s.

Temperatuuri mõju tardumisele võib olla kahesuunaline. Ühelt poolt raskendab temperatuuri tõstmine tardumist kolloidosakeste ja molekulide soojusliku liikumise intensiivistumise tõttu. Kuid mõne kõrvalreaktsiooni põhjustamisega võib temperatuuri tõus tardumist ka soodustada.

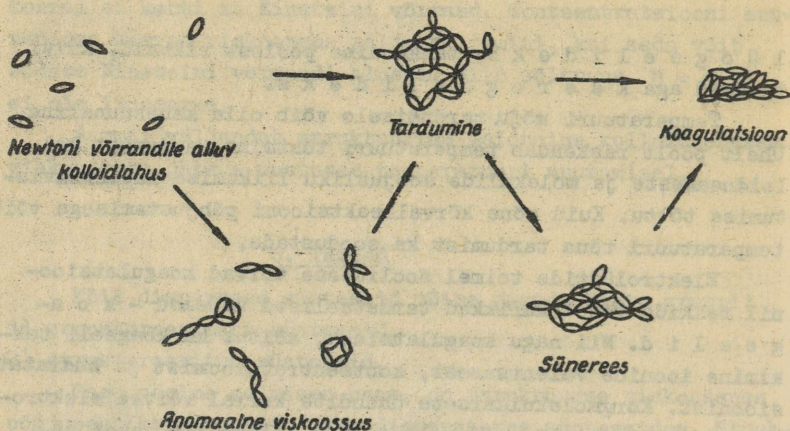
Elektrolüütide toimel soolidesse võivad koagulatsioonil tekkida vedelikurikkad tardetaolised sademed - k o a g e e l i d. Nii nagu koagulatsioon, sõltub ka koageeli tekkimine ionide valentsusest, kontsentratsioonist ja hüdratatsioonist. Kõrgmolekulaarsete ühendite korral võivad elektrolüüdid tekitada sidemeid polümeeride molekulide vahel ja soodustada assotsiatsiooni.

Erinev võib olla ka välise mehhaanilise toime mõju tardumisele. Real juhtudel esineb osakeste assotsiatsioonide suhteline ebapüsivus, ja raputamisel ning segamisel tarded veelduvad, minnes üle sooliks. Kui aga mehhaaniline mõjutus on kõrvaldatud, toimub teatud aja möödudes uuesti tardumine. Seda nähtust nimetatakse t i k s o t r o o p i a k s, ja aega, mille vältel tekib uus struktuur, tiksotroopse tardumise ajaks.

Mõnede tarrete puhul aga väline mehhaaniline toime, vastupidi, soodustab tardumist, muutes struktuuri tugevamaks. Seda nähtust nimetatakse r e o p e k s i k s.

Sarnaselt kolloidlahustele osutub tarre osakeste suure pindala ja pinnaenergia liia tõttu ebapüsivaks, veel tasakaalustamata süsteemiks. Seepärast jätkub osakeste lähene mine ka pärast tardumist. Sellega ja arvatavasti osalise desolvatatsiooniga kaasneb struktureerunud osakeste vahele suletud disperseerimiskeskonna väljasurumine. Lõpptulemu seks on süsteemi jagunemine kaheks osaks: kontsentreeritud tardeks ja enam-vähem puhtaks disperseerimiskeskonnaks. Nähtust nimetatakse s ü n e r e e s i k s. Näiteks avaldub sünerees hapupiima kokkuminekus, juustu ja koorevõi "higistamises" ja mujal.

Skemaatiliselt võime tardumist ja temaga kaasnevaid protsesse kujutada nii nagu joonisel 41.



Joon. 41. Struktureerimisprotsessi skeem.

Tardumisprotsessi kõrval võib lüofilsete ainete geelide saamiseks kasutada ka pundumisprotsessi. P u n d u m i s e k s nimetatakse vedeliku imamist tahke aine või tarde poolt, millega kaasneb viimase ruumala suurenemine. Kui viia polümeerset ainet lahustisse, tungib vedelik kiiresti polümeeri sisemusse. Tuleb arvestada, et makromolekulide liikumiskiirus on palju väiksem vedeliku molekulide liikumiskiirusest. Pealegi on niidikujulised makromolekulid enamasti omavahel "sassis" ja üksikud ahelad ei asetse tihedalt üksteise vastas, vaid nende vahele jääb vaba ruum.

Vedeliku imamise tulemuseks on molekulidevahelise kauguse suurenemine ning polümeeri struktuuri muutumine tardestruktuuri sarnaseks. Aineid, mille pundumine lõpeb tarde süsteemiga, nimetatakse piiratult punduvateks aineteks. Kui vedeliku jätkuv imamine viib punduva aine täieliku lahustumiseni, on tegemist piiramatult punduva ainega. Aine piiratud ja piiramatult pundumine sõltub suurel määral temperatuurist. Näiteks on želatiin temperatuuril alla  $22^{\circ}\text{C}$  piiratult punduv, üle  $22^{\circ}\text{C}$  aga piiramatult punduv.

Pundumine sõltub nii punduva aine kui ka vedeliku kee-

milisest iseloomust. Polümeeri pundumist teatud vedelikus iseloomustatakse p u n d u m i s a s t m e g a, mille all mõistetakse vedeliku hulka grammides, mida imab 1 g kuiva ainet.

Pundumisel esinev polümeeride solvatatsiooniprotsess põhjustab positiivse soojusefekti, mis peale ainete ja  $t^0$  sõltub ka pundumisastmest. Kalorimeetrilistel määramistel eraldatakse i n t e g r a a l s e t ja d i f e r e n t s i - a a l s e t pundumissoojust.

Integraalseks pundumissoojuseks ( $q_i$ ) nimetatakse soojushulka, mis eraldub ühe grammi kuiva aine pundumisel vedeliku liias. Diferentsiaalseks pundumissoojuseks ( $q_i$ ) nimetatakse soojuse hulka, mis eraldub ühe grammi vedeliku neeldumisel suure hulga aine poolt.

Et pundumisel suureneb aine ruumala, ilmneb ümbritseva keskkonna suhtes rõhufekt, mida nimetatakse p u n d u m i s - r õ h u k s. Pundumisrõhk võib ulatuda tuhandetesse atmosfääridesse. Tarde rikastamisel lahustiga, s. t. pundumisastme suurenemisel pundumisrõhk langeb.

Kokkuvõttes olgu märgitud, et pundumine sõltub paljudest teguritest: peale lahusti ja punduva aine ka viimase peenendusastmest, temperatuurist, välisest rõhust, keskkonna pH-st, elektrolüütide lisanditest.

Tarrete struktuurvõrestik täidab võrdlemisi väikese osa tarde üldruumalast. Seepärast toimub osakeste vahele suletud dispersioonikeskkonnas ionide ja molekulide difusioon umbes samasuguse kiirusega nagu puhastes vedelikes, ja tardeis kulgevad mitmesugused füüsikalised ja keemilised protsessid. Tarde struktuur takistab konvektsioonvoolude tekkimist ja vedelike segunemist. Seetõttu võib reaktsiooni kulgemisel tardes raskesti lahustuv aine eralduda suurte kristallidena. Näiteks sadeneb  $PbI_2$  ränihappe tardes ilusate kuld kollaste läikivate lehekestena.

Konvektsioonvoolude ja pundumisega põhjendatakse ka perioodiliste kristallisatsioonide (nn. Liesegangi rõngaste) tekkimist tardeis.

## K a s u t a t u d   t ä h i s t u s i

- a (indeksiga) - aktiivsus
- A - töö
- c - (molaarne) kontsentratsioon
- C - elektroodide konstant elektrijuhtivuse mõõtmisel
- d - tihedus
- D - difusioonikoefitsient
- e - naturaallogaritmi alus
- $\bar{e}$  - elektroni tähis
- E - energia, aktiveerimisenergia
- E - galvaanielemendi elektromotoorne jõud
- E - keemiline ekvivalent
- f - tung
- f <sub>$\lambda$</sub>  - juhtivuskoeffitsient
- F - vaba energia
- F - Faraday konstant
- g - aine kaal grammides
- g - raskuskiirendus
- G - pindaktiivsus
- G - seotud energia
- h - kõrgus
- h - Plancki konstant
- H - entalpia
- $\Delta H$  - reaktsiooni soojusefekt ( $p = \text{const}$ ), tekkesoojus
- i - van't Hoffi isotooniline koefitsient
- I - voolutugevus
- I - valguse intensiivsus
- k - reaktsiooni kiiruse konstant
- K ( $K_a, K_c$ ) - tasakaalukonstant
- K - dissotsiatsioonikonstant
- $K_e$  - ebullioskoopiline konstant
- $K_k$  - krüoskoopiline konstant
- $K_v$  - veeioonkorrutis
- l - pikkus, tee pikkus
- L - elektrijuhtivus
- L - koagulatsioonilävi

L - molaarne aurumissoojus  
 m - molaalsus, molaalne kontsentratsioon  
 m - mass  
 M - molekulkaal  
 M - molaarsus  
 n - murdumisnäitaja  
 n - normaalne kontsentratsioon  
 n - moolide arv  
 n - reaktsiooni elementaaraktist osavõtivate elektroni-  
 de arv, iooni elementaarlaengute arv, valents  
 N - molekulide arv  
 N - normaalsus  
 N (indeksiga) - moolosa  
 $N_A$  - Avogadro arv  
 $N^*$  - aktiivsete molekulide arv  
 p - rõhk  
 $\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$   
 $\text{pK} = -\log K$   
 Q - soojushulk, soojusefekt  
 r - raadius  
 R - oomiline takistus  
 R - universaalne gaasikonstant  
 s - pindala  
 S - entroopia  
 t - temperatuur ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 T - temperatuur ( $^{\circ}\text{K}$ )  
 T - tiiter  
 u (indeksiga) - ioonide liikumiskiirus  
 U - siseenergia  
 $\Delta U$  - süsteemi siseenergia muutus, reaktsiooni soojus-  
 efekt ( $v = \text{const}$ )  
 v - ruumala  
 v - reaktsiooni kiirus  
 V - lahjendus  
 $\alpha$  - dissotsiatsiooniate  
 $\beta$  - hüdrolüüsi aste, puhvermahtuvus  
 $f$  (indeksiga) - molaalne aktiivsuskoeffitsient

- $\Gamma$  - pindliig
- $\delta$  - kihi paksus
- $\epsilon$  - dielektriline konstant
- $\xi$  - elektrokineetiline potentsiaal
- $\eta$  - viskoossus
- $\eta$  - kasutegur
- $\kappa$  - erijuhtivus
- $\lambda$  - lainepikkus
- $\lambda$  - ekvivalentjuhtivus
- $\lambda$  (indeksiga) - iooni liikuvus
- $\lambda_0$  - ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel
- $\nu$  - sagedus
- $\bar{\pi}$  - osmootne rõhk
- $\varrho$  - eritakistus
- $\varrho$  - pinnakihi paksus
- $\sigma$  - pindpinevus
- $\varphi$  - elektropoodipotentsiaal
- $\psi_d$  - difusioonipotentsiaal
- $\tau$  - aeg
- $\tau_p$  - poolestusaeg

Binaarse lahuse korral tähistab indeks 1 lahustit, indeks 2 lahustunud ainet.

Indeksid p, v, T jne. tähistavad vastava parameetri konstantsust, o ülemise indeksina tähistab standardtingimust, alumise indeksina normaalingimust.

- Афонский С. И. Физическая и коллоидная химия, Госиздат "Советская наука", 1954.
- Балезин С. А., Парфенов Г. С. Основы физической и коллоидной химии, Учпедгиз, 1959.
- Буланкин И. Н. Физическая и коллоидная химия, Изд. Харьковского университета, 1959.
- Жуков И. И. Коллоидная химия, Изд. ЛГУ, 1949.
- Касаточкин В. И., Пасынский, А. Г. Физическая и коллоидная химия, Медгиз, 1960.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии, Госхимиздат, 1962.
- Кульман А. Г. Физическая и коллоидная химия, Пищепромиздат, 1957.
- Медведев П. И. Физическая и коллоидная химия, Госхимиздат, 1957.
- Пасынский А. Г. Коллоидная химия, Госиздат "Вышая школа", 1959.
- Руцков А. П. Краткий курс коллоидной химии, Госхимиздат, 1958.
- Федулов И. Ф., Киреев В. А. Учебник физической химии, Госхимиздат, 1954.
- Br d i ě k a, R., Grundlagen der physikalischen Chemie, Berlin 1958.
- H a l d m a, K., K o o r i t s, A., P a s t, V., R a u d-  
s e r p, J., R ä g o, N., Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum, Eesti Riiklik Kirjastus 1962.
- O t t, R., P i k s a r v, A. ja T a l t s, E., Üldise keemia ülesannete kogu, Eesti Riiklik Kirjastus 1962.

## SISUKORD

Saateks .....	3
---------------	---

### I o s a

#### F Ü Ü S I K A L I N E   K E E M I A

##### SISSEJUHATUS

1. Ajaloost .....	4
2. Füüsikalise keemia aine .....	7
3. Füüsikalise keemia meetodid .....	11

##### I. LAHUSED

1. Lahuste mõiste ja lahuste kontsentratsiooni väljendusviisid .....	13
2. Lahuse aururõhk .....	16
3. Lahuse külmumis- ja keemistemperatuur .....	17
4. Osmootne rõhk .....	21

##### II. LAHUSTE ELEKTRIJUHTIVUS

1. Erijuhtivus. Ekvivalentjuhtivus .....	23
2. Konduktomeetriline tiitrimine .....	27
3. Elektri juhtivus mittevesilahustes .....	28

##### III. KEEMILISE TERMODÜNAAMIKA JA TERMOKEEMIA ALUSED

1. Keemilise termodünaamika aine ja põhimõisted .....	31
2. Termodünaamika I seadus .....	33
3. Hessi seadus .....	35
4. Termodünaamika II seadus .....	38
5. Vaba ja seotud energia .....	41

##### IV. KEEMILINE KINEETIKA

1. Reaktsiooni kiirus .....	43
2. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus kontsentratsioonist. Reaktsiooni järk .....	44

3. Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele ....	48
4. Katalüüs .....	52
5. Fotokeemilised protsessid .....	58

#### V. KEEMILINE TASAKAAL

1. Massitoime seaduse rakendamine pöörduvate reaktsioonide korral .....	64
2. Tasakaalu nihkumise printsiip .....	66
3. Tasakaalukonstant ja reaktsiooni maksimaalne töö .....	70
4. Vee dissotsiatsioon ja pH mõiste .....	72
5. Aktiivne ja üldine (tiitritav) happesus ....	74
6. Hüdrolüüs .....	76
7. Puhverlahused .....	80
8. Indikaatorid .....	82
9. Tugevad elektrolüüdid .....	86

#### VI. ELEKTROKEEMIA

1. Elektrodprotsess. Elektrodpotentsiaalid ..	89
2. Elektrodide klassifikatsioon .....	91
3. Galvaanielement .....	93
4. Kontsentratsioonielement. Difusiooni- potentsiaal .....	96
5. Bioelektrilised potentsiaalid .....	97
6. pH potentsiomeetiline määramine .....	98

## II o s a

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

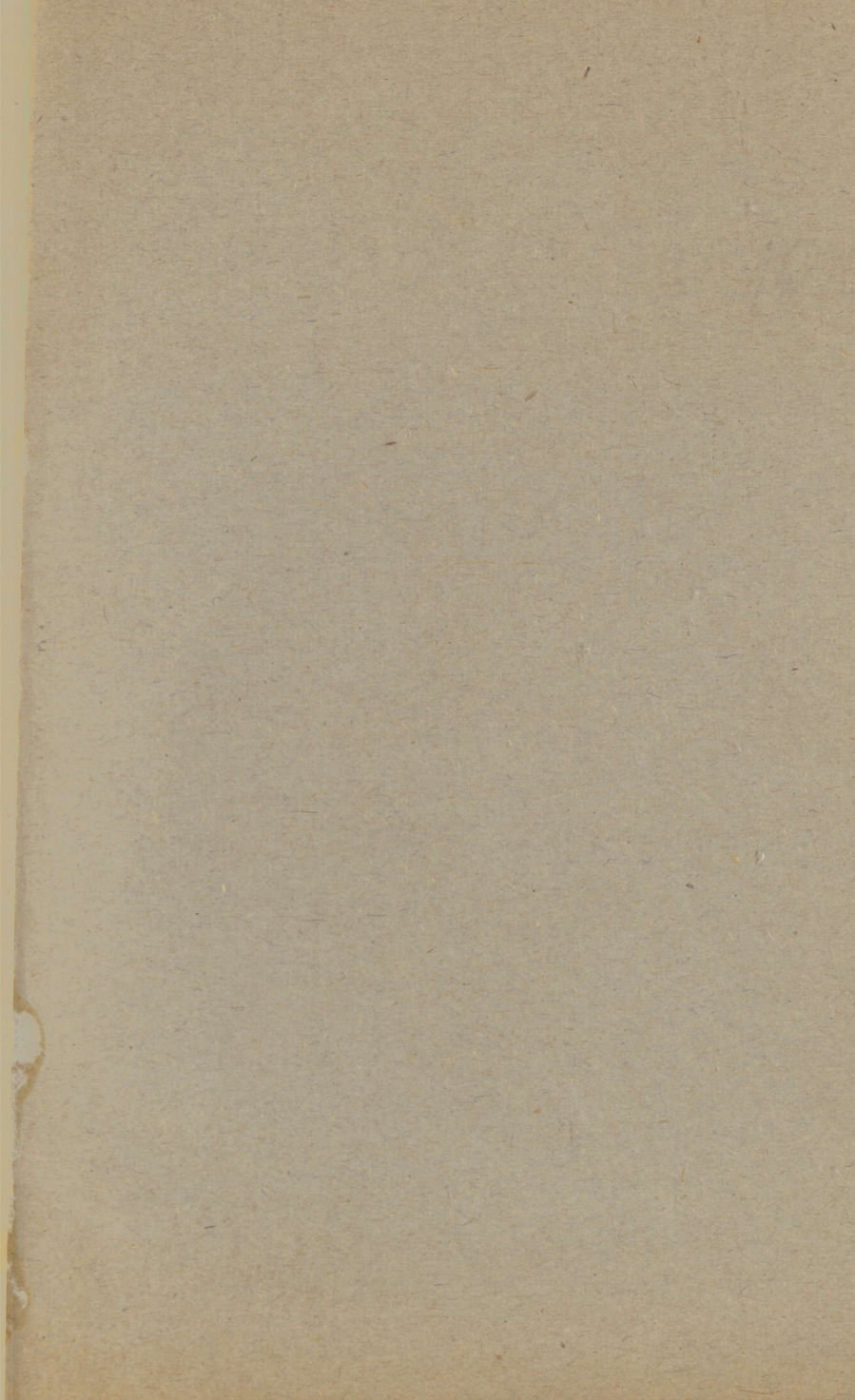
#### VII. KOLLOIDSED SÜSTEEMID

1. Ajaloost .....	101
2. Disperssete süsteemide klassifikatsioon ....	104

#### VIII. KOLLOIDLAHUSED

1. Kolloidlahuste valmistamine .....	107
A. Kondenseerimismeetodil .....	107
B. Dispergeerimismeetodil .....	109
2. Kolloidosakese ehitus .....	111
3. Kolloidlahuste puhastamine .....	113

<b>IX. DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ISELOOMULIKUD OMADUSED</b>	
1. Disperssete süsteemide optilised omadused .....	116
2. Disperssete süsteemide molekulaar-kineetilised omadused .....	120
A. Browni liikumine ja difusioon kolloidlahustes .....	120
B. Osmootne rõhk. Membraantasakaal .....	123
C. Sedimentatsioon .....	125
3. Disperssete süsteemide elektrilised omadused .....	127
<b>X. PINDNÄHTUSED JA ADSORPTSIOON</b>	
1. Adsorptsiooni mõiste .....	
2. Adsorptsioon piirpinnal vedelik-gaas ja vedelik-vedelik .....	
3. Adsorptsioon piirpinnal tahke aine - lahus ..	
A. Molekulaaradsorptsioon .....	
B. Vahetusadsorptsioon .....	
4. Kromatograafia .....	
<b>XI. DISPERSSETE SÜSTEEMIDE PÜSIVUS JA KOAGULATSIOON</b>	
1. Disperssete süsteemide püsivusest .....	
2. Koagulatsioon .....	
A. Hüdrofoobsete kolloidide koagulatsioon elektrolütide toimel .....	
B. Kolloidide vastastikune koagulatsioon .....	
<b>XII. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSED</b>	
1. Lüofiilsete ainete lahused .....	
2. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste püsivusest .....	
3. Isoelektriline olek. Isoelektriline täpp .....	
4. Kaitsetoime .....	
5. Kolloidlahuste viskoossus .....	
6. Tarded .....	
Kasutatud tähistusi .....	
Soovitav kirjandus .....	



Hind 33 kop.