A. G. KULMAN

FÜÜSIKALINE KEEMIA JA KOLLOID-KEEMIA

KIRJASTUS «VALGUS»

A-28402 IV

A. G. KULMAN

FÜÜSIKALINE KEEMIA JA KOLLOIDKEEMIA

KIRJASTUS „VALGUS" · TALLINN 1967

Originaali tiitel:

А. Г. КУЛЬМАН
ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
Издание третье, переработанное
Под редакцией академика П. А. Ребиндера
Пищепромиздат
Москва 1963

Tõlkinud E. Järv

Kaane kujundanud R. Pangsepp

Lubatud NSV Liidu Kõrgema ja Kesk-erihariduse Ministeeriumi poolt kasutada õpikuna toiduainete tööstuse tehnikumides

Õpik on koostatud vastavalt toiduainete tööstuse tehnikumide füüsikalise keemia ja kolloidkeemia programmile, kuid on kasutatav ka teistes tehnikumides, kus õpitakse füüsikalist keemiat ja kolloidkeemiat

2
TARTU ÜLIKOOL
RAAMATUKOGU
200282

ARHIIVKOGU

SISSEJUHATUS

Füüsikaline keemia ja kolloidkeemia on iseseisvad teaduslikud distsipliinid. Nende põhiülesandeks on keemiliste protsesside füüsikaliste seaduspärasuste kindlakstegemine, nende protsesside mehhanismi selgitamine ja materiaalsete süsteemide füüsikaliste ning keemiliste omaduste ja neid süsteeme moodustavate ainete sisestruktuuri ning keemilise koostise vahelise sideme tundmaõppimine. Juba enne füüsikalise keemia kui teaduse sündi, XVIII sajandi keskel, ennustas M. V. Lomonossov sellele teadusharule suurt tulevikku, kirjutades: «Füüsikaline keemia on teadus, mis seletab oletuste ja katsete varal liitkehades keemiliste operatsioonide mõjul toimuvate nähtuste füüsikalist olemust.» Aastail 1752...1754 koostas Lomonossov maailma esimese füüsikalise keemia programmi ja pidas selle alusel loenguid.

Lõplikult kujunes füüsikaline keemia iseseisvaks teadusharuks möödunud sajandi seitsmekümnendail-kaheksakümnendail aastail J. H. van't Hoffi, S. Arrheniuse, W. Ostwaldi, W. Nernsti ja J. W. Gibbsi tööde põhjal. Olulist mõju füüsikalise keemia arenemisele avaldasid ka D. I. Mendelejevi tööd.

Esimese füüsikalise keemia õpiku kirjutas Venemaal N. N. Ljubavin 1876. aastal. N. N. Beketov luges alates 1860. aastast füüsikalise keemia kursust. Füüsikalise keemia arenemisele avaldasid revolutsioonieelsel perioodil suurt mõju sellised vene teadlased, nagu V. F. Luginin, I. A. Kablukov, N. A. Šilov, N. N. Beketov, V. V. Kistjakovski, V. F. Aleksejev ja teised.

Füüsikaline keemia haarab laialdast küsimuste ringi: ta käsitleb aatomite ja molekulide ehituse teooriat, molekulide vastastikust mõju, termodünaamikat ja termokeemiat, lahuste teooriat, fotokeemiat, elektrokeemiat jm.

Koos üldise füüsikalise keemiaga hakkas arenema ja tugevnema tema haru — mikroheterogeensete süsteemide füüsikaline keemia. Sellele keemiateaduse harule, mida edaspidi hakati nimetama kolloidkeemiaks, panid aluse Faraday' ja Grahami tööd. Tänu Zsigmondy', Einsteini, Smoluchowski, vene teadlaste I. G. Borštšovi, A. V. Dumanski, S. J. Levitesi jt., samuti saksa teadlase Freundlichi, prantsuse

teadlase Duclaux' jt. töödele muutus kolloidkeemia iseseisvaks teaduseks. Ta õpib tundma selliseid heterogeenseid süsteeme, milles üks faasidest on äärmiselt hajutatud (faaside füüsikaline eralduspind on säilinud, kusjuures selle suurus on maksimaalne). Niisugustes tingimustes etendavad väga tähtsat osa pinnanähtused ja sellised protsessid nagu adsorptsioon.

Polümeeride keemia arenemisel tekkis keemiateaduses uus suund — kõrgmolekulaarsete ühendite füüsikaline keemia, mis on väga tihedalt seotud kolloidkeemiaga.

NSV Liidus on füüsikaline keemia ja kolloidkeemia läbi käinud hiilgava arenemistee. Tohutu tähtsusega on N. S. Kurnakovi ja tema rohkearvuliste õpilaste silmapaistvad uurimistööd füüsikalis-keemilise analüüsi valdkonnast. Üldise tunnustuse osaliseks on saanud N. N. Semjonovi, V. N. Kondratjevi ja A. N. Terenini tööd keemiliste reaktsioonide kineetika alalt, A. A. Balandini, S. Z. Roginski ja N. I. Kobozevi tööd katalüüsi teooriast, A. N. Frumkini tööd elektrokeemiast, A. V. Dumanski, I. I. Žukovi, N. P. Peskovi, A. I. Rabinovitši ja P. A. Rebinderi tööd kolloidkeemiast, S. M. Lipatovi ja V. A. Kargini tööd kõrgmolekulaarsete ühendite füüsikalisest keemiast, D. L. Taubmani ja A. G. Passõnski tööd biokolloididest. Väärtuslik on nõukogude teadlaste panus pinnakihtide füüsikalise keemia ja adsorptsiooni uurimisse (A. N. Frumkin, P. A. Rebinder, M. M. Dubinin, B. V. Derjagin).

P. A. Rebinder ja tema kaastöötajad arendavad viljakalt füüsikalise keemia ja kolloidkeemia uut haru — tahkete kehade ja dispersete süsteemide füüsikalis-keemilist mehhaanikat. Nende poolt loodud uus kahefaasiliste mikroheterogeensete süsteemide teooria käsitleb faasidevahelise pinnaenergia väärtuste suhteid. Nimetatud teooria vaatleb ühtselt seisukohalt nii lüofoobseid kui ka lüofiilseid süsteeme (suspensioone, emulsioone, lüosoole), andes teadusliku lahenduse sellistele tähtsatele kolloidkeemia probleemidele nagu mikroheterogeensete ja ultramikroheterogeensete süsteemide dispergeerimine, stabiliseerimine ja koaguleerimine.

Edukalt õpitakse tundma selliseid keerukaid objekte, nagu valkained, tärklis, tselluloos, pektiinid, looduslikud ja sünteetilised kautšukid. Kaasaegsete meetodite abil (röntgenoskoopia, elektronmikroskoopia, isotoopsete indikaatorite ehk märgitud aatomite meetod jne.) uuritakse nimetatud objektide ehitust ja saamisviise ning töötatakse välja ratsionaalset tehnoloogiat nendest rahvamajandusele vajalike produktide saamiseks.

Füüsikaline keemia ja kolloidkeemia aitavad väga suurel määral mõista toidutoorainete omadusi, kujundada nende toorainete ümbertöötamise ratsionaalset tehnoloogiat ning objektiivselt hinnata saadava toodangu kvaliteeti. Toiduainete tööstuses kasutatavad toorained kujutavad endast peamiselt kolloidseid ja kõrgmolekulaarseid süsteeme. Selliste toorainete ümbertöötamise tehnoloogiat saab mõista ja ratsionaalselt kujundada füüsikalise keemia ja kolloidkeemia abil.

NSV Liidu toiduainete tööstus laseb välja ainult kõrgekvalitee-

dilist toodangut. Kontroll selle kvaliteedi üle on tootmisprotsessi tähtsamaid lülisid. Füüsikaline keemia ja kolloidkeemia võimaldavad välja töötada tehnokeemilise kontrolli süsteemi, mis rajaneb teaduslikul alusel ja on vaba kontrolöri subjektiivsetest vigadest.

Eespool toodu põhjal võib kindlalt väita, et füüsikalise keemia ja kolloidkeemia põhialuste tundmine on hädavajalik igale toiduainete tööstuses töötavale tehnoloogile.

— — —

Alates 1. jaanuarist 1963 kehtestati NSV Liidus rahvusvaheline mõõtühikute süsteem SI (lühend SI tuleneb prantsuskeelsetest sõnadest *Système internationale*), mida tuleb eelistada teistele süsteemidele. SI süsteem on vormistatud Üleliidulise Riikliku Standardina ГОСТ 9867-61.

Rahvusvahelise süsteemi aluseks on võetud järgmised mõõtühikud: meeter, kilogramm (massi mõõtmiseks), sekund, amper, Kelvini kraad, kandela (valgustugevuse mõõtmiseks).

Rahvusvaheline süsteem sisaldab terve rea tuletatud ühikuid, millest paljud olid meile tuntud juba varem. Viitame siin eraldi järgmistele ühikutele:

1. Joonkiirus — meeter sekundis (m/s).
2. Joonkiirendus — meeter sekundi ruudu kohta (m/s^2).
3. Tihedus — kilogramm kuupmeetri kohta (kg/m^3).
4. Jõud — njuuton (N).

Vastavalt Newtoni teisele seadusele võrdub jõud F massi m ja kiirenduse a korrutisega: $F=ma$. Siit saab tuletada njuutoni dimensiooni: $(N)=(kg)\cdot(m/s^2)=kg\cdot m\cdot s^{-2}$.

5. Rõhk — njuuton ruutmeetri kohta (N/m^2).
6. Töö, energia (sealhulgas soojusenergia ja elektrienergia), soojushulk, keemilise reaktsiooni soojusefekt — džaul (J).

Käesolevas õpikus kasutatud vanade mõõtühikute ümberarvutamine SI ühikuteks toimub koefitsientide abil, mis on toodud õpiku lisas ja mõnel juhul ka joonealustes märkustes.

I OSA

FÜÜSIKALINE KEEMIA

I PEATÜKK

AATOMITE JA MOLEKULIDE EHITUS

§ 1. AATOMITE EHITUS. Kõigi elementide aatomid on küllaltki keeruka ehitusega. Nad koosnevad tervest reast erinevate mõõtmete, masside ja laengutega, samuti erineva püsivusega elementaarosakestest.

Elementaarosakesteks nimetatakse osakesi, millele tänapäeva teadmiste taseme juures pole veel võimalik omistada mingit kindlat sisestruktuuri. See nimetus on tinglik. Oli näiteks aeg, kus aatomit loeti elementaarosakeseks (kreeka k. *atomos* — jagamatu). Praegu aga on teada, et aatom on keerukas objekt. On ka kindlaks tehtud, et sellisel elementaarosakesel nagu prooton on teatav kindel sisestruktuur. Aatomi ehituse uurimine on piiramatute võimalustega teadusala. «Elektron on niisama ammendamatu kui aatom,» kirjutas V. I. Lenin.

Kaasaegsete seisukohtade järgi koosnevad kõigi elementide aatomid väga väikeste mõõtmetega positiivselt laetud tuumast ja kindlast arvust elektronidest, mis liiguvad tohutu kiirusega ümber tuuma ja moodustavad aatomi elektronkatte.

Tänapäeval tuntakse palju mitmesuguseid osakesi, mis üksteist vastastikku mõjustades moodustavad aatomi tuuma. 1932. aastal esitasid D. D. Ivanenko ja J. N. Gapon teooria, mille kohaselt aatomi tuuma tähtsaimateks elementaarosakesteks on prooton ja neutron. Praegu on see teooria üldiselt tunnustatud.

P r o o t o n (kreeka k. *protos* — esimene) on püsiv elementaarosake. Prootoni massi võib praktiliselt lugeda võrdseks ühega. Tema laeng on $+1$ ja raadius ligikaudu $1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm. Prootonit tähistatakse tähega *p*.

N e u t r o n (ladina k. *neuter* — ei üks ega teine) on ebapüsiv elementaarosake. Tema mass on ligikaudu võrdne prootoni massiga, s. o. samuti ühega. Prootonist erinevalt aga on neutron elektroneutraalne osake, mille laeng võrdub nulliga. Neutroni raadius on ligikaudu võrdne prootoni raadiusega. Neutronit tähistatakse tähega *n*.

Tuumaosakesi — prootoneid ja neutroneid — nimetatakse ka n u k l e o n i d e k s (ladina k. *nucleus* — tuum). Need osakesed on omavahel seotud kindlate üleminekutega. Neutroni ebapüsivus avaldub selles, et teatavates tingimustes saadab ta välja elektroni (e^-)

ja muundub seejuures prootoniks (reaktsioon $n \rightarrow p + e^-$). Iseloomulik on, et neutron on suhteliselt püsiv ainult siis, kui ta kuulub aatomi tuuma koostisse. Vaba neutron laguneb kiiresti vastavalt ülaltoodud võrrandile.

Elektron (e^-) on püsiv negatiivselt laetud elementaarosake. Tema mass on $9{,}1085 \cdot 10^{-28}$ grammi ehk $5{,}48 \cdot 10^{-4}$ aatommassi süsinikuühikut. Elektroni laeng on elementaarne, s. o. väikseim looduses teadaolev elektrilaeng, mille väärtuseks on $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ elektrostaatilist laenguühikut. Ühe kuloni suurune laeng vastab $6{,}25 \cdot 10^{18}$ elektroni laengule.

Elektroni nagu kõigi materiaalsete osakeste mass oleneb tema liikumiskiirusest. Seda olenevust väljendab võrrand

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}, \qquad (1)$$

kus m — kiirusega u liikuva elektroni mass;
c — valguse kiirus ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s);
m_0 — paigalseisva elektroni mass.
Eespool toodud massi väärtus vastab paigalseisvale elektronile.

Elektroni laeng loetakse keemias võrdseks ühega: $e^- = -1$. Prootoni puhul võime vastavalt kirjutada $p^+ = +1$ (prootoni ja elektroni laengud on absoluutväärtustelt võrdsed, kuid märgilt vastupidised). Kõigi elementaarosakeste laengud on absoluutväärtustelt võrdsed elektroni laenguga või võrduvad nulliga. Mitme laenguga elementaarosakesi pole olemas.

Kujutades elektroni tinglikult kerakujulise moodustisena, saame kindlaks teha tema raadiuse, mis on $2{,}81 \cdot 10^{-13}$ cm. Järelikult kuuluvad kõigi kolme vaadeldud elementaarosakese (prootoni, neutroni ja elektroni) mõõtmed ühte ja samasse suurusjärku (10^{-13} cm).

Elementaarosakeste masse võrreldakse tihti elektroni massiga (m_e). Nii näiteks prootoni mass $m_p = 1836{,}1 m_e$ ja neutroni mass $m_n = 1838{,}6 m_e$. Seega on neutron veidi raskem kui prooton.

Aatom on elektroneutraalne osake. See on tingitud sellest, et ühe tuumas oleva prootoni (laeng +1) kohta tuleb alati üks tuuma ümber tiirlev elektron (laeng —1).

Prootonite arv aatomi tuumas võrdub elemendi järjenumbriga Z Mendelejevi tabelis. On selge, et selle numbriga võrdub ka elektronide arv aatomi elektronkattes.

Aatomite raadiused kuuluvad 10^{-8} cm suurusjärku. Nii näiteks on vesiniku aatomi raadius $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm, hapniku aatomi raadius $0{,}66 \cdot 10^{-8}$ cm, väävli aatomi raadius $1{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm jne. Mistahes elemendi aatomi tuuma raadiust r on võimalik arvutada järgmise valemi abil:

$$r = 1{,}4 \sqrt[3]{A \cdot 10^{-13}}, \qquad (2)$$

kus A tähistab nukleonide arvu tuumas. Seega on tuuma raadiuse suurusjärguks 10^{-13} cm. Niisiis on tuum oma mõõtmetelt palju väiksem aatomist: ta võtab enda alla ainult 10^{-12} kuni 10^{-15} osa aatomi ruumalast. See andis inglise füüsikule Astonile põhjust kujukalt väita: «Aatomi struktuur on palju hõredam kui meie päikesesüsteem.»

Tuumaaine tihedus on erakordselt suur: selle suurusjärk on 10^{14} g/cm^3. Kui tavaline kirjutussulg oleks valmistatud puhtast tuumaainest, siis kaaluks ta mitu miljonit tonni. Miljoneid tonne kaaluksid ka kirjaklamber, rõhknael jne.

Vaatamata sellele, et tuum võtab aatomi struktuuris enda alla suhteliselt väga väikese ruumala, on praktiliselt kogu aatomi mass koondunud tuuma. Elektronide mass siin olulist osa ei etenda. Nii näiteks moodustab elektronide mass vesiniku aatomi massist ainult ligikaudu 0,05% ja uraani aatomi massist ligikaudu 0,02%.

Aatomi tuum on väga püsiv moodustis. Nukleonidevahelise sideme kogu energia kujutab endast tööd, mida tuleks teha antud tuuma kõigi prootonite ja neutronite eemaldamiseks üksteisest, s. o. tuuma täielikuks lõhkumiseks. On leitud, et nimetatud energia moodustab heeliumi aatomi puhul 28,2 MeV,[1] hapniku aatomi puhul 127,2 MeV, uraani aatomi puhul 1780 MeV jne. Võrdluseks märgime, et keemilise sideme energia kuulub 10 eV suurusjärku. Sellest näeme, et tuuma nukleonide sideme energia ületab miljoneid kordi tavalise keemilise sideme energia liht- ja liitainete molekulides.

Energia jäävuse seaduse kohaselt vabanevad eespool toodud energiahulgad aatomituumade sünteesi korral. Nad eralduvad aatomist mitut liiki kiirgustena, millel on materiaalne iseloom. Selle tulemusel osutub tekkiva tuuma mass väiksemaks teda moodustavate nukleonide masside summast.

Tuuma sünteesi puhul kaduma minevat massi nimetatakse *massidefektiks* ja tähistatakse sümboliga Δm. Seega

$$\Delta m = (m_{ap} + m_{bn}) - m_t, \tag{3}$$

kus m_{ap} — kõigi prootonite mass;
m_{bn} — kõigi neutronite mass;
m_t — tuuma mass.

A. Einstein tuletas massi ja energia vahelise seose:

$$\Delta E = \Delta m c^2, \tag{4}$$

[1] Elektronvolt (lühendatult eV) on energiahulk, mis kulub vaba elektroni ümberpaigutamiseks aeglustavas elektriväljas, mille potentsiaalide vahe on 1 V. Energia jäävuse seaduse põhjal omandab niisama suure energiahulga vaba elektron, mis liigub kiirendavas elektriväljas, mille potentsiaalide vahe on samuti 1 V.

Tuumaprotsesside energeetilised efektid ulatuvad harilikult miljonitesse elektronvoltidesse. Sellepärast on siin otstarbekam kasutada suuremat mõõtühikut — megaelektronvolti (lühendatult MeV) : 1 MeV = 10^6 eV. Kasutatakse ka kiloelektronvolti (keV) : 1 keV = 10^3 eV ja gigaelektronvolti (GeV) : 1 GeV = 10^9 eV. Elektronvoldi vahekord teiste energiaühikutega on toodud lisas (vt. tabel VI).

kus Δm — massi muutus grammides;
c — valguse kiirus ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s);
ΔE — massi muutusele Δm vastav energia hulk ergides.[1]

Toodud valemist selgub, et isegi väga väikeste masside kiirgumisel eraldub tohutul hulgal energiat. See on tingitud Einsteini valemis sisalduva teguri c^2 väga suurest väärtusest ($c^2 = 9 \cdot 10^{20}$). Aatomituumade sünteesi protsess on ülimalt eksotermiline, kuid tema teostamiseks on vajalikud temperatuurid, mis ulatuvad kümnetesse ja sadadesse miljonitesse kraadidesse.

§ 2. ISOTOOBID. Neutronite olemasolu mõjustab tuuma massi, mitte aga laengut. Sellepärast ei põhjusta neutronite arvu suurenemine elektronide arvu suurenemist ega ka muudatusi aatomi elektronkatte struktuuris. Järelikult võib neutronite arv aatomi tuumas muutuda, ilma et seejuures muutuks elemendi keemiline loomus. Ühe ja sama elemendi aatomid võivad ühesuguse prootonite arvu juures sisaldada erineval hulgal neutroneid. Antud juhul on tegemist e l e m e n t i d e i s o t o o p i a nähtusega.

Isotoobid on ühe ja sama elemendi teisendid, mille aatomid erinevad üksteisest massilt, kuid omavad ühesugust tuumalaengut, elektronide arvu ja elektronkatte struktuuri.

Antud elemendi kõigi isotoopide aatomite ühesugune tuumalaeng on tingitud prootonite võrdsest arvust. Seepärast on ühe ja sama elemendi isotoopidel ühesugune järjenumber ning nad paiknevad Mendelejevi tabelis ühes ja samas lahtris. Sellest tulenebki termin «isotoop» (kreeka k. *isos* — sama, *topos* — koht). Seega võib isotoope vaadelda antud elemendi teisenditena, millel on ühesugune järjenumber, kuid erinev aatommass.

§ 3. ISOTOOBI STRUKTUURI TÄHISTUSVIIS. Laeng ja mass on aatomi tuuma tähtsaimad omadused, mis määravad kindlaks tema individuaalsuse. Isotoobi aatomi tuuma nukleonilise koostise tähistamiseks kasutatakse järgmist kirjutusviisi:

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{E}, \qquad (5) $$

kus E — vastava elemendi sümbol;
A — isotoobi aatommassile lähim täisarv (isotoobi massiarv), mis näitab ühtlasi nukleonide arvu tuumas;
Z — tuuma positiivne laeng (isotoobi laenguarv) ehk prootonite arv tuumas; Z vastab ühtlasi elemendi järjenumbrile Mendelejevi tabelis.

Et antud elemendi kõigil isotoopidel on ühesugune järjenumber, siis näidatakse tavaliselt ära ainult massiarv (ülemine indeks isotoobi struktuuri tähises). Elemendi järjenumber on vajaduse korral kergesti leitav Mendelejevi tabelist. Hapniku isotoobid näiteks on ^{16}O, ^{17}O ja ^{18}O. Järjenumber $Z=8$ on ühine kõigile neile isotoopidele, mille tõttu ta lihtsalt jäetakse näitamata.

[1] Vastavalt SI süsteemile 1 erg $= 10^{-7}$ J; $c = 3 \cdot 10^{-8}$ m/s; 1 g $= 10^{-3}$ kg.

§ 4. ISOTOOPNE EFEKT. Antud elemendi kõigi isotoopide keemiliste omaduste sarnasus ei tähenda seda, et neil omavahelisi erinevusi polegi. Vastupidi — igal isotoobil on suuremal või väiksemal määral ainult temale iseloomulikud omadused. Iseärasusi ühe ja sama elemendi erinevate isotoopide omadustes ja käitumises nimetatakse isotoopseks efektiks.

Võrdleme näiteks omavahel kahte vesiniku isotoopi: prootiumi (kerget vesinikku) $^{1}_{1}H$ ja deuteeriumi (rasket vesinikku) $^{2}_{1}D$. Nimetatud isotoopide kui lihtainete omadused on erinevad:

	H_2	D_2
Sulamistemperatuur °C	—259,4	—254,5
Keemistemperatuur °C	—252,8	—249,9

Vastavad oksiidid — tavaline vesi H_2O ja raske vesi D_2O — erinevad omadustelt teineteisest samuti tunduvalt. Näiteks raske vesi elektrolüüsub halvemini kui tavaline vesi. Sellel omadusel põhineb D_2O eraldamine looduslikust veest (viimane sisaldab umbes 0,02% rasket vett). Raske vesi pidurdab paljude keemiliste reaktsioonide kulgu, lämmatab organismide elutegevust ja vähendab fermentide aktiivsust. D_2O_2 on püsivam aine kui H_2O_2 jne.

Tuleb siiski märkida, et ühe ja sama elemendi üksikute isotoopide omaduste erinevused on palju väiksemad eri elementide isotoopide omaduste erinevustest: iga isotoop säilitab antud elemendi keemilise individuaalsuse ja spetsiifilise kvalitatiivse omapära.

On kindlaks tehtud, et isotoopse efekti suurus oleneb antud elemendi isotoopide aatommasside erinevusest: mida suurem on nimetatud erinevus, seda tugevam on isotoopne efekt. Vesiniku isotoopide puhul paistab see kõige rohkem silma, sest deuteeriumi aatommass on prootiumi aatommassist kaks korda suurem, triitiumi puhul aga muutub erinevus juba kolmekordseks. Näiteks isotoopide ^{206}Pb ja ^{208}Pb aatommassid aga erinevad teineteisest ainult ligikaudu 1% võrra, mistõttu ka isotoopne efekt on antud juhul üsna väike. Üldiselt väheneb isotoopne efekt kiiresti aatomituuma massi suurenemisel. Raskete elementide puhul on ta väärtus tühine.

Vaatamata suurele keemilisele sugulusele aga esinevad ühe ja sama elemendi isotoopidel olulised erinevused tuumade omadustes (näiteks kiirguse iseloomus radioaktiivsel lagunemisel). Isotoobid erinevad üksteisest ka adsorbeerimisvõimelt, füsioloogiliselt toimelt jne.

Isotoopide omaduste erinevusi kasutatakse tänapäeval nende lahutamiseks. See on küllaltki raske ülesanne. Rohkesti tehakse tööd ka üksikute isotoopide kunstliku saamise võimaluste väljaselgitamiseks.

§ 5. ISOBAARID. Esineb juhtumeid, kus erinevate elementide isotoopide aatommassid ühtivad. Ühesugune aatommass (54) on näiteks kroomi isotoobil $^{54}_{24}Cr$ ja raua isotoobil $^{54}_{26}Fe$. Selliseid elementide teisendeid nimetatakse isobaarideks (kreeka k. *isos* — sama, *baros* — raskus, kaal). *Isobaarid erinevad üksteisest aatomituuma laengult, elektronide arvult ja elektronkatte struktuurilt.*

Mõned näited isobaaride kohta: $^{40}_{18}Ar$, $^{40}_{19}K$ ja $^{40}_{20}Ca$; $^{64}_{28}Ni$ ja $^{64}_{30}Zn$; $^{50}_{22}Ti$ ja $^{50}_{23}V$.

Kasutades elemendi struktuuri tähist $^{A}_{Z}E$, saame isotoopide ja isobaaride mõisteid lühidalt väljendada järgmisel viisil:

isotoobid on elementide teisendid, mille aatomituumadel võrdsete laengute Z puhul on erinevad massiarvud A;

isobaarid on elementide teisendid, mille aatomituumadel võrdsete massiarvude A puhul on erinevad laengud Z.

§ 6. PÜSIVAD JA EBAPÜSIVAD ISOTOOBID. Isotoope liigitatakse püsivateks ja ebapüsivateks. Isotoobi püsivus oleneb suurel määral prootonite ja neutronite arvu suhtest aatomi tuumas. Püsivatel isotoopidel on suhe p/n teatava kindla väärtusega. Sellised isotoobid ei muundu spontaanselt (iseeneslikult) isegi küllalt pika ajavahemiku vältel. Kui aga suhe p/n ei vasta teatavatele kindlatele nõuetele, siis on isotoobi aatomi tuum ebapüsiv ja laguneb lühema või pikema aja jooksul. Ebapüsivate aatomituumadega elemente nimetatakse r a d i o a k t i i v s e t e k s (ladina k. *radius* — kiir, *activus* — tegev). Niisugune nimetus tuleneb sellest, et aatomituumade muundumisega kaasneb alati mitmesuguste osakeste ja energia kiirgumine. Kiiratavate (väljasaadetavate) osakeste hulka kuuluvad elektronid (β^--osakesed), positronid[1] (β^+-osakesed), heeliumi aatomi tuumad He^{2+} (α-osakesed), mitmesuguste tuumade killud jne. Aatomituumade radioaktiivsel lagunemisel täheldatavat elektromagnetilist kiirgust iseloomustab kõrge sagedus (10^{20} s^{-1} ja rohkem). Seetõttu on kiiratavatel footonitel (nn. γ-footonitel) väga suur energiavaru. Seda on võimalik arvutada järgmise valemi abil:

$$E_\gamma = h\nu,$$

kus E_γ — footoni energia ergides (10^{-7} J);
h — Plancki konstant, mille väärtus on $6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg·s;
ν — γ-kiirguse sagedus.

N ä i d e. γ-kiirguse sagedus $\nu = 10^{20}$ s^{-1}.
$E_\gamma = h\nu = 6{,}625 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{20} = 6{,}625 \cdot 10^{-7}$ ergi.

Kasutades tabelis VI (vt. lisa) toodud andmeid, leiame, et E_γ väärtuseks on antud juhul $4 \cdot 10^5$ eV footoni kohta ehk 9 200 000 kcal Avogadro arvuga võrduva footonite hulga kohta. Võrdluseks märgime, et tugevalt eksotermiliste keemiliste reaktsioonide energeetilised efektid ei ületa 100 ... 200 kcal sama hulga molekulide kohta (1 mooli kohta).

γ-kiirgus pole ainsaks energia vabanemise vormiks tuumareaktsioonides. Teistest energiavormidest võib nimetada tohutu kiirusega liikuvate reaktsiooniproduktide (elementaarosakeste, tuumakildude) kineetilist energiat, samuti «tagasilöögi energiat», mille omandab

[1] Positron on elementaarosake, mille mass võrdub elektroni massiga. Positroni laeng võrdub absoluutväärtuselt elektroni laenguga, kuid on vastupidise märgiga (laeng $e^+ = +1$).

tuum elementaarosakese väljasaatmisel. Mõnikord kaasneb tuumareaktsioonidega ka röntgenikiirgus.

Raskete tuumade puhul on olulise tähtsusega suhe Z^2/A, kus Z tähistab isotoobi laenguarvu ja A isotoobi massiarvu. Selle suhte väärtuse suurenemisel muutub tuum ebapüsivamaks. Kui $Z^2/A \geqslant 35$, siis tekib tuumal kalduvus laguneda lihtsama koostisega tuumadeks. Suhte väärtustel $Z^2/A > 45$ on tuum täiesti ebapüsiv.

Radioaktiivseid isotoope esineb looduses ja neid saab valmistada ka kunstlikult. Püsivatest isotoopidest on võimalik saada radioaktiivseid isotoope, kui muuta nende tuumade koostist, s. o. suhet p/n. Sel juhul läheb tuum püsivast (stabiilsest) olekust üle ebapüsivasse olekusse. Kunstlikult saadud ebapüsivad tuumad teevad edasi läbi spontaanse radioaktiivse lagunemise, mille tulemusel moodustuvad püsivate isotoopide aatomite tuumad.

Näide. Alumiiniumi kiiritamisel α-osakestega tekib fosfori radioaktiivne isotoop (radiofosfor):

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{30}_{15}\mathrm{P} + {}^{1}_{0}n.$$

Radiofosfor teeb läbi spontaanse β-lagunemise ja muundub püsivaks (mitteradioaktiivseks) räni isotoobiks:

$$^{30}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + \beta^{+}.$$

Tänapäeval tuntakse ligikaudu 50 looduslikku radioaktiivset isotoopi. Samal ajal aga on valmistatud kõigi elementide kunstlikke radioaktiivseid isotoope, kusjuures iga elemendi kohta tuleb selliseid isotoope isegi mitu. Tuntakse näiteks 16 mitmesugust broomi isotoopi massiarvudega 75 kuni 88 (broomi püsivatel isotoopidel on massiarvud 79 ja 81). On teada 7 väävli isotoopi, millest ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S ja ^{36}S on püsivad, ^{31}S, ^{35}S ja ^{37}S aga radioaktiivsed

Mitmesuguste tuumareaktsioonide abil saadud kunstlike radioaktiivsete isotoopide üldarv ulatub tänapäeval üle tuhande.

Kunstlike radioaktiivsete isotoopide saamine näitab, et kõiki elemente võib lugeda polüisotoopseteks. Monoisotoopseid elemente pole olemas. Püsivaid isotoope tuntakse praegu umbes 250, kusjuures mõned elemendid esinevad looduses ainult ühe isotoobina. On põhjust arvata, et selliste elementide radioaktiivsed isotoobid on jõudnud looduslikes tingimustes maakera eksisteerimise vältel täielikult laguneda.

Loodusliku radioaktiivsuse nähtuse avastas 1896. aastal prantsuse teadlane Henri Becquerel. Suurt uurimistööd sellel alal tegid Prantsusmaal XIX sajandi lõpul ja XX sajandi algul abikaasad Marie Sklodowska-Curie ja Pierre Curie. Nad avastasid 1898. aastal raadiumi ja poloo niumi, mis on looduslikud radioaktiivsed elemendid.

Kunstliku radioaktiivsuse nähtuse avastasid samuti prantsuse teadlased, abikaasad Frédéric Joliot-Curie ja Irène Curie 1934. aastal.

§ 7. TUUMAREAKTSIOONIDE VÕRRANDID. Kõige sagedamini saadakse kunstlikke radioaktiivseid isotoope mitmesuguste elementide püsivate isotoopide kiiritamisel neutronitega. Et neutronitel puudub elektrilaeng, siis tungivad nad kergesti kiiritatavate aatomituumade sisemusse. Tuumareaktsioone kutsuvad esile ka prootonid, α-osakesed jne. Ka küllaldase energiavaruga γ-footonid on suutelised tuumareaktsioone põhjustama.

Tuumareaktsioonide kirjutamiseks kasutatakse võrrandeid, mis sarnanevad tavaliste keemiliste võrranditega. Tuumavõrrandite koostamisel ja lugemisel tuleb aga arvestada järgmisi iseärasusi.

1. Neis võrrandeis kasutatavad elementide sümbolid ei tähista aatomeid, vaid nende tuumasid (tuuma laengut ja massi teades on kerge ette kujutada ka aatomit tervikuna).

2. Indeksid elemendi sümboli juures tähistavad:

a) ülemine indeks — massiarvu, s. o. antud isotoobi aatommassi, mis on ümardatud lähima täisarvuni;

b) alumine indeks — tuuma positiivset laengut, mis arvuliselt võrdub elemendi järjenumbriga Mendelejevi tabelis (laenguarv).

Näiteid tuumareaktsioonide kohta:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}n;$$

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \rightarrow {}^{40}_{20}\mathrm{Ca} + \beta^{-}.$$

Esimene võrrand näitab, et berülliumi isotoopi $^{9}_{4}\mathrm{Be}$ kiiritatakse deuteeriumi aatomite tuumadega (deutronitega $^{2}_{1}\mathrm{D}$). Tekib boori isotoop $^{10}_{5}\mathrm{B}$. Reaktsiooni käigus eralduvad neutronid ($^{1}_{0}n$).

Teine võrrand näitab, et kaaliumi isotoop $^{40}_{19}\mathrm{K}$ laguneb spontaanselt (ründav osake puudub) ja tekib kaltsiumi isotoop $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$. Reaktsiooni käigus eralduvad elektronid (β^{-}-osakesed).

Tuumavõrrandid peavad rahuldama järgmisi tingimusi.

1. Massiarvude (ülemiste indeksite) summad peavad võrrandi vasakus ja paremas pooles võrdsed olema. Elektronide ja γ-footonite masse seejuures ei arvestata.

2. Osakeste laengute (alumiste indeksite) summad peavad võrrandi mõlemas pooles samuti võrdsed olema. Elektroni laengut arvestatakse miinusmärgiga, prootoni laengut plussmärgiga. Neutronil ja γ-footonil laeng puudub.

Tuumaprotsesside energeetilist efekti väljendatakse harilikult megaelektronvoltides (MeV) ühe muunduva aatomituuma kohta.

Näide. Võrrand

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}n + 4{,}2\ \mathrm{MeV}$$

näitab, et iga berülliumi aatomi tuuma muundumisel boori aatomi tuumaks eraldub 4,2 MeV energiat.

Tabel 1

TUUMAREAKTSIOONIDE TÜÜPE

A — massiarv, Z — laenguarv (elemendi järjenumber Mendelejevi tabelis), X — lähtetuum, Y — tekkiv tuum.

Noolte abil on näidatud A ja Z muutumine: ülespoole suunatud noole puhul A või Z suureneb; allapoole suunatud noole puhul A või Z väheneb; noole horisontaalse asendi puhul A või Z väärtus ei muutu. Arv noole juures näitab, mitme ühiku võrra vaadeldav suurus muutub.

Tuumareaktsiooni tüüp	Reaktsiooni skeem	A	Z	Näiteid
(n, α)	${}^{A}_{Z}X\,(n, \alpha)^{A-3}_{Z-2}Y$	↓ 3	↓ 2	${}^{10}_{5}B(n, \alpha)^{7}_{3}Li$; ${}^{55}_{25}Mn(n, \alpha)^{52}_{23}V$
(n, γ)	${}^{A}_{Z}X(n, \gamma)^{A+1}_{Z}Y$	↑ 1	→ *	${}^{34}_{16}S(n, \gamma)^{35}_{16}S$; ${}^{31}_{15}P(n, \gamma)^{32}_{15}P$
$(n, 2n)$	${}^{A}_{Z}X\,(n,2n)^{A-1}_{Z}Y$	↓ 1	→ *	${}^{14}_{7}N(n, 2n)^{13}_{7}N$; ${}^{238}_{92}U(n, 2n)^{237}_{92}U$
(n, p)	${}^{A}_{Z}X(n, p)_{Z-1}{}^{A}Y$	→**	↓ 1	${}^{27}_{13}Al(n, p)^{27}_{12}Mg$; ${}^{56}_{26}Fe(n,p)^{56}_{25}Mn$
(p, α)	${}^{A}_{Z}X(p, \alpha)^{A-3}_{Z-1}Y$	↓ 3	↓ 1	${}^{27}_{13}Al(p, \alpha)^{24}_{12}Mg$; ${}^{14}_{7}N(p, \alpha)^{11}_{6}C$
(p, γ)	${}^{A}_{Z}X(p, \gamma)^{A+1}_{Z+1}Y$	↑ 1	↑ 1	${}^{10}_{5}B(p, \gamma)^{11}_{6}C$; ${}^{50}_{24}Cr(p, \gamma)^{51}_{25}Mn$
(p, n)	${}^{A}_{Z}X(p, n)_{Z-1}{}^{A}Y$	→**	↑ 1	${}^{34}_{16}S(p, n)^{34}_{17}Cl$; ${}^{70}_{30}Zn(p, n)^{70}_{31}Ga$
(d, α)	${}^{A}_{Z}X(d, \alpha)^{A-2}_{Z-1}Y$	↓ 2	↓ 1	${}^{26}_{12}Mg(d, \alpha)^{24}_{11}Na$; ${}^{32}_{16}S(d, \alpha)^{30}_{15}P$
(d, n)	${}^{A}_{Z}X(d, n)^{A+1}_{Z+1}Y$	↑ 1	↑ 1	${}^{56}_{26}Fe(d, n)^{57}_{27}Co$; ${}^{53}_{24}Cr\,(d, n)^{54}_{25}Mn$
(d, p)	${}^{A}_{Z}X(d, p)^{A+1}_{Z}Y$	↑ 1	→ *	${}^{23}_{11}Na(d, p)^{24}_{11}Na$; ${}^{30}_{14}Si(d, p)^{31}_{14}Si$
(α, n)	${}^{A}_{Z}X(\alpha, n)^{A+3}_{Z+2}Y$	↑ 3	↑ 2	${}^{54}_{26}Fe(\alpha, n)^{57}_{28}Ni$; ${}^{209}_{83}Bi(\alpha, n)^{212}_{85}At$
$(\alpha, 2n)$	${}^{A}_{Z}X(\alpha,2n)^{A+2}_{Z+2}Y$	↑ 2	↑ 2	${}^{209}_{83}Bi(\alpha, 2n)^{211}_{85}At$
(α, p)	${}^{A}_{Z}X(\alpha, p)^{A+3}_{Z+1}Y$	↑ 3	↑ 1	${}^{14}_{7}N(\alpha, p)^{17}_{8}O$; ${}^{53}_{24}Cr(\alpha, p)^{56}_{25}Mn$
(α, d)	${}^{A}_{Z}X(\alpha, d)^{A+2}_{Z+1}Y$	↑ 2	↑ 1	${}^{32}_{16}S(\alpha, d)^{34}_{17}Cl$

* Isotoopne protsess.
** Isobaarne protsess.

Tihti kasutatakse tuumareaktsioonide tähistamiseks lühendatud kirjutusviisi. Selleks kirjutatakse üksteise järele lähtetuum, sulg, toimiv osake[1], väljasaadetav (sekundaarne) osake, sulg, tekkiv tuum. Lühendatud kirjutusviisi puhul tähistatakse: p — prooton, n — neutron, d — deutron, α — α-osake, β^- (või e^-) — elektron, β^+ (või e^+) — positron, γ — γ-footon. Alumisi indekseid tavaliselt ei näidata, sest neid on kerge kindlaks teha Mendelejevi tabeli abil (nimetatud indeksid on kõigil antud elemendi isotoopidel ühesugused ja võrduvad elemendi järjenumbriga Mendelejevi tabelis).

Näiteid.

Täielik kirjutusviis	Lühendatud kirjutusviis
$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{27}_{12}\mathrm{Mg} + 2\,{}^{1}_{1}\mathrm{H}$	$^{27}\mathrm{Al}(d, 2p)\,^{27}\mathrm{Mg}$
$^{57}_{26}\mathrm{Fe} + \gamma \rightarrow {}^{56}_{25}\mathrm{Mn} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$	$^{57}\mathrm{Fe}(\gamma, p)^{56}\mathrm{Mn}$
$^{32}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\mathrm{S} + \beta^-$	$^{32}\mathrm{P}(-, \beta)^{32}\mathrm{S}$

Tabelis 1 on toodud tuumareaktsioonide põhilisi tüüpe, tabelis 2 näiteid fototuumareaktsioonide kohta. Siinjuures märgime, et fototuumareaktsiooni esilekutsumiseks tuleb footonile anda energia, mille minimaalseks väärtuseks on 2,2 MeV (see vastab prootoni ja neutroni sideme energiale deutronis).

Tabel 2

FOTOTUUMAREAKTSIOONIDE TÄHTSAMAID TÜÜPE

Fototuuma-reaktsiooni tüüp	Reaktsiooni skeem	Näiteid
(γ, n)	$^{A}_{Z}\mathrm{X}(\gamma, n)\,^{A-1}_{Z}\mathrm{Y}$	$^{12}_{6}\mathrm{C}(\gamma, n)\,^{11}_{6}\mathrm{C}$; $^{16}_{8}\mathrm{O}(\gamma, n)\,^{15}_{8}\mathrm{O}$
(γ, p)	$^{A}_{Z}\mathrm{X}(\gamma, p)\,^{A-1}_{Z-1}\mathrm{Y}$	$^{57}_{26}\mathrm{Fe}(\gamma, p)\,^{56}_{25}\mathrm{Mn}$; $^{62}_{28}\mathrm{Ni}(\gamma, p)\,^{61}_{27}\mathrm{Co}$
$(\gamma, 2n)$	$^{A}_{Z}\mathrm{X}(\gamma, 2n)\,^{A-2}_{Z}\mathrm{Y}$	$^{63}_{29}\mathrm{Cu}(\gamma, 2n)\,^{61}_{29}\mathrm{Cu}$; $^{64}_{30}\mathrm{Zn}(\gamma, 2n)\,^{62}_{30}\mathrm{Zn}$
$(\gamma, 2p)$	$^{A}_{Z}\mathrm{X}(\gamma, 2p)\,^{A-2}_{Z-2}\mathrm{Y}$	$^{27}_{13}\mathrm{Al}(\gamma, 2p)\,^{25}_{11}\mathrm{Na}$; $^{103}_{45}\mathrm{Rh}(\gamma, 2p)\,^{101}_{43}\mathrm{Tc}$
(γ, pn)	$^{A}_{Z}\mathrm{X}(\gamma, pn)\,^{A-2}_{Z-1}\mathrm{Y}$	$^{54}_{26}\mathrm{Fe}(\gamma, pn)\,^{52}_{25}\mathrm{Mn}$; $^{66}_{30}\mathrm{Zn}(\gamma, pn)\,^{64}_{29}\mathrm{Cu}$
(γ, α)	$^{A}_{Z}\mathrm{X}(\gamma, \alpha)\,^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y}$	$^{81}_{35}\mathrm{Br}(\gamma, \alpha)\,^{77}_{33}\mathrm{As}$

[1] Spontaanse radioaktiivse lagunemise protsessi puhul asendatakse toimiva (ründava) osakese sümbol kriipsuga.

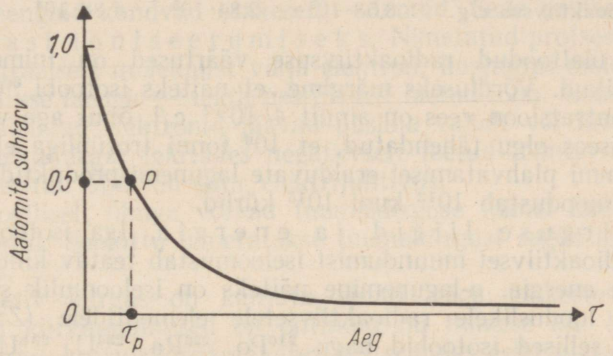
§ 8. RADIOAKTIIVSETE ISOTOOPIDE OMADUSI. Radioaktiivsete isotoopide tähtsamatest omadustest vaatleme siin 1) antud isotoobi püsivust, 2) radioaktiivse lagunemise protsessi intensiivsust, 3) kiirguse liike ja energiat.

1. Isotoobi püsivust väljendatakse harilikult poolestusaja abil.

Poolestusajaks (τ_p) nimetatakse ajavahemikku, mille jooksul laguneb pool antud elemendi kogusest.

Joonisel 1 on toodud tüüpiline kõver, mis näitab aatomite arvu ajalist muutumist elemendi radioaktiivsel lagunemisel.

Poolestusaeg iseloomustab ebapüsiva isotoobi radioaktiivse lagunemise kiirust ja on antud isotoobi jaoks kindel suurus.



Joon. 1. Radioaktiivse isotoobi lagunemine:
kõver näitab aatomite suhtarvu ajalist muutumist; P — poolestusajale vastav kõvera punkt; τ_p — poolestusaeg.

Tänapäeval tuntud radioaktiivsete elementide poolestusajad (τ_p) erinevad üksteisest väga suurel määral. Nii näiteks ulatuvad teadaolevate α-radioaktiivsete isotoopide τ_p väärtused 10^{-7} sekundist 10^{12} aastani. Aatomituumade spontaanse lõhustumise korral ulatuvad τ_p väärtused mõnest tunnist (Fm, Md) kuni 10^{20} aastani (^{232}Th). Enamikul β-radioaktiivsetel tuumadel on väikesed poolestusajad — sekundi murdosast (näiteks ^{12}B puhul $\tau_p = 0{,}0185$ sekundit) mõne aastani (^{3}T puhul $\tau_p = 12$ aastat). Erandi moodustavad ainult kümmekond β-radioaktiivset isotoopi. Näiteks ^{10}Be puhul $\tau_p = 2{,}5 \cdot 10^6$ aastat ja ^{40}K puhul $\tau_p = 1{,}32 \cdot 10^9$ aastat.

Elemendi poolestusaja väärtus oleneb peamiselt tema aatomi tuuma ehitusest. Suhte Z^2/A suurenemisel väheneb ta kiiresti. Näiteks ^{238}U puhul $Z^2/A = 35{,}5$ ja $\tau_p = 4{,}5 \cdot 10^9$ aastat, ^{246}Cf puhul aga $Z^2/A = 39$ ja $\tau_p = 35{,}7$ tundi.

2. Radioaktiivse lagunemise protsessi intensiivsust saab väljendada ajaühiku jooksul lagunevate aatomituumade hulgaga. Radioaktiivse lagunemise protsessi intensiivsuse põhi-

liseks mõõtühikuks on k ü r i i (mõõtühik kannab radiokeemia rajaja Marie Sklodowska-Curie nime).

Kürii (lühendatult c) on selline kiirgusallika aktiivsus, millele vastab $3{,}7 \cdot 10^{10}$ (37 miljardit) lagunevat aatomituuma sekundis. Teiste sõnadega: 1 kürii on selline hulk radioaktiivset ainet, milles 1 sekundi jooksul laguneb 37 miljardit aatomituuma. Kasutatakse ka tuhat korda väiksemat ühikut — milliküriid (1 mc$=10^{-3}$ c), miljon korda väiksemat ühikut — mikroküriid (1 μc$=10^{-6}$ c) ja mõnikord veelgi väiksemat ühikut — pikoküriid (1 pc$=10^{-12}$ c).

Isotoobi teatava kaalulise koguse (1 g, 1 mg) radioaktiivsust nimetatakse eriradioaktiivsuseks. Toome näitena mõnede β-radioaktiivsete isotoopide eriradioaktiivsused.

Radioaktiivne isotoop	^{24}Na	^{32}P	^{59}Fe	^{60}Co
Eriradioaktiivsus c/g	$8{,}58 \cdot 10^7$	$2{,}84 \cdot 10^5$	$4{,}88 \cdot 10^4$	$1{,}13 \cdot 10^3$

Kõik ülaltoodud radioaktiivsuse väärtused on inimorganismile väga ohtlikud. Võrdluseks märgime, et näiteks isotoobi ^{60}Co lubatud piirkontsentratsioon vees on ainult $4 \cdot 10^{-7}$ c/l, õhus aga veelgi väiksem. Muuseas olgu tähendatud, et 10^6 tonni trotüüliga ekvivalentse aatomipommi plahvatamisel eralduvate lagunemisproduktide üldradioaktiivsus moodustab 10^{12} kuni 10^{15} küriid.

3. K i i r g u s e l i i g i d j a e n e r g i a. Iga isotoobi aatomituuma radioaktiivset muundumist iseloomustab teatav kindel kiirguse koostis ja energia. α-lagunemine näiteks on iseloomulik suure järjenumbriga looduslikele radioaktiivsetele elementidele ($Z > 60$). Siia kuuluvad sellised isotoobid nagu ^{210}Po, ^{226}Ra, ^{234}U, ^{238}U, ^{239}Pu jt. Üldse tuntakse ligikaudu 25 looduslikku ja rohkem kui 100 kunstlikku radioaktiivset isotoopi, mille aatomite tuumad lagunemisel saadavad välja α-osakesi. Tugev neutronite kiirgus esineb reaktsioonis $^{19}F(\alpha,n)^{22}Na$.

Kunstlikele radioaktiivsetele elementidele, eriti aga väikese järjenumbriga isotoopidele on tüüpilisem β^--lagunemine. Nende hulka kuuluvad näiteks ^{3}T, ^{14}C, ^{29}Al, ^{31}Si, ^{32}P, ^{35}S, ^{41}Ar, ^{59}Fe jt. Selliste isotoopide arv ulatub sadadesse. Neutronodefitsiitsete tuumadega isotoope (^{11}C, ^{15}O, ^{22}Na, ^{45}Ti, ^{52}Fe jt.) iseloomustab β^+-lagunemine. Aatomituumade spontaansel lagunemisel eraldub ka laenguta osakesi (peamiselt neutroneid).

Aatomituumade radioaktiivse lagunemisega kaasneb tavaliselt mitmesuguse energiaga γ-kiirgus (γ-footonite eraldumine).[1] γ-kiiri saadavad välja sellised tuumad, nagu ^{3}T, ^{14}C, ^{24}Na, ^{28}Al, ^{40}K, ^{42}K, ^{41}Ar, ^{47}Ca, ^{60}Co, ^{137}Cs jt.

α- või β-lagunemisel eralduva osakese energia ulatub mõnekümnest

[1] Mõnikord juhtub, et lagunevast tuumast kiirguvad γ-footonid ei ole suutelised aatomist lahkuma, vaid «takerduvad» elektronkattes. Sel juhul kandub γ-kvandi energia üle ühele elektronidest (γ-kiirte aatomisisene konversioon). γ-kvandi energia omandanud elektron läheb üle ergastatud olekusse ja võib aatomist eemalduda (konversioonilised elektronid).

kiloelektronvoldist mõne megaelektronvoldini. Näiteks ^{210}Po tuuma lagunemisel eralduva α-osakese energia $E_\alpha = 5{,}3$ MeV. Kui eralduvate osakeste hulk võrduks Avogadro arvuga (see vastaks ühe grammaatomi polooniumi täielikule lagunemisele), siis saaksime tohutu energiahulga — ligikaudu sada miljonit kilokalorit. Võrdluseks märgime, et tavaline keemiline reaktsioon annab ühe grammaatomi kohta ainult 20...200 kcal energiat. Teine näide: looduslik radioaktiivne kaaliumi isotoop ^{40}K saadab välja β^-- ja γ-kiiri, mille energia on vastavalt 1,32 MeV ja 1,46 MeV. Tuumade spontaanse lõhustumise puhul eraldub energiat tunduvalt rohkem — umbes 160 MeV, kusjuures see on peamiselt kildude kineetiline energia.

Tuumakiirguse toimel kaotavad õhu koostisse kuuluvate gaaside molekulid oma elektrilise neutraalsuse: tekivad positiivseid ja negatiivseid laenguid kandvad osakesed — ioonid. Seda protsessi nimetatakse *gaasi ioniseerumiseks*. Nimetatud protsessis lüüakse gaasi neutraalsest molekulist välja elektron, kusjuures molekul omandab positiivse laengu — tekib positiivselt laetud ioon. Gaasi molekulidest väljalöödud elektronid jäävad püsima vabalt või liituvad teiste gaasi molekulidega, tekitades negatiivselt laetud ioone.

Ioniseeritud õhul on suur elektrijuhtivus.

Analoogiliselt õhuga võivad tuumakiirguse toimel ioniseeruda ka teised gaasid. Seetõttu nimetatakse tuumakiirgust sageli ioniseerivaks kiirguseks.

Ioniseeriv kiirgus on kahjutu ainult väga väikestes annustes. Suuremad kiirguseannused on ohtlikud nii inimese kui ka loomade elule. Kiirgus kutsub kiiritatavates süsteemides esile ulatuslikke keemilisi muundumisi.

§ 9. RADIOAKTIIVSETE ISOTOOPIDE JA NENDE KIIRGUSE PRAKTILINE KASUTAMINE. Aatomitööstus valmistab tänapäeval isotoope laias sortimendis. Radioaktiivseid isotoope on võimalik saada enamikust perioodilisuse süsteemi elementidest. Seetõttu leiavad nad järjest suuremat praktilist rakendamist teaduse ja tehnika mitmesugustes harudes (rakenduslik radiokeemia). Nimetame siin radioaktiivsete isotoopide ja nende kiirguse üksikuid tähtsamaid kasutusalasid.

1. *Isotoopsete indikaatorite meetod*. Radiokeemia meetodid võimaldavad määrata radioaktiivseid isotoope isegi nende väga väikese sisalduse puhul uuritavates objektides. Nii näiteks saab isotoopi ^{14}C atmosfääris kindlaks teha juba 10^{-12} g suuruses koguses. Selline tundlikkus ületab miljoneid kordi kõigi teiste uurimismeetodite tundlikkuse. Isotoopsete indikaatorite meetodi tundlikkuse piir on veelgi suurem, ulatudes 10^{-17} grammini.

See loob suurepäraseid võimalusi radioaktiivsete isotoopide kasutamiseks mitmesuguste protsesside uurimisel keemias, bioloogias, põllumajanduses jne. Radioisotoop on siin protsessi kulgemise näitajaks (indikaatoriks). Selles seisabki isotoopsete indikaatorite meetodi olemus.

Radioaktiivse elemendi olemasolu uuritavas objektis saab kergesti kindlaks teha tema kiirguse järgi. On ju nimelt radioaktiivsus ise selleks kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks teguriks, mis võimaldab antud elemendi aatomite hulgast ära tunda ebapüsivaid ehk nn. märgitud aatomeid. Seetõttu nimetatakse isotoopsete indikaatorite meetodit ka märgitud aatomite meetodiks.

Praktiliselt määratakse kiirguse intensiivsust spetsiaalsete aparaatide (kiirguseloendurite) abil või fotograafilisel viisil (radioautograafia meetod). Viimasel juhul fikseeritakse radioaktiivne kiirgus fotoplaadi valgustundliku kihi abil.

Isotoopsete indikaatoritena kasutatakse radioisotoope, mille poolestusaeg τ_p ulatub mõnest tunnist mõne aastani. Radioaktiivne preparaat tuleb seejuures eelnevalt üle viia katsetingimustele vastavaks keemiliseks ühendiks.

Paljudest praktikas kasutatavatest radioaktiivsetest isotoopidest märgime ainult järgmisi: ^{14}C, ^{24}Na, ^{32}P, ^{35}S, ^{42}K, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{131}I, ^{210}Po.

Kuigi märgitud aatomite meetod võeti teaduses kasutusele alles suhteliselt hiljuti, on ta end juba täielikult õigustanud ja tema abil on sooritatud rida põhjapaneva tähtsusega uurimistöid. Seda meetodit kasutatakse laialdaselt tehnoloogiliste protsesside uurimiseks toiduainete tööstuses.

2. Kiirguse kasutamine. Teadusliku uurimistöö ja tehnoloogilise kontrolli teostamise kõrval on radioaktiivsete isotoopide tundmaõppimisel suur tähtsus ka nende kiirguse praktilise kasutamise seisukohast. Toome mõned näited.

Radioaktiivsete isotoopide (näiteks ^{60}Co) γ-kiirgust kasutatakse laialdaselt sisemiste varjatud defektide avastamiseks metallist valutoodetes, samuti praagi põhjuste väljaselgitamiseks (γ-defektoskoopia).

On konstrueeritud rida aparaate, mille töötamine põhineb mitmesuguste kiirguste kasutamisel. Siia kuuluvad tihedusemõõturid (voolava vedeliku tiheduse kontaktivaba määramine), nivoomõõturid, suure tundlikkusega ionisatsioonimanomeetrid jne. On välja töötatud meetodid mitmesuguste voolavate materjalide kaalu ja niiskuse, valtsmetalli paksuse, gaasi- ja vedelikumahutite ning -torustike hermeetilisuse ja sorteeritava söe tuhasisalduse pidevaks määramiseks. Radioaktiivset kontrolli kasutatakse edukalt mitmesuguste materjalide (värvainete, tsemendi, bensiinide, määrdeõlide, sulamite, plastmassikompositsioonide jne.) segunemise ühtluse määramiseks, samuti toodangu puhtuse kontrollimiseks keemiatööstuses, naftatöötlemistööstuses ja teistes tööstusharudes. Tuleks veel märkida, et γ-kiiri rakendatakse kasulike kaeviste uurimisel, eriti naftatööstuses (γ-karotaaž).

Tänapäeval uuritakse ja kasutatakse laialdaselt kiirguse keemilist toimet ainesse (kiirguskeemia).

Kiirguse bakteritsiidset toimet kasutatakse toiduainete, eriti konservide, samuti ka joogivee desinfitseerimiseks tavalisel temperatuuril.

Perspektiivne on ka tuumakiirguse energia vahetult elektrienergiaks või elektrokeemiliseks energiaks muundamise probleem. Selleks

kasutatakse radioisotoope, mis annavad tugeva γ-kiirgusevaba elektronide voo. Selliste β^--aktiivsete isotoopide hulka kuuluvad ^{90}Sr, ^{147}Pr jt. Nimetatud põhimõttel töötav aatomielektripatarei annab voolu ilma laadimata pikema aja jooksul. Selle probleemi lahendamisel tööstuslikus ulatuses oleks suur rahvamajanduslik tähtsus.

§ 10. AATOMITE ELEKTRONKATETE EHITUS. Elektroneutraalses aatomis on võrdsel hulgal prootoneid ja elektrone. Nende hulk vastab elemendi järjenumbrile Mendelejevi tabelis.

Aatomituuma elektromagnetiline väli on just nagu kihilise ehitusega. Tuuma ümber paiknevad üksteisest ruumiliselt lahutatud energianivood, mida nimetatakse ka kvandinivoodeks. Neid nivoosid tähistatakse tuuma poolt lugedes tähtedega *K*, *L*, *M*, *N* jne. või numbritega *1*, *2*, *3*, *4* jne. Kõik aatomi elektronkatet moodustavad elektronid paiknevad nendel nivoodel. Siinjuures tuleb arvestada järgmisi asjaolusid.

1. Elektronikihtide arv aatomi elektronkattes (aatomisiseste kvandinivoode arv) võrdub elemendi perioodinumbriga Mendelejevi tabelis.

2. Elektronide maksimaalne arv teataval energianivool leitakse avaldise $2n^2$ abil, kus n on perioodi (nivoo) number. Nii paikneb nivool *K* ($n=1$) maksimaalselt 2 elektroni, nivool *L* ($n=2$) — 8, nivool *M* ($n=3$) — 18, nivool *N* ($n=4$) — 32 elektroni. Üle 32 elektroni pole üheski elektronikihis.

Jaotades elementide aatomid elektronikihtide arvu järgi ühe- ja mitmekihilisteks, näeme, et esimeste hulka kuuluvad ainult kahe elemendi — vesiniku ja heeliumi aatomid. Kõigi ülejäänud elementide aatomid on mitmekihilised. On iseloomulik, et ühekihilistel aatomitel ei sisalda väliskiht üle 2 elektroni ja mitmekihilistel aatomitel üle 8 elektroni. Mitmekihiliste aatomite eelviimases kihis pole seejuures kunagi üle 18 elektroni (tavaliselt 8...18 elektroni).[1]

Ühte ja samasse kvandinivoosse kuuluvatel elektronidel on ühesugune energiavaru (energiatase). Selline olukord valitseb aga aatomis ainult välismõjude puudumise korral. Vastupidisel juhul (näiteks välise elektrivälja olemasolu korral) on antud nivoo elektronide ja tuuma vaheliste sidemete energiad erinevad.

Nimetatud tunnuse järgi jaotatakse antud kvandinivoo elektronid alarühmadeks (alanivoodeks), mida tähistatakse tähtedega *s*, *p*, *d*, *f* jt. ning millest igaüks sisaldab lõplikult täitunult (küllastunult) paarisarvu elektrone: 2, 6, 10 või 14.

Seega saab mistahes elemendi aatomit moodustavaid elektrone rühmitada vastavalt nende kuuluvusele ühte või teise kvandinivoosse ja alanivoosse. Selleks kasutatakse valemeid, mille kohta toome leheküljel 26 näiteid.

---

[1] Erandiks on siin V perioodi element pallaadium, mille aatom sisaldab ainult 4 elektronikihti, kusjuures väliskihis on 18 elektroni.

Kiht	K	L	M			N			
n	1	2	3			4			
Alarühm	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	
1 H	1								
2 He	2								
3 Li	2	1							
4 Be	2	2							
5 B	2	2	1						
6 C	2	2	2						
7 N	2	2	3						
8 O	2	2	4						
9 F	2	2	5						
10 Ne	2	2	6						
11 Na	2	2	6	1					
12 Mg	2	2	6	2					
13 Al	2	2	6	2	1				
14 Si	2	2	6	2	2				
15 P	2	2	6	2	3				
16 S	2	2	6	2	4				
17 Cl	2	2	6	2	5				
18 Ar	2	2	6	2	6				
19 K	2	2	6	2	6		1		
20 Ca	2	2	6	2	6		2		
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2		
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2		
23 V	2	2	6	2	6	3	2		
24 Cr	2	2	6	2	6	4	2		
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2		
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2		
27 Co	2	2	6	2	6	7	2		
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2		
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1		
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2		
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1	
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2	
33 As	2	2	6	2	6	10	2	3	
34 Se	2	2	6	2	6	10	2	4	
35 Br	2	2	6	2	6	10	2	5	
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6	

Kiht	K	L	M	N			
n	1	2	3	4			
Alarühm				4s	4p	4d	4f
37 Rb	2	8	18	2	6		
38 Sr	2	8	18	2	6		
39 Y	2	8	18	2	6	1	
40 Zr	2	8	18	2	6	2	
41 Nb	2	8	18	2	6	4	
42 Mo	2	8	18	2	6	5	
43 Tc	2	8	18	2	6	5	
44 Ru	2	8	18	2	6	7	
45 Rh	2	8	18	2	6	8	
46 Pd	2	8	18	2	6	10	
47 Ag	2	8	18	2	6	10	
48 Cd	2	8	18	2	6	10	
49 In	2	8	18	2	6	10	
50 Sn	2	8	18	2	6	10	
51 Sb	2	8	18	2	6	10	
52 Te	2	8	18	2	6	10	
53 I	2	8	18	2	6	10	
54 Xe	2	8	18	2	6	10	
55 Cs	2	8	18	2	6	10	
56 Ba	2	8	18	2	6	10	
57 La	2	8	18	2	6	10	
58 Ce	2	8	18	2	6	10	2
59 Pr	2	8	18	2	6	10	3
60 Nd	2	8	18	2	6	10	4
61 Pm	2	8	18	2	6	10	5
62 Sm	2	8	18	2	6	10	6
63 Eu	2	8	18	2	6	10	7
64 Gd	2	8	18	2	6	10	7
65 Tb	2	8	18	2	6	10	9
66 Dy	2	8	18	2	6	10	10
67 Ho	2	8	18	2	6	10	11
68 Er	2	8	18	2	6	10	12
69 Tu	2	8	18	2	6	10	13
70 Yb	2	8	18	2	6	10	14
71 Lu	2	8	18	2	6	10	14

JAOTUS AATOMITES

O	*P*	Kiht	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
5	6	*n*	1	2	3	4	5	6	7
5*s* 5*p* 5*d*	6*s*	Alarühm					5*s* 5*p* 5*d* 5*f*	6*s* 6*p* 6*d*	7*s*
1		72 Hf	2	8	18	32	2 6 2	2	
2		73 Ta	2	8	18	32	2 6 3	2	
2		74 W	2	8	18	32	2 6 4	2	
2		75 Re	2	8	18	32	2 6 5	2	
1		76 Os	2	8	18	32	2 6 6	2	
1		77 Ir	2	8	18	32	2 6 7	2	
2		78 Pt	2	8	18	32	2 6 9	1	
1		79 Au	2	8	18	32	2 6 10	1	
1		80 Hg	2	8	18	32	2 6 10	2	
0		81 Tl	2	8	18	32	2 6 10	2 1	
1		82 Pb	2	8	18	32	2 6 10	2 2	
2		83 Bi	2	8	18	32	2 6 10	2 3	
2 1		84 Po	2	8	18	32	2 6 10	2 4	
2 2		85 At	2	8	18	32	2 6 10	2 5	
2 3		86 Rn	2	8	18	32	2 6 10	2 6	
2 4									
2 5									
2 6									
		87 Fr	2	8	18	32	2 6 10	2 6	1
		88 Ra	2	8	18	32	2 6 10	2 6	2
		89 Ac	2	8	18	32	2 6 10	2 6 1	2
2 6	1	90 Th	2	8	18	32	2 6 10	2 6 2	2
2 6	2	91 Pa	2	8	18	32	2 6 10 2	2 6 1	2
2 6 1	2	92 U	2	8	18	32	2 6 10 3	2 6 1	2
2 6	2	93 Np	2	8	18	32	2 6 10 5	2 6	2
2 6	2	94 Pu	2	8	18	32	2 6 10 6	2 6	2
2 6	2	95 Am	2	8	18	32	2 6 10 7	2 6	2
2 6	2	96 Cm	2	8	18	32	2 6 10 7	2 6 1	2
2 6	2	97 Bk	2	8	18	32	2 6 10 9	2 6	2
2 6	2	98 Cf	2	8	18	32	2 6 10 10	2 6	2
2 6 1	2	99 Es	2	8	18	32	2 6 10 11	2 6	2
2 6	2	100 Fm	2	8	18	32	2 6 10 12	2 6	2
2 6	2	101 Md	2	8	18	32	2 6 10 13	2 6	2
2 6	2								
2 6	2								
2 6	2								
2 6	2								
2 6 1	2								

H: $1s^1$
N: $1s^2 2s^2 2p^3$
As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Pb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Tähed *s*, *p*, *d*, *f* tähistavad vastavaid alarühmi, nende ees on toodud kvandinivoo number ja astendajana elektronide arv antud alarühmas. Andmed selliste valemite koostamiseks on toodud tabelis 3.

§ 11. AATOMISKELETT JA VALENTSELEKTRONID. Elektronide ja aatomituuma vahelise sideme tugevus võib olla mitmesugune. Sideme tugevus oleneb kõigepealt sellest, missugusel määral on vastav elektronikiht elektronidega täidetud, s. o. tegeliku ja maksimaalselt võimaliku elektronide arvu suhtest. Mida väiksem on see suhe, seda nõrgem on üldiselt side antud elektronikihi elektronide ja aatomituuma vahel. Kui aga elektronikiht on elektronidega täidetud maksimaalselt, siis hoiab tuum neid kinni küllalt tugevasti.

Elektroni eemaldumisel aatomist kaotab viimane oma elektroneutraalsuse ja tekib ioon. Ühe elektroni eemaldumisel tekib ioon laenguga +1, kahe elektroni eemaldumisel ioon laenguga +2 jne. Üldjuhul

$$\underset{\text{aatom}}{A} - ne^- = \underset{\text{ioon}}{A^{+n}},$$

kus A — elektroneutraalne aatom;
n — eemalduvate elektronide arv;
$+n$ — vastava iooni positiivne laeng.

Tänapäeval tuntud elementide hulgas pole selliseid, mille aatomid harilikes tingimustes ise oma elektrone välja saadaksid.[1] Tavaliselt on elektroni eemaldamiseks aatomist vaja kulutada tööd. Seda tööd (energiat) nimetatakse ionisatsioonienergiaks. Teda mõõdetakse elektronvoltides 1 aatomi kohta või kilokalorites[2] 1 grammaatomi, s. o. Avogadro arvuga võrduva aatomite hulga kohta (Avogadro arv $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$).

Selleks, et energeetilist efekti, mis on antud elektronvoltides ühe osakese (või ühe sideme) kohta, ümber arvutada kilokaloriteks $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ osakese (või sideme) kohta, tuleb elektronvoltide hulk korrutada arvuga 23,068.

Selleks, et energeetilist efekti, mis on antud kilokalorites $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ osakese või sideme kohta, ümber arvutada elektronvoltideks ühe osakese või sideme kohta, tuleb kilokalorite hulk korrutada arvuga $4{,}335 \cdot 10^{-2}$.

Vesiniku ionisatsioonienergia näiteks on 13,6 eV/aatom ehk 312 kcal/g-aatom.

---

[1] Siin on mõeldud püsivate (mitteradioaktiivsete) isotoopide aatomeid mitte eriti kõrgetel temperatuuridel (metalli aatomid saadavad kuumutamisel välja elektrone; seda nähtust nimetatakse elektronide termoemissiooniks).

[2] Vastavalt SI süsteemile 1 kcal=4184 J≈4,2 kJ.

Tabel 4

MÕNEDE ELEMENTIDE AATOMITE IONISATSIOONIENERGIA VÄÄRTUSED ELEKTRONVOLTIDES

Element	Eemaldatav elektron							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
H	13,6							
Li	5,37	**75,3**	121,9					
C	11,24	24,28	47,55	64,1	**390,1**	487,4		
N	14,51	29,41	47,36	77,0	97,3	**549**	663	
O	13,6	34,75	54,8	77,5	113,3	137,4	**735**	867
Na	5,09	**46,65**	71,3	99,0	139,1	173,9	210,5	263,6
Al	5,94	18,85	28,35	**119,6**	154,9	192,7	245,1	289,2
P	11,0	19,75	30,08	51,1	64,6	**222,8**	268,3	315,7
Cl	13,01	23,85	39,67	53,5	68,0	96,5	113,8	**356,2**
K	4,32	**31,45**	46,00	61,7	83,3	101,4	119,7	155,0
Ca	6,15	11,87	**51,1**	68,1	86,1	110,5	130,6	150,7

Tabelis 4 on toodud andmed ionisatsioonienergia hulkade kohta, mida tuleb kulutada esimese, seejärel teise, kolmanda, neljanda jne. valentselektroni eemaldamiseks elektroneutraalsest aatomist. Hüppe koht ionisatsioonienergia väärtuses on iga elemendi puhul märgitud jämedama kirjaga.

Tabeli andmed näitavad kujukalt, kuivõrd tugevasti hoiab aatom kinni neid elektrone, mis asetsevad lõplikult täitunud elektronikihtides.

Eespool toodud materjali illustreerimiseks vaatleme lähemalt element süsinikku, mille aatom sisaldab 6 elektroni. Neist 2 täidavad täielikult *K*-kihi, ülejäänud 4 aga kuuluvad lõplikult täitumata *L*-kihi koostisse (*L*-kihile vastava kvandinivoo lõplikuks täitmiseks on vaja 8 elektroni).

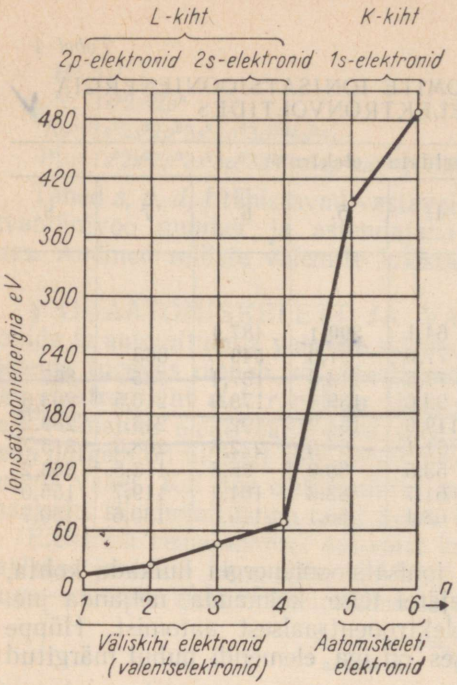
Joonisel 2 on graafiliselt kujutatud andmed süsiniku aatomi ionisatsioonienergia kohta.

Jooniselt selgub, et esimesed neli elektroni, mis kuuluvad lõplikult täitumata *L*-kihti, eemalduvad elektroneutraalsest aatomist suhteliselt kergesti. Viies ja kuues elektron moodustavad süsiniku aatomis püsiva heeliumi dubleti[1] (kvandinivoo *K*). Nende eemaldamine nõuab juba tunduvalt suuremat energiakulu. Siin äratab tähelepanu küllaltki tähtis asjaolu, et üleminekul neljandalt elektronilt viiendale teeb ionisatsioonienergia väärtus joonisel järsu hüppe ülespoole. Analoogilist pilti näeme ka teiste elementide aatomite puhul.

Eespool toodut arvestades saame kõik aatomi koostisse kuuluvad elektronid jaotada kaheks kategooriaks:

1) tuumaga suhteliselt nõrgalt seotud elektronid, mille eemaldamiseks aatomist läheb vaja suhteliselt väikest energiakulu; elektroneutraalses aatomis moodustavad nad n.-ö. liikuva elektronidevaru;

[1] Dubletiks nimetatakse kahest elektronist koosnevat rühmitust.



Joon. 2. Süsiniku aatomi ionisatsioonienergia.

2) aatomi struktuuriga püsivalt ühendatud elektronid, mille eemaldamiseks aatomist tuleb kulutada tunduvalt rohkem energiat, kui on võimalik saada tavalises keemilises protsessis; keemia seisukohast moodustavad need elektronid n.-ö. liikumatu (kinnise) elektronidevaru.[1]

Teise kategooriasse kuuluvad sellised elektronid, mis aatomis täielikult täidavad nende jaoks ettenähtud kvandinivood, moodustades seega püsivaid elektronide rühmitusi. Keemilistest reaktsioonidest need elektronid vahetult osa ei võta. Koos aatomituumaga moodustavad nad tavalise keemia jaoks ligipääsmatu *aatomiskeleti*.

Molekulisisestes aatomitevahelistes suhetes kuulub peamine osa tuumaga nõrgemini seotud elektronidele. Just need elektronid põhjustavadki aatomitevaheliste keemiliste sidemete (valentssidemete) tekkimise liht- ja liitainete molekulide moodustumisel, mille tõttu neid nimetatakse *valentselektronideks*.

Valentselektronide arv aatomis võrdub tavaliselt elemendi rühmanumbriga Mendelejevi tabelis. Ülejäänud elektronid moodustavad aatomiskeleti. Näiteks vismuti (V rühma elemendi) aatom sisaldab 83 elektroni, millest 5 on valentselektronid, 78 aga kuuluvad aatomiskeleti koostisse.

[1] Teatavate elementide puhul on raske nimetatud kahe elektronide kategooria vahele kindlat piiri tõmmata. Selliste elementide hulka kuuluvad näiteks Mendelejevi tabeli VIII rühma elemendid.

§ 12. ELEKTRONIPAAR KEEMILISE SIDEME MOODUSTAJANA LIHT- JA LIITAINETE MOLEKULIDES. Lisaks liikumisele mööda kinnist orbiiti on elektronile iseloomulik veel pöörlemine ümber oma telje (nn. spinn[1]). Et elektronil kui materiaalsel osakesel on olemas teatavad reaalsed mõõtmed, siis sarnaneb tema spinnliikumine ringvooluga. Seetõttu põhjustab ka elektroni pöörlemine (spinn) magnetilise jõuvälja tekkimise.

Teatavates kindlates tingimustes võib kahe elektroni tiirlemine vastavatel orbiitidel ümber tuuma ning pöörlemine ümber oma telje põhjustada nende elektronide magnetväljade liitumise. Sellest tulenebki elektronide kalduvus moodustada omavahel tugevasti seotud elektronipaare.

Keemilise sideme tugevust iseloomustatakse tööga (energiaga), mida tuleb kulutada antud sideme lõhkumiseks. Nimetatud tööd võib mõõta nii elektronvoltides ühe sideme kohta kui ka kilokalorites mooli kohta, s. o. Avogadro arvule vastava sidemete hulga kohta.

Tabel 5

MÕNEDE KEEMILISTE SIDEMETE ENERGIA VÄÄRTUSED

Side	Sideme energia		Side	Sideme energia	
	kcal mooli kohta	eV sideme kohta		kcal mooli kohta	eV sideme kohta
H — H	102,6	4,45	H — I	71,6	3,10
H — F	147,5	6,39	O = O	117,2	5,08
C — C	62,8	2,71	O — H	110	4,77
C — H	85,6	3,71	S = O	92,2	4,00
C = O (CO_2-s)	168	7,28	F — F	64,6	2,80
C — Si	57,6	2,50	Cl — Cl	57,8	2,51
N ≡ N	170,2	7,38	Br — Br	46,1	2,00
N — H (NH_3-s)	83,3	3,61	I — I	36,2	1,57
H — S	82	3,55	Na — Na	17,5	0,76
H — Cl	102,1	4,43	Na — Cl	97,5	4,23
H — Br	87,4	3,79	Na — Br	87,7	3,80
			K — K	11,8	0,51

Tabelis 5 on toodud mõnede keemiliste sidemete energia väärtused. Tavaliselt ei ületa need väärtused 10...12 eV ühe sideme kohta.

§ 13. KEEMILISE SIDEME LIIGID. Vastavalt sellele, kuidas paikneb aatomeid ühendav elektronipaar aatomiskelettide suhtes, tehakse vahet üksikute keemilise sideme liikide vahel.

1. Kovalentne side. Kovalentse sideme puhul paikneb elektronipaar antud molekuli piires, moodustades kogu molekulile

[1] Inglise k. *to spin* — pöörlema.

ühise elektronkatte. Tehakse vahet mittepolaarse ja polaarse kovalentse sideme vahel.

Mittepolaarne side on iseloomulik lihtainete molekulidele (H_2, Cl_2, O_2, N_2 jt.). Sel juhul seob elektronipaar ühesuguse jõuga mõlemat aatomit ja elektronipaari tähis (:) paigutatakse valemis võrdsele kaugusele mõlemast elemendi sümbolist, näiteks H : H, Cl : Cl jne., üldjuhul A : A, B : B jne.

Vastandmärgilised elektrilaengud on mittepolaarsetes molekulides paigutatud sümmeetriliselt — positiivsete ja negatiivsete laengute «elektrilised raskuskeskmed» ühtivad. Molekulides valitseb seega elektriline sümmeetria ja olulise tähtsusega elektrivälju väljaspool molekule ei esine. Seetõttu on molekulidevahelised jõud siin nõrgad ja mittepolaarsetest molekulidest koosnevatele ainetele on iseloomulikud madalad sulamis- ja keemistemperatuurid. Enamik neid aineid on gaasid, mis vees kui polaarses lahustis lahustuvad halvasti.

Molekulisisest mittepolaarset kovalentset sidet iseloomustab suur tugevus.

Üldiselt võib öelda, et mida rohkem on molekulis sideelektrone, seda tugevam on aatomitevaheline side. Selle tõestuseks toome H_2, O_2 ja N_2 molekulide aatomitevaheliste sidemete energiad:

Molekuli valem	H : H	O : : O	N : : : N
Keemilise sideme energia kcal/mool	102,6	117,2	170,2

Polaarne side on iseloomulik erinevate elementide aatomitest koosnevatele molekulidele. Antud juhul on elektronipaar veidi nihutatud mittemetalsema elemendi suunas. Vastavates valemites paigutatakse elektronipaari tähis (:) selle elemendi sümbolile veidi lähemale, näiteks H : Cl, H : Br jne., üldjuhul A : B.

«Elektrilised raskuskeskmed» sellistes molekulides ei ühti ja molekulid on elektriliselt ebasümmeetrilised. Molekuli ühes osas on ülekaalus positiivsed elektrilaengud, teises osas negatiivsed laengud. Seetõttu esineb kaks erinevat poolust. Selliseid molekule nimetatakse polaarseteks. Et polaarsel molekulil on olemas kaks poolust, siis nimetatakse teda ka dipooliks.

Elektrilaengute paigutuse asümmeetriat molekulis iseloomustab dipooli pikkus l, mis näitab positiivsete ja negatiivsete laengute tsentrite vahelist kaugust. Dipooli pikkus ei saa ilmselt ületada molekuli mõõtmeid (10^{-8} cm).

Sideme polaarsuse astet väljendatakse kvantitatiivselt dipoolmomendi ehk elektrilise momendi μ abil. Viimane kujutab endast elektroni laengu e (absoluutsetes elektrostaatilistes laenguühikutes — lühendatult lü) ja dipooli pikkuse l (sentimeetrites) korrutist:

$$\mu = el \text{ lü} \cdot \text{cm}.$$

Näiteks vee molekuli puhul (vt. joon. 4)

$$l = 0{,}384 \cdot 10^{-8} \text{ cm ja } e = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ lü}.$$

Seega

$$\mu_{H_2O} = el = (4{,}8 \cdot 10^{-10}) \cdot (0{,}384 \cdot 10^{-8}) = 1{,}84 \cdot 10^{-18} \text{ lü} \cdot \text{cm}.$$

Dipoolmomentide väljendamiseks kasutatakse ka spetsiaalset ühikut, millele (inglise teadlase Debye' auks) on antud nimetus d e b a i (lühendatult D). 1 D = 10^{-18} lü·cm. Vee dipoolmoment on järelikult 1,84 debaid (μ_{H_2O} = 1,84 D).[1]

Elektrilaengute asümmeetria võib esineda niihästi molekulis tervikuna kui ka selle üksikutes osades. Seetõttu võivad ka aatomite rühmitused omada dipoolmomente.

Molekulide ja aatomirühmade dipoolmomendid leitakse tänapäeval katseandmete põhjal.[2]

Tabelis 6 on toodud mõnede kahe- ja mitmeaatomiliste polaarsete molekulide dipoolmomendid, samuti mõnede polaarsete rühmade elektrilised momendid.

Tabel 6

MÕNEDE POLAARSETE RÜHMADE JA MOLEKULIDE DIPOOLMOMENTIDE VÄÄRTUSED

Kaheaatomilised polaarsed molekulid		Kaheaatomilised polaarsed rühmad		Mitmeaatomilised polaarsed molekulid	
Keemiline valem	Dipool-moment D	Keemiline valem	Dipool-moment D	Keemiline valem	Dipool-moment D
CO	0,12	H — C	0,2	H_2O	1,84
NO	0,13	H — N	1,4	NH_3	1,46
HCl	1,03	H — O	1,5	SO_2	1,60
HBr	0,78	H — S	0,68	CH_3OH	1,69
HI	0,38	C = O	2,5	C_2H_5OH	1,70
		C — Cl	2,05	CH_3COOH	1,73
		C — Br	2,04	$C_6H_5CH_3$	0,37
		C — I	1,8	$CHCl_3$	1,02

Kovalentsel sidemel on järgmised kolm iseärasust.

a) T u u m a d e v a h e l i s t e k a u g u s t e a d i t i i v s u s.[3] Kovalentse sideme A—B puhul on igal aatomil teatav kindel k o v a l e n t n e r a a d i u s. Aatomite A ja B tuumade vahelist kaugust d võib vaadelda kovalentsete raadiuste summana:

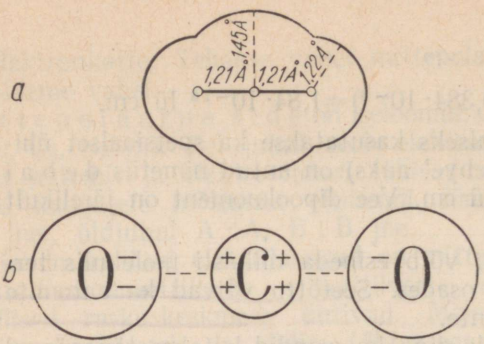
$$d_{A-B} = r'_A + r_B. \qquad (6)$$

b) V e k t o r i a a l s u s. Kovalentne side ja temast tingitud molekuli dipoolmoment on vektoriaalsed suurused. Polaarse molekuli dipoolmomenti vaadeldakse harilikult vektorina, mis on suunatud dipooli

[1] SI süsteemis mõõdetakse dipoolmomenti kulon-meetrites (C·m).

[2] Dipoolmomendid arvutatakse dielektriliste konstantide ja mõnede optiliste suuruste mõõtmise tulemustest.

[3] Ladina k. *additio* — liitmine.



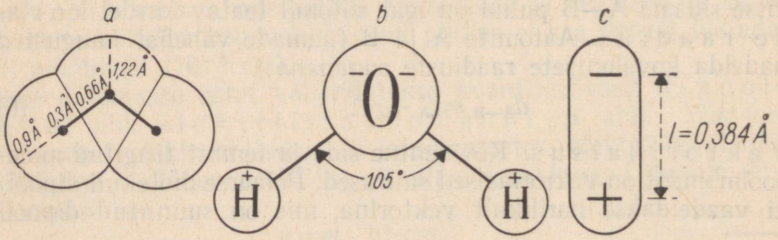
Joon. 3. Mittepolaarne CO_2 molekul (polaarsete sidemete paigutus on sümmeetriline):
a — molekuli mudel; *b* — elektrilaengute sümmeetriline paigutus molekulis.

telge mööda negatiivsete laengute tsentrist positiivsete laengute tsentrisse. Polaarses rühmas H—O näiteks on dipooli vektor suunatud paremalt vasakule.

Kui aine molekulis on kaks või rohkem polaarset sidet, siis leitakse dipoolmoment vektorite liitmise teel. Võrdleme omavahel kahe aine — CO_2 ja H_2O molekule (joon. 3 ja 4). CO_2 molekul on sümmeetrilise ehitusega ja tema summaarne dipoolmoment võrdub nulliga. Vee molekulis aga asetsevad polaarsete sidemete vektorid teineteise suhtes teatava nurga all ja nende summa ei võrdu nulliga. Seepärast on H_2O molekulil oma kindel dipoolmoment, mille väärtuseks on 1,84 D (vt. lk. 31). Analoogiline on olukord ka ammoniaagi molekuli ja teiste mitmeaatomiliste molekulide puhul (vt. tabel 6).

c) P o l a r i s e e r i t a v u s. Kovalentsed sidemed on alati suuremal või väiksemal määral polariseeritavad. Polarisatsiooni all tuleb mõista positiivsete ja negatiivsete elektrilaengute nihkumist aatomites, aatomirühmades ja molekulides väljaspool nimetatud osakesi paikneva elektrivälja toimel. Seejuures suureneb asümmeetria vastandmärgiliste laengute paigutuses, samuti suureneb dipooli pikkus *l* ja järelikult ka dipoolmoment.

Tuntakse m o l e k u l i s i s e s e s t ja m o l e k u l i d e v a h e l i s t p o l a r i s a t s i o o n i. Esimesel juhul tekitavad antud polaarse sideme suhtes välise elektrivälja sama molekuli teised aatomid. Polariseerivat toimet võivad aga kovalentsele sidemele avaldada ka sama



Joon. 4. Polaarne vee molekul (polaarsete sidemete paigutus on ebasümmeetriline):
a — molekuli mudel; *b* — elektrilaengute ebasümmeetriline paigutus molekulis; *c* — molekuli dipool (*l* — dipooli pikkus).

aine teised molekulid või hoopis teiste ainete molekulid. Seda võib sageli täheldada lahuste puhul. Niisugusel juhul on tegemist molekulidevahelise polarisatsiooniga.

Molekulidevahelised jõud võivad kovalentses sidemes põhjustada ka sügavamaid muudatusi, mille lõpptulemuseks on ioonilise sideme tekkimine. Sellistel juhtudel nimetatakse polaarset sidet i o n o g e e n s e k s (kreeka k. *genos* — sünd, teke; ionogeenne — ioone tekitav). Mida polaarsem on seejuures side, seda tugevamini avaldub tema ionogeensus. Vähepolaarsed ja mittepolaarsed sidemed pole ionogeensed, sest nad ei katke teiste molekulide mõjul (näiteks lahusti molekulide toimel).

Aineid, mille molekulid sisaldavad nii polaarseid kui ka mittepolaarseid aatomirühmi, nimetatakse p i n d a k t i i v s e t e k s a i n e t e k s. Nimetus tuleneb sellest, et vees lahustudes vähendavad sellised ained lahusti pindpinevust. Näitena toome siin kahe lihtsaima pindaktiivse aine valemid:

Etanool . . . . . $\underbrace{CH_3}_{A}\underbrace{CH_2OH}_{B}$

Heksaanhape . . . . . $\underbrace{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2}_{A}\underbrace{COOH}_{B}$

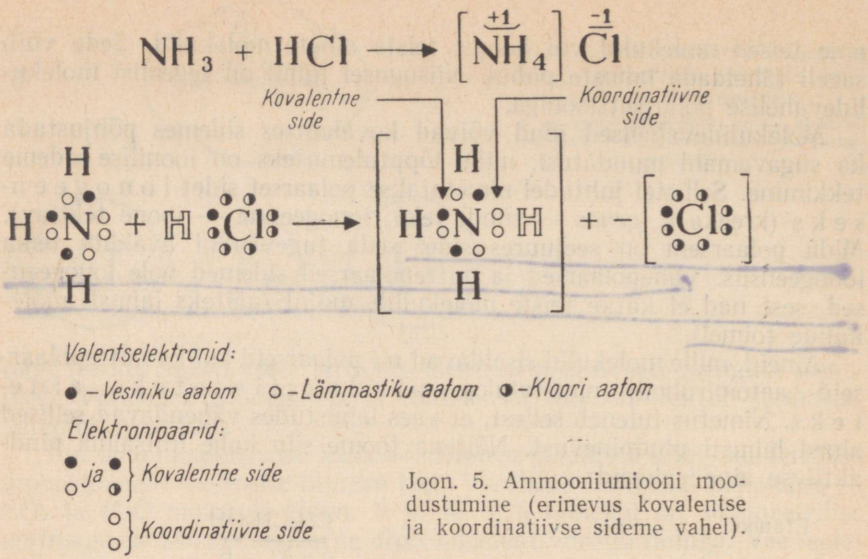
Neis valemeis on A mittepolaarne ahel ja B polaarne radikaal. Pindaktiivsete ainete hulka kuuluvad seebid, valgud ja mitmed teised keeruka ehitusega ained.

2. I o o n i l i n e (h e t e r o p o l a a r n e, e l e k t r o v a l e n t n e) s i d e. See keemilise sideme liik on iseloomulik üksteisest keemilise loomuse poolest järsult erinevatele elementidele. Kõige selgeminväljenduv iooniline side tekib aktiivsete metallide (näiteks leelisi metallide) ja mittemetallide (näiteks halogeenide) vahel. Tüüpilisteks näideteks on siin NaCl, KBr jt. Sellised ained ei koosne molekulidest, vaid vastandmärgiliselt laetud osakestest — ioonidest. Positiivselt laetud ioone nimetatakse katioonideks, negatiivselt laetud ioone anioonideks.

Tahkes olekus moodustavad ioonilised ühendid kristalle, mis koosnevad ruumis korrapäraselt paiknevatest positiivselt ja negatiivselt laetud ioonidest. Näitena võib siin tuua NaCl kristalli, mis on skemaatiliselt kujutatud joonisel 29.

3. K o o r d i n a t i i v n e s i d e. Koordinatiivne side on kovalentse sideme eriliik. Tema olemusega tutvumiseks vaatleme ammooniumiooni tekkimist (joon. 5).

Lämmastiku aatomi väliselektronikihis on viis valentselektroni. NH_3 molekuli tekkimisel kujuneb kolm elektronipaari, mille moodustamiseks lämmastiku aatom loovutab kolm valentselektroni (ülejäänud elektronid tulevad vesiniku aatomitelt). Seega jääb lämmastiku aatomil üle veel kaks elektroni, mille arvel võivad tekkida keemilised sidemed. Sellist ühele ja samale aatomile kuuluvate «ärakasutamata»



Joon. 5. Ammooniumiooni moodustumine (erinevus kovalentse ja koordinatiivse sideme vahel).

elektronide dubletti nimetatakse ühistamata elektronipaariks.

Samal ajal aga leidub aatomeid ja ioone, millel ei piisa elektrone väliskihi täielikuks küllastamiseks. Vesinikioonil näiteks puudub täielikult elektronkate.

NH_3 molekuli ja vesinikiooni lähenemisel teineteisele moodustub nende vahel lämmastiku aatomi ühistamata elektronipaari arvel keemiline side ja tekib positiivselt laetud ammooniumioon:

$$NH_3 + H^+ = [NH_4]^+.$$

Kõigi reaktsioonist osavõtnud aatomite väliselektronikihid on nüüd elektronidega küllastunud ja muutunud püsivateks moodustisteks. Vesiniku aatomite *K*-nivoo koosneb kahest elektronist (kokku on ammooniumioonis neli sellist dubletti), lämmastiku aatomi *L*-kihis aga on kaheksast elektronist koosnev püsiv oktett.

Aatomitevahelist keemilist sidet, mille moodustamiseks üks aatomeist loovutab oma ühistamata elektronipaari, nimetatakse koordinatiivseks sidemeks.

Aatomit või iooni, mis loovutab oma väliskihist ühistamata elektronipaari keemilise sideme moodustamiseks, nimetatakse doonoriks.

Aatomit või iooni, mille väliselektronikiht on lõplikult täitumata ja on seetõttu suuteline doonorilt vastu võtma ühistamata elektronipaari, nimetatakse aktseptoriks.

Eespool toodud näites (ammooniumiooni moodustumine) oli doonoriks lämmastiku aatom, aktseptoriks aga vesinikioon. Sideme moodustamisest osavõtnud valentselektronid liiguvad mööda orbiite, mis

on ühised ammooniumioonile tervikuna. Sellest järeldub, et iooni $[NH_4]^+$ positiivne laeng ei kuulu ühelegi teda moodustavatest aatomitest üksikult võetuna, vaid ioonile kui tervikule.

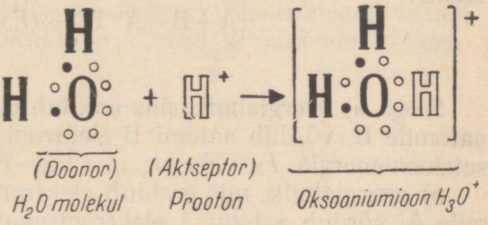
Üldjuhul võib tavalise kovalentse (I) ja koordinatiivse sideme (II) moodustumist kujutada järgmiste skeemide abil:

I $A\cdot + \cdot B = A:B$ — kovalentse sideme moodustumine

II $A: + B = [A:B]$ — doonor, aktseptor, koordinatiivse sideme moodustumine

Need skeemid näitavad, et mõlemad kõnealused keemilise sideme liigid on omavahel sarnased, erinedes teineteisest ainult tekkimisviisilt. Näiteks ammooniumiooni neljast elektronipaarist kolm on moodustunud ühest lämmastiku aatomi ja ühest vesiniku aatomi elektronist, kuna neljandaks paariks on lämmastiku aatomi ühistatud elektronipaar. Olles aga kord juba moodustunud, on kõik need neli elektronipaari võrdväärsed.

Toome veel ühe keemia seisukohast tähtsa näite koordinatiivse sideme kohta. On teada, et hapete vesilahustes pole katioon H^+ (prooton) suuteline iseseisvalt eksisteerima. Ta moodustab vee molekuliga oksooniumiooni: $H^+ + H_2O = H_3O^+$. Seejuures toimub hapniku aatomi elektronipaari ühistamine. Seega on antud juhul doonoriks hapniku aatom, aktseptoriks aga vesinikioon (joon. 6).



Joon. 6. Oksooniumiooni moodustumine.

§ 14. ELEMENTIDE ELEKTRONEGATIIVSUS. Oletame, et elemendi A aatom reageerib elemendi B aatomiga. Missugust liiki keemiline side (mittepolaarne, polaarne või iooniline) seejuures tekib? Esitatud küsimusele vastuse leidmiseks vaatleme kõigepealt ioonilise sideme tekkimist.

Siin on olemas kaks võimalust.

1) Siduva elektronipaari moodustamiseks vajalik elektron võib üle minna aatomilt A aatomile B:

$$A + B = A^+B^- . \qquad (a)$$
$$e^-$$

2) On võimalik ka vastupidine üleminek — aatomilt B aatomile A:

$$A + B = A^-B^+ . \qquad (b)$$
$$e^-$$

Missugustel tingimustel toimub reaktsioon *(a)* ja missugustel tingimustel reaktsioon *(b)*? Sellele küsimusele vastamiseks võib lähtuda energeetilistest vahekordadest.

Kujutame reaktsiooni *(a)* tinglikult kahes faasis.

1. f a a s. Elektroni eraldumine elektroneutraalsest aatomist A, mille puhul tekib positiivselt laetud ioon A^+ (endoenergeetiline protsess):

$$A - e^- = A^+ - I_A, \tag{7}$$

kus I_A tähistab aatomi A ionisatsioonienergiat (miinusmärk on tingitud sellest, et antud juhul tuleb energiat kulutada).

2. f a a s. Esimeses faasis eraldunud elektroni liitumine elektroneutraalse aatomiga B, mille puhul viimane muundub negatiivselt laetud iooniks B^- (eksoenergeetiline protsess):

$$B + e^- = B^- + E_B, \tag{8}$$

kus E_B tähistab aatomi B elektronisugulust ehk afiinsust elektroni suhtes (plussmärk on tingitud energia eraldumisest protsessi käigus).

Reaktsiooni *(a)* energeetilise efekti saame mõlema faasi energeetiliste efektide summeerimisel:

$$\underbrace{A + B}_{e^-} = A^+ B^- + (E_B - I_A). \tag{9}$$

Analoogilisel viisil võime kujutada ka reaktsiooni *(b)* energeetilist efekti:

$$\underbrace{A + B}_{e^-} = A^- B^+ + (E_A - I_B). \tag{10}$$

Seega a) energiahulk, mis eraldub elektroni üleminekul aatomilt A aatomile B, võrdub aatomi B elektronisuguluse E_B ja aatomi A ionisatsioonienergia I_A vahega: $q_1 = E_B - I_A$ [valem (9)];

b) energiahulk, mis eraldub elektroni üleminekul aatomilt B aatomile A, võrdub aatomi A elektronisuguluse E_A ja aatomi B ionisatsioonienergia I_B vahega: $q_2 = E_A - I_B$ [valem (10)].

Kahest (või rohkemast) aatomist koosnev süsteem läheb reaktsiooni toimumisel üle sellisesse olekusse, millele vastab väikseim potentsiaalse energia varu.

Sellest järeldub, et reaktsioon aatomite A ja B vahel põhjustab dubleti moodustamiseks vajaliku valentselektroni liikumise sellises suunas, mille puhul eraldub rohkem energiat.

Seega 1) valentselektron läheb üle aatomilt A aatomile B järgmisel tingimusel:

$$q_1 > q_2 \text{ ehk } E_B - I_A > E_A - I_B; \tag{11}$$

2) valentselektron läheb üle aatomilt B aatomile A järgmisel tingimusel:

$$q_2 > q_1 \text{ ehk } E_A - I_B > E_B - I_A. \tag{12}$$

Eespool toodud vahekorrad määravadki põhiliselt aatomite A ja B käitumise nende omavahelisel reageerimisel. Kui A ja B on ühe ja

sama elemendi aatomid, siis $q_1 = q_2$ ja tekib mittepolaarne side (H : H, Cl : Cl jne.). Kui q_1 ületab tunduvalt q_2, siis läheb elektron aatomilt A täielikult üle aatomile B ja tekib iooniline side (NaCl, KF jt.). Ja lõpuks — kui q_1 ja q_2 väärtused ei erine teineteisest väga palju, siis tekib A ja B vahel polaarne side, kusjuures moodustuva sideme polaarsus on seda suurem, mida tunduvam on q_1 ja q_2 väärtuste erinevus. Teiste sõnadega: mida suurem on $\Delta q = q_1 - q_2$, seda suurem on dipooli pikkus l ja seda polaarsem on molekul AB.

Võrratust (11) saab järgmisel viisil teisendada:

$$E_B - I_A > E_A - I_B;\ E_B + I_B > E_A + I_A;$$

$$I_B + E_B > I_A + E_A.$$

Harilikult võetakse poolsumma:

$$\frac{I_B + E_B}{2} > \frac{I_A + E_A}{2}. \qquad (13)$$

aatomi B elektronegatiivsus — aatomi A elektronegatiivsus

See võrratus näitab, missugustel tingimustel saab elektron aatomilt A aatomile B üle minna.

Antud aatomiliigi ionisatsioonienergia ja elektronisuguluse poolsumma väljendab kvantitatiivselt elemendi teatavat kindlat omadust, mida nimetatakse *elektronegatiivsuseks*.

Allpool on toodud andmeid mõnede Mendelejevi tabeli pea-alarühmade elementide elektronegatiivsuse kohta.[1] Elektronegatiivsused on siin antud tingühikutes (ühikuks on võetud liitiumi elektronegatiivsus).

Elektronisugulus suureneb →

I	II	III	IV	V	VI	VII
H	—	—	—	—	—	—
2,1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	—	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0		1,7	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	—	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0		1,7	1,8	2,1	2,4
Cs	Ba	—	—	—	—	—
0,7	0,9					

↓ Elektronisugulus väheneb

Nagu näha, on kõige elektronegatiivsem element fluor, sellele järgneb hapnik jne. Kõige vähem elektronegatiivsed on rubiidium ja tseesium. See on täielikus kooskõlas nende elementide paigutusega Mendelejevi tabelis. Piiri metallide ja mittemetallide vahel tabelis

[1] Toodud andmed vastavad lihtsideme (üksiksideme) tekkimisele.

kasutatud skaala järgi moodustab elektronegatiivsus, mis on lähedane arvule 2,0. See vastab ligikaudu vesiniku elektronegatiivsusele.

Mida suurem on elemendi elektronegatiivsus, seda raskem on aatomilt elektroni ära võtta.

Ühinevate elementide elektronegatiivsuste võrdlemise teel on võimalik saada ettekujutust moodustuva keemilise sideme loomuse kohta. Kui näiteks ühinevate elementide elektronegatiivsused teineteisest tunduvalt erinevad, siis moodustub tekkivas ühendis iooniline side, erinevuste puudumisel aga on moodustuv side mittepolaarne. Vahepealsetel juhtudel tekib polaarne side. Mida suurem on ühinevate elementide elektronegatiivsuse erinevus, seda polaarsem ühend tekib ja seda suurem on selle ühendi dipoolmoment. Väiksema elektronegatiivsusega elemendi aatom moodustab seejuures dipooli positiivselt laetud otsa.

§ 15. AATOMITE JA RADIKAALIDE VASTASTIKUSEST MÕJUST MOLEKULIS. Mõningaid materiaalsete süsteemide omadusi iseloomustavaid suurusi saab kindlaks teha lihtsa arvutamise teel. Näiteks on kerge arvutada tärklise protsentuaalset sisaldust mitmesuguste jahusortide segus, kui on teada tema sisaldus igas üksikus jahusordis eraldi. Sellisel juhul võime rääkida omaduste aditiivsusest ehk liidetavusest. Järelikult on *aditiivsed* materiaalsete süsteemide sellised omadused, mida iseloomustavate suuruste väärtusi on võimalik arvutada neid süsteeme moodustavate ainete vastavate omaduste põhjal.

Aditiivsed on lähteainete mehhaanilise segamise teel saadud süsteemide paljud omadused.

Toome mõningaid füüsikalise keemia seisukohast tähtsaid näiteid aditiivsete suuruste kohta:

1) gaasisegu üldrõhk (partsiaalrõhkude seadus), tihedus, erisoojus ja keskmine molekulmass;

2) lahuste segu tihedus, koostisosade protsentuaalsed sisaldused;

3) isotoopidest koosneva plejaadi keskmine aatommass;

4) aatomi tuuma laeng kui tuuma koostisse kuuluvate prootonite laengute summa;

5) aine molekuli mass kui molekuli koostisse kuuluvate elementide aatomite ja ioonide masside summa;

6) kovalentse sideme abil ühendatud aatomite tuumade vahelised kaugused.

Kas ainete keemilistele omadustele on iseloomulik aditiivsus? Kaasaegne keemiateadus annab sellele küsimusele kindlalt eitava vastuse. Mistahes aine molekuli ei saa vaadelda aatomite või radikaalide lihtsa mehhaanilise kombinatsioonina. Vastasel korral peaksid näiteks vesiniku aatomitel või hüdroksüülrühmadel kõigi ainete molekulides olema ühesugused omadused. Seda aga tegelikkuses ei esine. Molekuli koostisse kuuluvate aatomite keemiline loomus (spetsiifilisus, reageerimisvõime) oleneb suurel määral sellest, missuguste aatomite

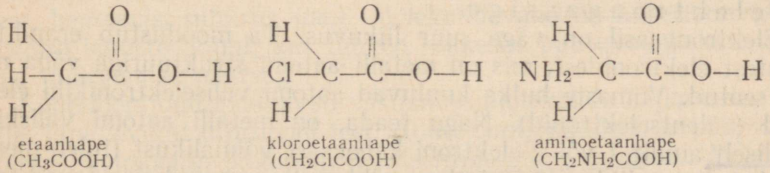
ja sidemetega nad on antud molekulis ühendatud (vt. allpool toodud näiteid).

Keemilistele omadustele on iseloomulik konstitutiivsus (ladina k. *constitutio* — ehitus, paigutus). Konstitutiivseteks nimetatakse selliseid omadusi, mis ei olene üksnes aine kvalitatiivsest ja kvantitatiivsest koostisest, vaid ka sisemisest ehitusest.

Aatomite oleku ja omaduste sõltuvust teiste aatomite või radikaalide omadustest antud molekulis seletatakse tänapäeval valentsi elektroniteooria abil.

1. Üksteisega vahetult seotud aatomite vastastikune mõju. Näitena võrdleme vesiniku omadusi järgmistes ühendites: CH_4, H_2O ja HCl. Viimati nimetatud aine (HCl) molekulis on vesinik klooriga ühendatud ionogeense sideme abil. Vesilahustes eralduvad vesiniku osakesed HCl molekulidest vesinikioonidena H^+ (täpsemalt oksooniumioonidena H_3O^+), põhjustades lahuse happelisust. HCl vesinik asendub kergesti metallidega, kusjuures tekivad mitmesugused soolad — kloriidid (NaCl, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ jt.). Ühendis H_2O (H—OH) asendub vesinik üksnes kõige aktiivsemate metallidega — leelis- ja leelismuldmetallidega — ning seejuures ei teki soolad, vaid hüdroksiidid, näiteks NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ jt. Side H—OH on äärmiselt nõrgalt ionogeenne. Side C—H ühendis CH_4 ei ole ionogeenne. Vesinik selles ühendis metallidega ei asendu, küll aga asendub ta kergesti halogeenidega, kusjuures tekivad sellised ühendid, nagu CH_3Cl, CH_2Cl_2 jt. Erinev on vesiniku aatomite reageerimisvõime ka ühendites NH_3, H_2S ja HF. Nendes avaldavad vesinikule mitmesugust toimet lämmastiku, väävli ja fluori aatomid. Analoogilisi näiteid leidub keemias väga palju.

2. Üksteisest eraldatud aatomite vastastikune mõju. Võrdleme omavahel järgmise kolme aine omadusi:



Kloroetaanhape on tugevam hape kui etaanhape. See näitab, et kloori aatom, mis ei ole vahetult seotud karboksüülrühma — COOH vesiniku aatomiga, avaldab viimasele mõju: side hapniku ja vesiniku vahel muutub polaarsemaks, tema ionogeensus suureneb.

Happe tugevust (keemilist aktiivsust) iseloomustab hästi ionisatsioonikonstant K_i. Allpool on toodud etaanhappe ja tema kloorderivaatide ionisatsioonikonstandid:

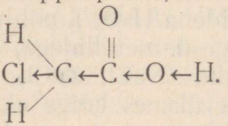
Hape	CH_3COOH etaanhape	$CH_2ClCOOH$ kloroetaanhape	$CHCl_2COOH$ dikloroetaanhape	CCl_3COOH trikloroetaanhape
K_i	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	$3{,}32 \cdot 10^{-2}$	0,2

Need andmed näitavad selgesti happe tugevuse kiiret suurenemist vesiniku aatomite asendumisel CH_3-radikaalis elektronegatiivse kloori aatomitega. Etaan-

happest trikloroetaanhappeni suureneb aine aktiivne happelisus ligikaudu 10 000 korda.

Kirjeldatud nähtust seletatakse järgmiselt. Suure elektronegatiivsusega kloori aatom tõmbab tugevasti enda poole selle süsiniku aatomi elektronipaari, millega ta on seotud. Side C—Cl muutub elektrilise ebasümmeetrilisuse tõttu polaarseks. Kloori aatom moodustab seejuures dipooli negatiivselt laetud otsa ja süsiniku aatom positiivselt laetud otsa. Kloori aatomiga seotud süsiniku aatomi positiivne laeng põhjustab omakorda karboksüüli süsiniku aatomi elektronipaari nihkumise, mis ahelat mööda edasi kandub. Lõpptulemusena nihkub karboksüüli OH-rühma elektronipaar tugevasti hapniku aatomi poole ja vesiniku aatom muutub seetõttu tunduvalt liikuvamaks. Sellest ongi tingitud sideme O—H ionogeensuse suurenemine kloroetaanhappe molekulis. Happe dissotsiatsiooniaste vesilahuses suureneb, happe tugevus samuti.

Üksteisest eraldatud aatomite vastastikust toimet nimetatakse induktiivseks. Induktiivset toimet kujutatakse graafiliselt järgmisel viisil (kloroetaanhappe puhul):



Nooltega on näidatud elektronipaari nihkumise suund induktsiooni protsessis.

Mida suurem on aatomi või radikaali elektronofiilsus, seda tugevamat induktiivset toimet avaldab ta molekulile ja seda polaarsemaks muutuvad sidemed. Mitteionogeensed sidemed muutuvad seejuures järk-järgult ionogeenseks.

§ 16. METALLILINE SIDE. Metallimassis on metalli aatomid pöörduvalt dissotsieerunud katioonideks ja elektronideks, näiteks tsingi puhul $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$.

Katioonid moodustavad metalli kristallivõre, mis on täidetud nn. elektrongaasiga.

Elektrongaasil on väga suur liikuvus. Ta moodustub eranditult sellistest elektronidest, mis on metalli aatomi struktuuriga väga nõrgalt seotud. Viimaste hulka kuuluvad aatomi väliselektronikihi elektronid (valentselektronid). Nagu teada, on metalli aatomi väliskihis tavaliselt ainult 1 või 2 elektroni kaheksast võimalikust (tuleb meeles pidada, et metallid ongi just elemendid, mille aatomid sisaldavad selliseid nõrgalt seotud elektrone).

Elektrongaasi elektronidel ei ole kindlat asukohta üksikute katioonide juures, vaid nad kuuluvad üheaegselt kõigile metalli katioonidele. Teisest küljest aga on need elektronid siiski küllalt tugevasti metalli katioonidega seotud ega saa vabalt kristallivõrest lahkuda. Elektrongaasi võib võrrelda tsemendiga, mis seob ühemärgiliselt laetud metalli ioone tihedaks kristallivõreks, millel on metallidele iseloomulik vastupidavus.

Metallilise sideme suure tugevuse tõttu on enamik metalle kõrge sulamis- ja keemistemperatuuriga, äärmiselt vähelenduvad tahked ained. Metallide sublimatsioonisoojused on suured, aururõhud suhteliselt madalatel temperatuuridel kaduvväikesed.

II PEATÜKK

MOLEKULIDEVAHELISED JÕUD

§ 1. MOLEKULIDEVAHELISED JÕUD. Molekulide küllaldasel lähenemisel üksteisele tekivad nende vahel külgetõmbejõud, mida nimetatakse ka van der Waalsi jõududeks (hollandi teadlane van der Waals käsitles esimesena neid jõude kvantitatiivsest küljest). Allpool vaatleme lähemalt nende jõudude olemust.

Tehakse vahet molekulidevaheliste kohesiooni- ja adhesioonijõudude vahel.

K o h e s i o o n i k s nimetatakse ühesuguste molekulide (ühe ja sama aine molekulide) vahelist külgetõmmet. Tähistades erinevate ainete molekule tähtedega A ja B, saame molekulidevahelise sideme tüübiks A—A või B—B.

A d h e s i o o n i k s nimetatakse erinevate ainete molekulide vahelist külgetõmmet. Siin on molekulidevahelise sideme tüübiks A—B.

Kohesioon (A—A või B—B) esineb keemiliselt puhastes ainetes (vees, benseenis, suhkrus jne.). Molekulidevaheline adhesioon (A—B) avaldub lahuste puhul, kus tahked osakesed puutuvad kokku vedelikega (märgumise nähtus).

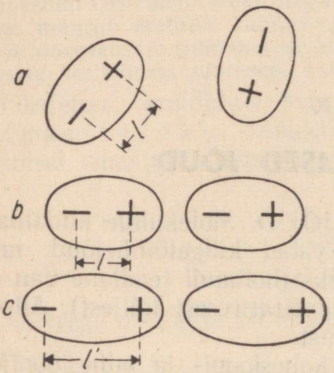
Kohesioonijõud avaldavad vastumõju molekulide hajumisele, takistades aine levikut difusiooni teel. Kohesioonijõududest on põhjustatud molekulide lokaalse (kohaliku) kontsentreerumise tendents. Molekulide korrapäratu soojusliikumine nõrgendab kohesioonijõudude mõju, töötab neile vastu. Ta põhjustab molekulide hajumist ja aine molekulaarse tiheduse ühtlustumist aine jaoks ettenähtud ruumalas, kergendab ja soodustab difusiooni protsessi.

Suure tähtsusega on seejuures fakt, et molekulaarsete külgetõmbejõudude mõjupiirkond on üsna väike: näiteks kohesioonijõudude mõjusfääri raadius on molekuli tsentrist arvestatuna ligikaudu 10^{-7} cm. Kui molekul A asetseb molekulist B kaugemal, siis on nendevaheline külgetõmme nii nõrk, et seda võib mitte arvestada.

Ühesuguste molekulide vahelise külgetõmbejõu tugevust väljendatakse kvantitatiivselt kohesioonienergia abil.

Kohesioonienergiaks nimetatakse energiahulka, mida tuleb kulutada molekulidevahelise sideme A—A lõhkumiseks ja nende molekulide teineteisest eemaldamiseks lõpmata kaugele.[1]

Kohesioonienergiat tähistatakse tähega *U* ja mõõdetakse elektronvoltides ühe sideme kohta. Tavaliselt siiski antakse tema väärtus kilokalorites mooli kohta (lõhutud sidemete hulk võrdub sel juhul Avogadro arvuga).



Joon. 7. Kahe jäiga dipooli vastastikune toime.

Kohesioonienergia väärtuse määravad molekulidevahelised jõud. Kondenseeritud süsteemides on selleks väärtuseks 1 kuni 10 kilokalorit mooli kohta. Vedelikel on kohesioonienergia ligikaudu võrdne aurustumissoojusega, tahketel ainetel sublimatsioonisoojusega.

Molekulidevahelised van der Waalsi jõud koosnevad põhiliselt kolmest komponendist: orientatsioonijõududest, induktsioonijõududest ja dispersioonijõududest.

1. Orientatsioonijõud mõjuvad polaarsete molekulide vahel (kahe dipooli vahel). Olles korrapäratus soojusliikumises ja mõjustades teineteist oma vastandmärgiliste poolustega, orienteeruvad polaarsed molekulid teineteise suhtes selliselt, et ühe molekuli positiivne pooluš pöördub teise molekuli negatiivse pooluse suunas (joon. 7, *a* ja *b*). Sellist nähtust nimetatakse orienteerivaks polarisatsiooniks.

Kahe dipooli vastandmärgiliste pooluste vahelise kauguse vähenemine on energeetilisest seisukohast kasulik — seejuures väheneb süsteemi potentsiaalse energia varu. Sellepärast tõmbuvadki molekulid teineteise poole. Nende lähenemine teineteisele toimub seni, kuni külgetõmbejõud tasakaalustuvad tõukejõududega, mis kauguse vähenemisel kiiresti kasvavad.

Molekulide korrapäratu soojusliikumine raskendab dipoolide orien-

[1] Analoogiliselt võime adhesioonienergiat defineerida sideme A—B katkestamiseks vajaliku energiahulgana.

tatsiooni, hajutades neid. Seetõttu temperatuuri tõusmisel nõrgeneb molekulide orienteeriv polarisatsioon ja väheneb selle energeetiline efekt.

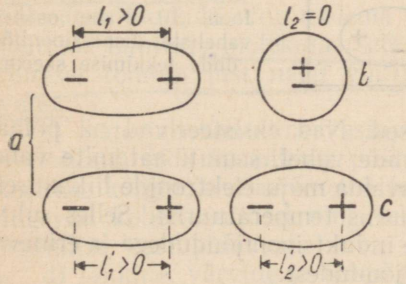
2. I n d u k t s i o o n i j õ u d. Kahe polaarse molekuli lähenemisel teineteisele avaldavad üksteisele indutseerivat toimet ka nende samamärgilised elektrilised poolused. Ilmneb samamärgiliste elektrilaengute tsentrite vahekauguste maksimaalselt võimaliku suurenemise tendents. Seetõttu molekulid just nagu venivad pikemaks, s. o. deformeeruvad suuremal või väiksemal määral (joon. 7, *c*). Selle tulemuseks on dipooli pikkuse suurenemine. Järelikult suureneb ka dipoolmoment. Sellist nähtust nimetatakse i n d u t s e e r i v a k s ehk d e f o r m e e r i v a k s p o l a r i s a t s i o o n i k s. Seega

$$\begin{bmatrix}\text{dipooli üldine}\\ \text{polarisatsioon}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{orienteeriv}\\ \text{polarisatsioon}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{deformeeriv}\\ \text{polarisatsioon}\end{bmatrix}. \qquad (14)$$

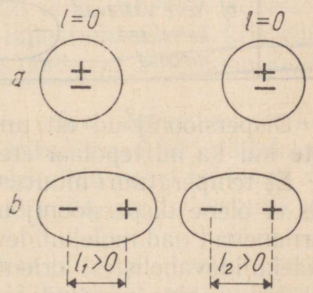
Jooniste 7, *b* ja *c* võrdlemisel selgub, et $l' > l$, kus l' on dipooli pikkus pärast deformatsiooni ja l dipooli esialgne pikkus.

Indutseerivat mõju võivad teineteisele avaldada ka polaarne ja mittepolaarne molekul (joon. 8), samuti kaks mittepolaarset molekuli (joon. 9), kui nad pole väga jäiga struktuuriga. Molekulisiseste positiivsete ja negatiivsete elektrilaengute «raskuskeskmed» nihkuvad seejuures teineteise suhtes osakeste vastastikuse indutseeriva toime tõttu ja tekib kõrvalekaldumine molekuli normaalsest sisestruktuurist. Selle tulemusel muutub mittepolaarne molekul polaarseks ja tekib indutseeritud dipool, mille $\mu_{ind} > 0$. Kergesti deformeeruvad molekulid võivad seejuures muutuda tugevalt polaarseteks. Välise elektrivälja mõju lakkamisel nihkuvad vastandmärgiliste laengute «raskuskeskmed» uuesti kokku ja polaarne molekul muutub jälle mittepolaarseks.

Indutseeritud dipoolid käituvad samuti nagu püsivad dipoolid — nad orienteeruvad vastastikku ja tõmbuvad üksteise poole, vähendades oma potentsiaalse energia varu.



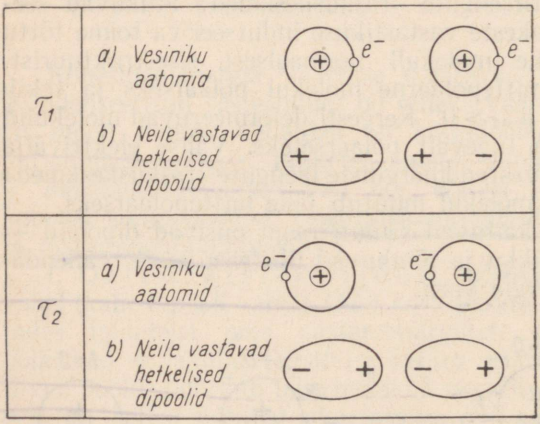
Joon. 8. Jäiga dipooli ja «pehme» mittepolaarse molekuli vastastikune toime:
a — jäik dipool; *b* — mittepolaarne molekul; *c* — indutseeritud dipool.



Joon. 9. Kahe «pehme» mittepolaarse molekuli vastastikune toime:
a — molekulid enne polarisatsiooni; *b* — molekulid pärast polarisatsiooni.

3. Dispersioonijõud. Tuntakse aineid (näiteks H_2, N_2, CH_4), mille molekulid ei avalda üksteisele orienteerivat ega ka indutseerivat mõju. Siiski on kindlaks tehtud, et ka selliste molekulide vahel mõjuvad külgetõmbejõud. Teisiti ei saakski olla, sest vastasel juhul peaksid eksisteerima ained, mida pole üldse võimalik üle viia vedelasse või tahkesse olekusse (niisuguseid aineid aga teatavasti pole olemas). Eespool nimetatud jõudude olemuse tegi 1930. aastal kindlaks inglise teadlane F. London, kes nimetas neid dispersioonijõududeks (ladina k. *dispersus* — hajunud, laialipuistatud).

Dispersioonijõudude tekkimist on kõige lihtsam selgitada vesiniku aatomi varal. Viimane kujutab endast ruumiliselt teineteisest lahutatud vastandmärgiliste laengute süsteemi (joon. 10). Järelikult võib vesiniku aatomit igal antud ajamomendil (τ_1 või τ_2) vaadelda polaarse osakesena. Sellised «hetkelised dipoolid» avaldavad lähenemisel teineteisele vastastikust mõju, kusjuures nende orientatsioon mistahes ajamomendil τ_1 või τ_2 muutub enam-vähem kooskõlastatuks ja vastandmärgiliste pooluste «naabrus» on praktiliselt pidev. Seetõttu tekivadki osakeste vahel külgetõmbejõud, mida nimetatakse dispersioonijõududeks.



Joon. 10. Kahe osakese vaheliste dispersioonijõudude tekkimise skeem.

Dispersioonijõud on universaalsed. Nad eksisteerivad nii polaarsete kui ka mittepolaarsete molekulide vahel, samuti aatomite vahel.

Et temperatuuri muutumine ei avalda mõju elektronide liikumisele, siis ei olene dispersioonijõudude suurus temperatuurist. Selles suhtes sarnanevad nad molekulidevaheliste induktsioonijõududega ja erinevad molekulidevahelistest orientatsioonijõududest.

Antud aine molekulide vahelise külgetõmbe energiat saab summaarselt kujutada järgmisel viisil:

$$\Sigma U = U_{üld} = U_{orient} + U_{ind} + U_{disp.}^{1} \qquad (15)$$

[1] Σ — summa märk; U — molekulidevahelise sideme energia.

Van der Waalsi jõududest põhjustatud molekulidevaheline külgetõmme kujutab endast üldist loodusnähtust. Ta on iseloomulik kõigile ainetele ja esineb nii tahke, vedela kui ka gaasilise ja aurutaolise oleku puhul. Nagu eespool nägime, sõltub molekulidevahelisest kohesioonist aine agregaatolek antud füüsikalistes tingimustes.

Ehkki van der Waalsi jõud on keemiliste jõududega võrreldes väikesed, moodustavad nad küllaltki tugevaid sidemeid. Seda võib eriti tähele panna molekulaarsete kristallide ja vedelike puhul. Kohesioonijõududest sõltub materjalide mehhaaniline tugevus (vastupanu deformatsioonile, kulumisele, purunemisele jne.).[1]

Nii näiteks on ainetele, mille molekulid on pikkade ahelate kujulised, kohesioonienergia väärtustel 1. . .2 kcal/mool iseloomulik painduvus, elastsus. Selline aine on kautšuk. Analoogilistel ainetel, mille kohesioonienergia ulatub üle 5 kilokalori mooli kohta, on suur kõvadus, tugevus ja kalduvus moodustada kristallilist struktuuri. Siia kuuluvad kiudsed materjalid, näiteks sünteetilise kiudaine nailoni mitmesugused liigid.

Lahustunud aine ja lahusti molekulide vaheline adhesioon põhjustab küllaltki püsivate molekulaarsete komplekside — s o l v a a t i d e tekkimist. Esineb ka juhtumeid, kus van der Waalsi jõudude mõjul tekivad pseudomolekulid (kreeka k. *pseudos* — vale), näiteks HgHe, HgNe, $(O_2)_2$, $(NO)_2$ jt. Pseudomolekulid on tunduvalt vähem püsivad kui tavalised molekulid.

Molekulidevahelised van der Waalsi jõud on keemia seisukohast suure tähtsusega. Nende jõudude suurusest oleneb

a) keemiliste reaktsioonide kiirus, sest keemiliste protsesside puhul tuleb igas lähteaines ületada kohesioonijõudude toime; näiteks gaasilises keskkonnas hoiavad van der Waalsi jõud molekule kinni kõige nõrgemini, samal ajal aga toimuvad keemilised reaktsioonid just gaasides muude tingimuste võrdsuse korral kõige kiiremini;

b) lahustumise ja kristalliseerumise kiirus, mis tunduval määral sõltub lahustuvas (või kristalliseeruvas) aines ja lahustis mõjuvate kohesioonijõudude ning mõlema nimetatud aine vaheliste adhesioonijõudude suhtest; molekulaarsete ainete lahustumisel või kristalliseerumisel toimub just nagu võitlus kohesiooni- ja adhesioonijõudude vahel;

c) materjali keemiline vastupidavus — mida tugevamad on kohesioonijõud, seda keemiliselt püsivam on antud materjal; näiteks sünteetilise kõrgmolekulaarse aine tefloni molekulide vahel mõjuvad väga tugevad kohesioonijõud ning sellele materjalile on iseloomulik suur keemiline vastupidavus;

d) lakkide, värvide ja teiste pinnakatete püsivus — mida tugevam on adhesioon kaetava eseme ja katte osakeste vahel, seda püsivam ja vastupidavam on antud kate.

---

[1] Reaalsete kehade tugevus on tavaliselt palju väiksem kohesioonijõudude suurusest. See on tingitud sisestruktuuri defektidest.

Adhesioon etendab tähtsat osa ka adsorptsiooni, märgumise, kleepumise jt. protsessides. Eriti puudutab see mitmesuguseid praktikas laialdaselt kasutatavaid krunte, pahtleid, määrdeid ja iseäranis liime (a d h e s i i v e). Keemikud on tänapäeval sünteesinud paljusid liime, mis tänu adhesioonijõudude toimele ühinevad hästi metallide, klaasi, kummi, puidu, portselani, naha ja teiste materjalidega. Selliste liimide tähtsus rahvamajanduses on tohutult suur.

§ 2. VESINIKSIDE. Vaatleme veel ühte molekulidevahelise sideme liiki — vesiniksidet. Nimetus «vesinikside» tuleneb sellest, et molekulid on siin üksteisega seotud vesiniku aatomite kaudu.

Vesinikioon H^+ erineb kõigi teiste elementide ioonidest selle poolest, et tal puudub elektronkate. See ioon kujutab endast katmata tuuma — prootonit. Mõõtmetelt on vesinikioon tuhandeid kordi väiksem mistahes teise elemendi ioonist.

Et ioonil H^+ puudub elektronkate, siis ei tõuka teiste aatomite ja ioonide elektronkatted teda eemale, vaid vastupidi — tõmbavad külge. See võimaldab tal läheneda teistele aatomitele ja ioonidele ning astuda vastastikustesse suhetesse nende elektronidega. Vesinikioon on isegi suuteline teiste aatomite elektronkatetesse sisse tungima, mida ei suuda teha ühegi teise elemendi ioonid. Sellega on ka seletatav, et vedelikes ioon H^+ tavaliselt ei eksisteeri iseseisva osakesena, vaid moodustab teiste ainete molekulidega keemilisi ühendeid. Näiteks vees ühineb vesinikioon H_2O molekuliga oksooniumiooniks H_3O^+; ühinedes NH_3 molekuliga, moodustab vesinikioon positiivselt ühevalentse ammoniumiooni NH_4^+.

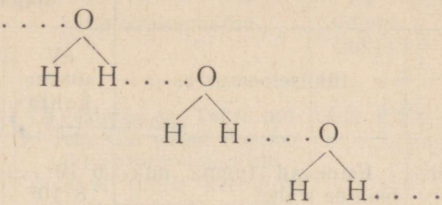
Vesinikiooni kaudu võib tekkida küllalt püsiv side H_xE_y-tüüpi polaarsete molekulide vahel (valemis H_xE_y tähistab E elektronegatiivse elemendi — F, O, Cl, N jt. aatomit). Sellist sidet nimetatakse v e s i n i k s i d e m e k s. Vesiniksideme tekkimisel reageerib ühe molekuli koostisse kuuluv vesinikioon teise molekuli elektronegatiivse aatomiga (selle sideme skemaatilises tähistuses —E. . .H— kujutab kriips molekulisisest keemilist sidet, punktiir aga molekulidevahelist vesiniksidet). Näiteks vee puhul tõmbub ühe H_2O molekuli vesinikioon tugevasti teise H_2O molekuli hapniku aatomi elektronkatte poole ja vee molekulide vahel moodustub võrdlemisi püsiv side —O. . .H—.

Vesiniksideme olemus pole veel päris täpselt kindlaks tehtud. Võib öelda, et peaosa etendavad selles sidemes järgmised tegurid.

1. Vesinikiooni omapära (väike raadius, elektronkatte puudumine).
2. Molekulidevaheline koordinatiivne toime, mille puhul aktseptoriks on ühe molekuli vesinikioon, doonoriks aga teise molekuli elektronegatiivne aatom. Doonor annab vesiniksideme moodustamiseks ühe vaba elektronipaari, mis edaspidi kuulub võrdselt mõlemale molekulile.
3. Vesiniksidemega ühendatud molekulide vastastikune polariseeriv toime. Molekulisisesed polaarsed (kovalentsed) keemilised sidemed pikenevad ja dipoolmomendid suurenevad. See omakorda tugevdab veelgi molekulidevahelist sidet.

Vesiniksideme energia on väiksem tavalise keemilise sideme energiast, kuid tunduvalt suurem van der Waalsi sideme energiast. Seetõttu võib vesiniksidet pidada kõige nõrgemaks keemiliseks ja kõige tugevamaks molekulidevaheliseks sidemeks.

Vesi moodustab vesiniksidemeid järgmise skeemi kohaselt:



Keemilise sideme (O—H) pikkus on seejuures 0,99 Å ja vesiniksideme (O...H) pikkus 1,76 Å.

Selliselt tekivad vesiniksidemete arvel kolmemõõtmelised assotsiatsioonid, kusjuures vee molekulidel esineb teatav kalduvus enam-vähem korrapäraseks paigutumiseks. Et aga soojusliikumine häirib pidevalt seda korrapärasust, siis nimetatakse vees moodustuvaid kolmemõõtmelisi struktuure kvaasikorrapäraseiks (ladina k. *quasi* — just nagu).

Vesiniksidemete arv teatavas hulgas vees oleneb suurel määral temperatuurist. Kõige rohkem on vesiniksidemeid jääs. Jää sulamisel katkeb nendest sidemetest umbes 15%, vee soojendamisel temperatuurini 40 °C aga ligikaudu 50%. Veeaurus vesiniksidemeid praktiliselt ei esine.

Sellised ained, mis on suutelised moodustama vesiniksidemeid lahusti molekulidega, lahustuvad vastavas lahustis hästi. Sellega on näiteks seletatav vesinikkloriidi HCl ja ammoniaagi NH_3 suurepärane lahustuvus vees. Teatavatel juhtudel võib aine head lahustuvust pidada lahustuva aine ja lahusti molekulide vaheliste vesiniksidemete moodustumise tunnuseks.

Lahustumise puhul on mõeldavad kaks põhimõtteliselt erinevat võimalust.

a) Lahusti ja lahustuva aine molekulide vahel vesiniksidemeid ei teki. Lahustuva aine molekulid assotsieeruvad sel juhul omavahel. Näitena võib tuua etanooli C_2H_5OH lahuse benseenis, kus lahustunud aine moodustab dimeere $(C_2H_5OH)_2$. Lahuse kontsentratsiooni suurenemisel tugevneb assotsiatsioon ja assotsieerunud molekulide hulk kasvab.

b) Lahusti ja lahustuva aine molekulid ühinevad omavahel vesiniksidemete kaudu. Lahustuva aine molekulide assotsieerumist neis tingimusis tavaliselt ei toimu ja lahustunud aine esineb lahuses üksikute molekulidena. Näitena võib nimetada etanooli lahust atsetoonis. Analoogiline olukord esineb alkoholide ja paljude teiste selliste ainete vesilahustes, mis moodustavad veega vesiniksidemeid.

Vesiniksidemete tekkimine avaldab tunduvat mõju ka keemiliste

Tabel 7

AINEOSAKESTE-VAHELISTE SIDEMETE KLASSIFIKATSIOON

Sideme		Sidemeenergia iseloomulike väärtuste diapasoon		Külgetõmbejõu mõjuraadius (ligikaudselt)
liik	lühiiseloomustus	eV sideme kohta	kcal mooli kohta	
I. Tuumasisesed sidemed	Esinevad tuuma nukleonide vahel	$6 \cdot 10^6 \ldots 8 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^8$	10^{-5} Å
II. Sidemed aatomiskeletis	Esinevad aatomiskeleti elektronide ja tuuma vahel	$10 \ldots 10^4$	$2{,}3 \cdot 10^2 \ldots 2{,}3 \cdot 10^5$	Å murdosad
III. Molekulisisesed keemilised sidemed*	Tekivad antud molekulis elektronipaaride moodustumisel valentselektronidest 1. Kovalentne side: mittepolaarne polaarne a) mitteionogeenne b) ionogeenne 2. Koordinatiivne side (doonor-aktseptorside)	1 . . . 10	20 ... 200	Mitte üle 4 Å (tavaliselt 1...1,5 Å)
IV. Vahepealsed sidemeliigid	1. Katioonilis-elektroniline (metalliline) side**	Kergesti sulavate metallide puhul 1 . . . 2 Raskesti sulavate metallide puhul 4...8	30 . . . 60 100...200	Mitte üle 10 Å
	2. Katioonilis-aniooniline (elektrovalentne) side vastandmärgiliselt laetud ioonide vahel heteropolaarsetes kristallides. Tekib elektronide üleminekul ühtedelt osakestelt teistele (sisuliselt doonor-aktseptorside)			
	3. Ioonilis-dipoolne side. Esineb kristallhüdraatides, kompleksühendites, elektrolüütide vesilahustes, adsorptsiooninähtuste puhul jne.			

* Teisi selle sidemeliigi nimetusi: valentsside, intramolekulaarne side, interatomaarne side (ladina k. *intra* — sees, *inter* — vahel).

** Metallilist sidet käsitleme edaspidi põhjalikumalt.

Tabel 7 (järg)

Sideme		Sidemeenergia iseloomulike väärtuste diapasoon		Külgetõmbejõu mõjuraadius (ligikaudselt)
liik	lühiiseloomustus	eV sideme kohta	kcal mooli kohta	
	4. Vesinikside. Tekib molekulide vahel doonor-aktseptormehhanismi arvel (nõrk keemiline ja tugev molekulidevaheline side — tüüpiline vahepealne sidemeliik)	0,2...0,3	5...7	2...3 Å
V. Molekulidevahelised (intermolekulaarsed) sidemed	Moodustuvad van der Waalsi (kohesiooni- ja adhesiooni-) jõudude arvel:	0,1	0,1...2	6...10 Å
	1. Orientatsioonitoime. Jäikade dipoolide vastastikune toime			
	2. Induktsioonitoime. Üks või mõlemad dipoolid on induktiivse päritoluga			
	a) jäiga dipooli ja mittepolaarse, kuid kergesti polariseeritava («pehme») molekuli vastastikune toime			
	b) kahe mittepolaarse, kuid kergesti polariseeritava («pehme») molekuli vastastikune toime			
	3. Dispersioonitoime. Universaalne vastastikune toime kõikide molekuli-, aatomi- ja iooniliikide vahel hetkeliste (fluktuatsioonilise) dipoolide arvel			

reaktsioonide kiirusele: mida rohkem lähteained neid sidemeid sisaldavad ja mida tugevamad need on, seda raskemini kulgeb keemiline reaktsioon vastavate ainete vahel.

Vesiniksidemed võivad tekkida mitte ainult eri molekulide vahel, vaid teatavates tingimustes ka ühe ja sama molekuli piirides. Molekulisisesed vesiniksidemed esinevad näiteks valkainete molekulides. Tohutu suures valgu molekulis ulatub vesiniksidemete arv sadadeni. Nad hoiavad valgu molekuli koos, andes sellele märkimisväärse tugevuse.

Loodusliku tärklisetera (tärklise kristalliidi) struktuuri püsivus seletub samuti suurel määral vesiniksidemete olemasoluga üksikute tärklise molekulide vahel.

Tabelis 7 on kõrvutatud mitmesugused aineosakeste-vahelised sidemed, kusjuures vaatluse alla on võetud ainult külgetõmbejõududel põhinevad sidemed. Tuleb märkida, et teravat piiri üksikute sidemeliikide vahel pole ja nende energeetilised efektid võivad piirjuhtudel üksteist katta. Nukleonisisestel sidemetel, mida tabelis pole toodud, on energia suurusjärguks 10^{11} eV sideme kohta ja mõjuraadiuseks ligikaudu 10^{-13} cm.

Tabeli andmetega võrdlemiseks märgime, et molekuli soojusliikumise kineetiline energia on tavalisel temperatuuril sajandike elektronvoltide suurusjärgus.

3. PEATÜKK

AINE AGREGAATOLEKUD

AINE GAASILINE (AURUTAOLINE) OLEK

§ 1. ÜLDISELOOMUSTUS. Iga aine võib olenevalt füüsikalistest tingimustest esineda ühes kolmest agregaatolekust: gaasilises (aurutaolises), vedelas või tahkes olekus. Peaosa etendab siin kahe vastandliku mõju — ühelt poolt aineosakesi hajutava soojusliikumise ja teiselt poolt aineosakesi koondava kohesioonitoime ühtsus ja võitlus. Siinjuures tuleb märkida, et molekulaarsete külgetõmbejõudude mõjusfäär molekuli ümber on üsna väike: selle raadius on ligikaudu 10^{-7} cm (molekuli tsentrist arvestatuna). Kui molekul A_1 asetseb mingist teisest molekulist A_2 kaugemal kui 10^{-7} cm, siis on nendevaheline külgetõmbejõud niivõrd väike, et seda võib praktiliselt mitte arvestada. See on iseloomulik just aine gaasilisele olekule.

Kui gaas on küllalt hõre (tema rõhk väike), siis moodustab molekulide enda maht ainult väga väikese osa gaasi poolt täidetavast ruumalast. Sel juhul molekulidevahelisi jõude praktiliselt pole olemas. Sellises piirolekus viibivat gaasi nimetatakse ideaalseks gaasiks. Boyle'i-Mariotte'i, Gay-Lussac'i, Avogadro ja teised seadused kehtivad kõige täpsemini just ideaalse gaasi puhul.

Molekulide soojusliikumise keskmine kineetiline energia on gaaside puhul täiesti küllaldane selleks, et ületada molekulidevahelisi külgetõmbejõude. Kui mingi molekul A_1 satub oma korrapäratul soojusliikumisel teise molekuli A_2 jõuvälja, siis tekib nende vahel hetkeks vastastikune kohesioonitoime. Suure liikumiskiiruse tõttu aga ei saa molekulid A_1 ja A_2 teineteise läheduses kuigi kaua viibida ning eemalduvad kiiresti erinevates suundades. Selliselt jätkab iga molekul oma vaba liikumist kuni järgmise kokkupõrkeni, mis uuesti muudab molekuli liikumise suunda, jne. Niisuguse praktiliselt piiramatu difusiooni tulemusel jaotub gaas ühtlaselt temale ettenähtud ruumis. Sellepärast puudubki gaasil kindel kuju ja maht — viimased olenevad selle anuma kujust ja ruumalast, milles gaas viibib.

Gaasi molekulide kokkupõrgete arv on tohutult suur — 10^9 kokkupõrget ühe molekuli kohta sekundis. Se etõttu avaldavad eespool nime-

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

tatud molekulidevahelised hetkelised kohesioonimõjud summaarselt gaaside omadustele teatavat kindlat mõju. Mida hõredam on gaas, seda nõrgem on see mõju ja seda lähemal on gaas ideaalsele olekule. Ja vastupidi — rõhu kasvamisel gaasi kontsentratsioon suureneb, molekulidevahelised keskmised kaugused vähenevad ja kokkupõrked sagenevad. Sel juhul muutub ka kohesioonitoime juba täiesti märgatavaks. See on iseloomulik reaalsetele gaasidele, mille puhul esinevad suuremad või väiksemad kõrvalekaldumised ideaalsete gaaside seadustest. Need kõrvalekaldumised on seda tunduvamad, mida suurem on gaasi tihedus.

Lakkamatu kaootilise liikumise tõttu on molekulide kontsentratsioon gaasi poolt täidetava ruumi kõigis punktides ühesugune. Sellest ongi tingitud gaasi ühtlane tihedus kogu tema massis (raskusjõud avaldab gaasi tihedusele märgatavat mõju ainult suurte kõrgusevahede puhul).

Eespool toodu puudutab keskmist tihedust makroruumalas. Et molekulaarkineetiline liikumine on kaootiline, siis võivad mikroruumalades esineda tunduvad kõrvalekaldumised keskmisest tihedusest. Seda tuleb käsitleda ühe väga levinud nähtuse — f l u k t u a t s i o o n i erijuhuna (ladina k. *fluctuatio* — võnkumine). Fluktuatsioon on iseloomulik lahuste kontsentratsioonile, voolutugevusele, rõhule (eriti osmootsele rõhule), temperatuurile, radioaktiivsele lagunemisele jne. Fluktuatsioonist tingitud kõrvalekaldumised gaasi keskmisest tihedusest on seda suuremad, mida väiksem on mikroruumala: selliste hälvete suurus võib olla 20% ja isegi rohkem.

§ 2. IDEAALSE GAASI OLEKUVÕRRAND. Ideaalse gaasi teatava massi olek on määratav kolme füüsikalise suuruse ehk parameetri abil. Nendeks parameetriteks on ruumala, temperatuur ja rõhk. Kõik need suurused on omavahel funktsionaalses olenevuses.

Gaasi rõhu ja ruumala korrutise ning gaasi absoluutse temperatuuri suhe on antud gaasimassi jaoks konstantne suurus. Järelikult

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} \text{ jne.},$$

kus p_1, p_2, p_3 — erinevad rõhud;
v_1, v_2, v_3 — nendele rõhkudele vastavad ruumalad;
T_1, T_2, T_3 — antud gaasimassi temperatuurid.

Olgu p_0 normaalrõhk ($p_0 = 1$ atm $= 760$ mm Hg), V_0 ühe mooli gaasi ruumala normaaltingimustel[1] ($V_0 = 22{,}4$ liitrit), T_0 normaaltemperatuur ($T_0 = 0$ °C $= 273$ °K) ja V ühe mooli gaasi ruumala rõhul p ja temperatuuril T. Siis võime kirjutada

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = \text{const.} \qquad (16)$$

Suhe $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ on ühe mooli gaasi jaoks püsiv suurus. Teda tähista-

[1] Normaalsete füüsikaliste tingimuste all mõeldakse temperatuuri 0 °C ja rõhku 760 mm Hg. Gaasi mooli ruumala tähistatakse tähega V, gaasi ruumala üldse (s. o. mistahes gaasihulga ruumala) tähega v.

takse tähega R ja nimetatakse universaalseks gaasikonstandiks.

Asetades R valemisse (16), saame

$$pV=RT. \tag{17}$$

Valem (17) kujutab endast ühe mooli ideaalse gaasi olekuvõrrandit. Teda nimetatakse ka Clapeyroni-Mendelejevi võrrandiks.

Konstandi R füüsikaline sisu saab selgeks, kui kirjutame valemi (17) veidi teisiti. Konstantse rõhu (p=const) ja kahe erineva temperatuuri T_1 ja T_2 (s. o. temperatuurivahe T_2-T_1) puhul avaldub R järgmiselt:

$$R=p\frac{V_2-V_1}{T_2-T_1}. \tag{18}$$

Valemist (18) selgub, et *universaalne gaasikonstant kujutab endast ühe mooli gaasi paisumistööd, kui gaasi soojendada püsival rõhul 1° võrra. Seega on universaalsel gaasikonstandil töö dimensioon.*

R arvuline väärtus oleneb rõhu ja ruumala mõõtühikutest. Kui rõhku mõõta atmosfäärides ja ruumala liitrites, siis

$$R=\frac{p_0V_0}{T_0}=\frac{1\cdot 22{,}415}{273}=0{,}082\,\frac{\text{atm}\cdot\text{l}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}.$$

Mõõtes rõhku elavhõbedasamba millimeetrites (mm Hg) ja ruumala liitrites, saame

$$R=\frac{p_0V_0}{T_0}=\frac{760\cdot 22{,}415}{273}=62{,}36\,\frac{\text{mm Hg}\cdot\text{l}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}.$$ [1]

R võib väljendada ka teistes energiaühikutes.

Valem (17) kehtib ühe mooli gaasi puhul. Üldjuhul (kui gaasi moolide arv on n)

$$pV=nRT. \tag{19}$$

Moolide arvu leidmiseks kasutatakse seejuures ühte järgmistest suhetest:

$$n=\frac{m}{M}=\frac{V_0}{22{,}4}=\frac{\nu}{N_A}, \tag{20}$$

kus m — antud gaasihulga mass grammides;
M — gaasi molekulmass (ühe mooli mass);
V_0 — antud gaasihulga ruumala liitrites normaaltingimustel;
22,4 — ühe mooli gaasi ruumala liitrites normaaltingimustel;
ν — antud gaasihulgas sisalduvate molekulide arv;
N_A — Avogadro arv (molekulide arv ühes moolis gaasis; $N_A=6{,}02\cdot 10^{23}$ molekuli).

Valemi (19) võime kirjutada järgmisel kujul:

---

[1] SI süsteemis mõõdetakse rõhku p njuutonites ruutmeetri kohta ja ruumala V kuupmeetrites. Sel juhul $R=8{,}315\,\frac{\text{J}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}$ (lühend «deg» tähistab kraadi).

$$p = \frac{n}{V} RT, \tag{21}$$

kus $\frac{n}{V}$ väljendab gaasi moolide arvu ruumalaühikus. See on *gaasi kontsentratsioon*, mida tähistatakse tähega C. Seega

$$C = \frac{n}{V} \text{ mool/l}. \tag{22}$$

Valemist (21) saame siis

$$p = CRT. \tag{23}$$

Võrrand (23) näitab, et gaasi rõhk on võrdeline tema kontsentratsiooni ja temperatuuriga (R=const) ning et gaasi kontsentratsioon omakorda on võrdeline rõhuga ja pöördvõrdeline temperatuuriga:

$$C = \frac{p}{RT}. \tag{24}$$

Gaaside molekulaarkineetiline teooria annab võrrandi

$$\frac{Mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \tag{25}$$

kus M — antud gaasi molekuli mass grammides;
v — molekuli keskmine liikumiskiirus cm/s;
T — absoluutne temperatuur;
k — Boltzmanni konstant;
kT — soojusliikumise intensiivsuse määr.

Boltzmanni konstant kujutab endast universaalset gaasikonstanti gaasi ühe molekuli jaoks:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}315 \cdot 10^7}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{deg} \cdot \text{molekul}}. \tag{26}$$

Avaldis $\frac{Mv^2}{2}$ väljendab gaasi molekuli keskmist kineetilist energiat.

Võrrandist (25) tulenevad järgmised järeldused.

1. Antud gaasi puhul M=const ja

$$v_1 : v_2 = \sqrt{T_1} : \sqrt{T_2}. \tag{27}$$

Seega: mida kõrgem on gaasi temperatuur, seda suurem on tema molekulide keskmine liikumiskiirus.

2. Antud temperatuuril (T=const) on molekuli keskmine liikumiskiirus seda väiksem, mida suurem on molekuli mass:

$$v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}. \tag{28}$$

Toome näitena mõnede gaaside molekulide keskmised liikumiskiirused normaalsetel füüsikalistel tingimustel.

Gaas	H_2	N_2	O_2	CO_2	Cl_2
Molekulmass	2	28	32	44	71
Molekulide keskmine liikumiskiirus m/s	1692,0	454,3	425,1	362,5	285,6

3. Erinevate gaaside puhul on püsival temperatuuril (T=const) korrutis kT samuti püsiv suurus. Järelikult

$$\frac{Mv^2}{2} = \text{const.} \qquad (29)$$

See valem näitab, et gaasi molekuli keskmine kineetiline energia on antud temperatuuril püsiv suurus, mis ei olene gaasi iseloomust.

Temperatuuril $T=273$ °K ($t=0$ °C)
$kT=1{,}38\cdot10^{-16}\cdot273=3{,}8\cdot10^{-14}$ erg/molekul.
Et 1 erg$=6{,}25\cdot10^{11}$ eV (vt. lisa, tabel VI), siis
$kT=6{,}25\cdot10^{11}\cdot3{,}8\cdot10^{-14}=2{,}4\cdot10^{-2}$ eV/molekul,

$$\frac{3}{2}kT=3{,}6\cdot10^{-2} \text{ eV/molekul.}$$

Iga gaasi molekuli keskmine kineetiline energia temperatuuril 0 °C on järelikult 0,036 eV.

Boltzmanni konstant seob omavahel absoluutse temperatuuri väärtusi Kelvini kraadides ja energeetilistes ühikutes (ergides): antud molekulide hulga puhul on gaasi temperatuur ergides võrdne Kelvini kraadides väljendatud temperatuuri, Boltzmanni konstandi ja molekulide arvu korrutisega. Näiteks ühe mooli gaasi puhul T (ergides)$=T°\text{K}\cdot k\cdot N_A$.

Valemis (25) esinev suurus v kujutab endast ruutkeskmist kiirust, mida on õigem tähistada sümboliga $\bar{v}$. Tema väärtuse arvutamiseks liidetakse üksikute molekulide kiiruste ruudud, jagatakse saadud summa molekulide arvuga ja tulemusest võetakse ruutjuur:

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{v_1^2+v_2^2+v_3^2+\ldots+v_n^2}{n}}, \text{ kui } n\to\infty.$$

Vastavalt sellele väljendab avaldis $\frac{M\bar{v}^2}{2}$ gaasi molekulide soojusliikumise keskmist kineetilist energiat antud temperatuuril.

Aine gaasilise oleku kineetikat käsitles esimesena D. Bernoulli 1738. aastal. Kineetilise teooria põhiseisukohti arendas edasi M. V. Lomonossov. Põhjalikku käsitlemist leidis see teooria Clausiuse, Boltzmanni ja Maxwelli töödes. Kaasaegne gaaside kineetiline teooria on välja töötatud J. I. Frenkeli poolt.

§ 3. VAN DER WAALSI VÕRRAND. Nagu juba eespool nimetatud, kehtivad gaaside seadused (Boyle'i-Mariotte'i, Gay-Lussac'i ja Avogadro seadused, Clapeyroni-Mendelejevi olekuvõrrand jt.) täielikult ainult ideaalsete gaaside puhul, kusjuures eeldusteks on, et

1) ideaalse gaasi molekulid sarnanevad elastsete kerakestega, mille summaarne maht on nii väike (gaasi poolt täidetava ruumalaga võrreldes), et seda võib mitte arvestada;

2) ideaalse gaasi molekulide vahel puuduvad külgetõmbejõud.

Kuid juba M. V. Lomonossov väitis, et gaaside kokkusurumisel tuleb arvestada gaasi molekulide enda mahtu.

Praktilised kogemused kinnitasid Lomonossovi väite õigsust. Kõrgetel rõhkudel kalduvad kõik reaalsed gaasid suuremal või väiksemal määral kõrvale ideaalsete gaaside seadustest, eriti Boyle'i-Mariotte'i seadusest. Lämmastiku ruumala näiteks väheneb rõhul 1000 atm üle kahe korra vähem, kui seda näeb ette nimetatud seadus. Ülikõrgete rõhkude kasutamise korral on kõrvalekaldumised veelgi suuremad. Näiteks rõhul 15 000 atm on lämmastiku tegelik ruumala üle 16 korra suurem, kui ta peaks olema vastavalt Boyle'i-Mariotte'i seadusele.

Põhjusi, miks reaalsed gaasid kalduvad kõrvale ideaalsete gaaside seadustest, seletab hollandi teadlane van der Waals (1873) järgmiselt. Ruumalas v sisalduvad gaasi molekulid võtavad sellest ruumalast enda alla teatava mittekokkusurutava osa b, mida nimetatakse molekulide omaruumalaks. Van der Waalsi järgi võrdub molekulide omaruumala üksikute molekulide ruumalade neljakordse summaga.

Välisrõhu suurenemisel molekulide omaruumala ei muutu. Gaasi üldruumala vähenemine toimub üksnes vaba ruumi ($V-b$) kahanemise arvel. Seepärast tuleb olekuvõrrandis $pV=RT$ asendada V avaldisega $V-b$, kusjuures $[b]=\frac{\text{liiter}}{\text{mool}}$.

Gaasi küllalt tugeval kokkusurumisel lähenevad tema molekulid üksteisele sedavõrd, et nende vahel hakkavad mõjuma vastastikused külgetõmbejõud.

Molekulide vastastikune külgetõmme on ekvivalentne siserõhuga (kohesioonirõhuga), mis analoogiliselt välisrõhuga p püüab vähendada gaasi ruumala.

Van der Waalsi järgi oleneb «siserõhk» p_i gaasi iseloomust ja suureneb võrdeliselt gaasi kontsentratsiooni ruuduga ehk pöördvõrdeliselt gaasi eriruumala ruuduga:

$$p_i=aC^2=aV^{-2}, \tag{30}$$

kus a — van der Waalsi konstant, mis oleneb gaasi iseloomust;
C — gaasi kontsentratsioon moolides liitri kohta (s. o. moolide arv ühes liitris gaasis);
$1/V$ — kontsentratsiooni pöördväärtus, gaasi eriruumala liitrites mooli kohta ($C=\frac{1}{V}$).

Valemist (30) $a=p_i C^{-2}$, millest

$$[a]=\text{atm} : \frac{\text{mool}^2}{\text{l}^2}=\frac{\text{atm}\cdot\text{l}^2}{\text{mool}^2}.$$ [1]

Eespool toodust järeldub, et reaalsete gaaside puhul tuleb Clapeyroni-Mendelejevi võrrandis asendada p avaldisega $p+aV^{-2}$. Võttes arvesse ka molekulide omaruumala b, saame van der Waalsi võrrandi ühe mooli reaalse gaasi jaoks:

$$(V-b)\ (p+aV^{-2})=RT. \tag{31}$$

Tabelis 8 on antud van der Waalsi konstandid mõnede gaaside jaoks.

Van der Waalsi võrrand vastab reaalse gaasi olekule tunduvalt paremini kui Clapeyroni-Mendelejevi võrrand, mis on tuletatud ideaal-

---

[1] Konstandi a dimensiooniks on $\frac{(\text{rõhk})\cdot(\text{ruumala})^2}{(\text{mool})^2}$. SI süsteemis $[a]=\frac{(\text{N/m}^2)\cdot(\text{m}^3)^2}{\text{mool}^2}=\frac{\text{N}\cdot\text{m}^4}{\text{mool}^2}$. Konstandi b dimensiooniks on $\frac{(\text{ruumala})}{(\text{mool})}$. SI süsteemis $[b]=\frac{\text{m}^3}{\text{mool}}$.

VAN DER WAALSI KONSTANDID

Gaas	a	$b \cdot 10^2$	Gaas	a	$b \cdot 10^2$
He	0,034	2,36	HCl	3,8	4,1
H_2	0,245	2,67	NH_3	4,0	3,6
O_2	1,32	3,12	C_2H_2	4,4	5,1
N_2	1,38	3,94	C_2H_4	4,5	5,6
CO	1,49	4,00	Cl_2	5,5	4,9
CO_2	3,60	4,28	SO_2	6,7	5,6

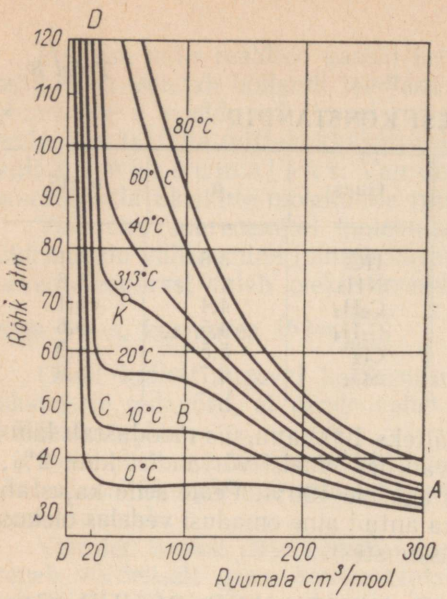
sete gaaside jaoks. Kui rõhk on näiteks 1000 atm, siis moodustab lämmastiku puhul kõrvalekaldumine van der Waalsi võrrandist kuni 2%, Clapeyroni-Mendelejevi võrrandist aga üle 100%. Peale selle kajastab van der Waalsi võrrand osaliselt ka antud aine omadusi vedelas olekus (näiteks molekulaarse siserõhu küsimustes).

§ 4. GAASIDE VEELDAMINE. KRIITILISED RÕHUD. Gaaside ja küllastumata aurude omaduste sarnasus viib mõttele, et gaasid kujutavad endast tegelikult vedelike küllastumata aure. Küllastumata auru on võimalik muuta küllastunud auruks ja edasi ka veeldada. Selleks on olemas kaks viisi — kokkusurumine ja jahutamine. 1823. aastal õnnestus Faraday'l madala temperatuuri ja kõrge rõhu abil veeldada mõningaid gaase, näiteks süsinikdioksiidi, ammoniaaki, kloori jt. Vesiniku, hapniku, lämmastiku, süsinikoksiidi, lämmastikoksiidi ja õhu veeldamine aga ei läinud tal korda isegi siis, kui ta rakendas kõige madalamaid temperatuure ja kõige kõrgemaid rõhke, mida tollal oli võimalik saavutada. Sellepärast tekkis arvamus, et nimetatud gaase pole üldse võimalik vedelikeks muuta, ja neid hakati nimetama «püsivateks gaasideks». Edasised uurimised aga näitasid, et ka «püsivaid gaase» on siiski võimalik veeldada.

Mendelejev (1860) ja Andrews (1869) avastasid, et igale gaasile on iseloomulik teatav temperatuur, millest kõrgemal seda gaasi pole võimalik veeldada, ükskõik kui kõrget rõhku selleks ka ei kasutataks. Mendelejev nimetas seda temperatuuri absoluutseks keemistemperatuuriks, Andrews *kriitiliseks temperatuuriks*. Rõhku, mis on vajalik gaasi veeldamiseks kriitilisel temperatuuril, nimetatakse *kriitiliseks rõhuks*; ühe mooli aine ruumala kriitilisel rõhul ja temperatuuril nimetatakse *kriitiliseks mooliruumalaks*.

Kriitilise oleku olemust aitavad seletada Amagát' katsed CO_2 veeldamise alal. Nende katsete tulemused on joonisel 11 graafiliselt kujutatud p—V-koordinaadistikus (süsinikdioksiidi isotermid).

Vaatleme 10 °C isotermi. Sellel vastab ainult lõik AB gaasilisele olekule, mis allub Boyle'i-Mariotte'i seadusele. Lõik BC vastab olekule



Joon. 11. Gaasi (CO_2) isotermid.

«vedelik — küllastunud aur» ja järsult ülespoole suunduv lõik *CD* vedelale olekule. Temperatuuri tõusmisel muutuvad horisontaalsed lõigud (mis vastavad olekule «vedelik — küllastunud aur») järjest lühemaks, kadudes temperatuuril 31,3 °C. Temperatuuridel üle 31,3 °C ei õnnestu süsinikdioksiidi enam veeldada mingisuguse rõhu abil, kusjuures temperatuuri edasisel tõusmisel omandavad isotermid järjest enam ideaalse gaasi isotermidele iseloomuliku kuju. Seega on CO_2 puhul kriitiliseks temperatuuriks 31,3 °C.

Aine kriitilise oleku üheks põhiliseks iseärasuseks on asjaolu, et kui temperatuur ületab kriitilise temperatuuri, siis ei saa mingisugusel rõhul eksisteerida kahest faasist koosnev tasakaalusüsteem «vedelik ⇌ ⇌ selle vedeliku küllastunud aur». Kriitilise oleku saabumisel ühtlustuvad vedela faasi ja aurufaasi tihedused, menisk faaside vahel kaob ning faaside piirpinna energia muutub nulliks.

Mida madalam on aine keemistemperatuur normaalrõhul, seda madalam on ka selle aine kriitiline temperatuur.

Kriitiline temperatuur on aine tähtis füüsikaline konstant.

Tabelis 9 on toodud mõnede ainete kriitilised temperatuurid ja rõhud.

Tabelist selgub, et sellistele gaasidele, nagu heelium, hapnik, vesinik ja lämmastik, on iseloomulik väga madal kriitiline temperatuur. Neid gaase nimetatigi omal ajal püsivateks gaasideks, sest siis ei tuntud veel viise küllalt madalate temperatuuride saamiseks.

Kriitilise oleku teooriast järeldub, et auru ja gaasi vahel puudub põhimõtteline erinevus ja et kõiki gaase on võimalik veeldada, kui selleks kasutada vastavatest kriitilistest temperatuuridest madalamaid temperatuure.

Tabel 9

MÕNEDE AINETE KRIITILISED TEMPERATUURID JA RÕHUD

Aine	Kriitiline	
	temperatuur °C	rõhk atm*
Vesi H_2O	374,2	217,5
Benseen C_6H_6	288,5	47,89
Etanool C_2H_5OH	243,1	63,1
Dietüüleeter $(C_2H_5)_2O$	193,8	35,6
Ammoniaak NH_3	132,4	111,5
Vesinikkloriid HCl	51,4	81,6
Süsinikdioksiid CO_2	31,3	73,0
Metaan CH_4	—82,5	45,8
Hapnik O_2	—118,8	49,7
Süsinikoksiid CO	—139,0	35,0
Lämmastik N_2	—147,1	33,5
Vesinik H_2	—239,9	12,8
Heelium He	—267,4	2,26

* SI süsteemis 1 füüsikaline atmosfäär $= 1{,}01325 \cdot 10^5$ N/m^2.

AINE VEDEL OLEK

§ 5. ÜLDISELOOMUSTUS. Vedelike puhul ei piisa molekulide soojusliikumise keskmisest kineetilisest energiast enam molekulidevaheliste külgetõmbejõudude ületamiseks. Vedeliku sees oleva molekuli A_1 (pinnal asetsevaid vedeliku molekule vaatleme eraldi) sattumisel mingi teise molekuli A_2 jõuvälja tõmbuvad mõlemad molekulid nende vahel valitsevate kohesioonijõudude mõjul teineteise poole. Molekulide A_1 ja A_2 vaheline kohesioonitoime kestab vedeliku puhul mõõtmatult kauem kui gaasi puhul, kusjuures mõlemad molekulid jätkavad korrapäratut soojusliikumist teatava keskpunkti ümber, mis asetseb nende molekulide jõuväljade piirkonnas (molekulide A_1 ja A_2 konjugeeritud soojusliikumine). Vedela oleku erinevus tahkest olekust seisab selles, et teatava aja järel teeb molekul A_1 hüppe molekuli A_2 juurest mõne teise molekuli juurde, seejärel leiab endale kolmanda «partneri» jne. Seetõttu ongi vedelikele iseloomulik voolavus, kusjuures nad omandavad alati selle anuma kuju, milles nad asetsevad.

Ent kuigi vedeliku molekuli kineetilisest energiast piisab molekuli lahtirebimiseks ühest «partnerist» ja üleviimiseks teise «partneri» juurde, ei ole see energia küllaldane molekuli täielikuks eemaldamiseks naabermolekulide kohesioonijõudude mõjupiirkonnast (nagu seda võib märgata gaaside puhul). Ainult üksikud kõige kiiremad molekulid suudavad aurustumise protsessis vedelikust lahkuda.

Vedeliku molekulid asetsevad seetõttu üksteisele palju lähemal kui gaasi molekulid. Mitmesuguste vedelike molekulide vaheliseks kesk-

miseks kauguseks on enamikul juhtudel ligikaudu 3 Å.[1] Näiteks vee molekulid asetsevad temperatuuril 25 °C üksteisest keskmiselt 2,9 Å kaugusel. Molekulaarse toime raadius (10 Å) on sellest vahemaast märgatavalt suurem. Seega ei välju vedeliku molekulid oma korrapäratul soojusliikumisel kohesioonijõudude mõjupiirkonnast. Seepärast ongi vedelikel alati kindel ruumala.

Vedeliku molekulid püüavad paigutuda ruumis suuremal või väiksemal määral korrapäraselt (täpsemalt — püüavad luua ajutisi tasakaaluseisundeid). Sellest räägib asjaolu, et röntgeni-struktuurianalüüsil on vedelikes võimalik avastada nn. sübotaktilisi rühmi. Viimased koosnevad väikesest hulgast molekulidest, mis lühikese ajavahemiku vältel moodustavad korrapärase kristallivõre. Võib isegi väita, et mikroruumalades meenutavad vedelikud kogu oma struktuuriga tahket ainet. Seetõttu võime igasugust vedelikku käsitleda paljude üksteise suhtes korrapäratult paiknevate ebapüsivate submikrokristallide[2] kogumikuna. Molekulide soojusliikumine hajutab selliseid kristallitaolisi moodustisi, kohesioonijõud aga taastavad neid, kusjuures mõlemad vastassuunalised protsessid oma ühtsuses kulgevad lakkamatult. Vedeliku sellist struktuuri nimetatakse kvaasikristalliliseks.

Vedelikud asetsevad oma olemuselt gaaside ja tahkete ainete vahel. Kokkuvõttes võib öelda, et vedelikele ja gaasidele on iseloomulikud järgmised ühised omadused:

1) voolavus, s. t. kindla kuju puudumine;

2) amorfsus ja isotroopsus, s. o. omaduste ühetaolisus kõigis suundades.

Tahkeid aineid iseloomustab samal ajal kindel kristalliline struktuur. Kuid vedelikel on ka selliseid omadusi, mis lähendavad neid tahketele ainetele. Nimetame neist omadusist järgmisi:

1) vedelikel on samasugune mahupüsivus nagu tahketel kehadel; nad avaldavad elastset vastupanu nii igakülgsele survele kui ka igakülgsele tõmbele; selleks, et näiteks vee ruumala vähendada kaks korda, tuleks tema kokkusurumiseks kasutada rõhku ligikaudu 10 000 atm (see on 20 000 korda suurem rõhust, mida läheks normaaltingimustel vaja gaasi ruumala kahekordseks vähendamiseks), elavhõbeda ruumala samasuguseks vähendamiseks oleks tarvis umbes 1 000 000 atm suurust rõhku jne.;

2) üksikutes vedelikes esinevad kristallilise ehituse algmed.

Tuntakse veel teisigi omadusi, mis lähendavad vedelat ja tahket agregaatolekut teineteisele.

Mida lähemal on vedeliku temperatuur külmumistemperatuurile, seda rohkem sarnaneb ta struktuurilt tahke ainega. Keemistemperatuuri läheduses sarnanevad vedelikud mitmes suhtes reaalsete gaasidega.

Vedelike omadustele avaldab väga suurt mõju nende molekulide polaarsus. Sel juhul lisandub mittepolaarsete molekulide vahelistele

[1] SI süsteemi ühikutes 1 Å = 10^{-10} m = 100 pm (pikomeetrit).

[2] Nähtamatud ka kõige täiuslikumates mikroskoopides.

külgetõmbejõududele polaarsete molekulide erimärgiliselt laetud osade vastastikune toime. Selliste vedelike puhul, nagu vesi, vedel ammoniaak jt., etendab tähtsat osa ka vesinikside. Molekulidevahelise vastastikuse toime tulemusel võivad vedelikes moodustuda suurema või väiksema püsivusega molekulaarsed kompleksid. Kui molekulidevaheline side sellises kompleksis on nõrk, siis laguneb kompleks osakeste soojusliikumise hajutava toime tulemusel. Vastasel korral aga võtavad kompleksid tervikuna osa kineetilisest liikumisest. Selliste komplekside moodustumise nähtust nimetatakse assotsiatsiooniks (liitumiseks). Assotsieerunud vedelike hulka kuuluvad vesi, alkoholid, atsetoon, vedel ammoniaak ja teised.

Assotsiatsioon suurendab vedelike erisoojust, muudab nende keemistemperatuuri ja aurustumissoojust. Kui näiteks vesi ei koosneks polaarsetest molekulidest ega kuuluks assotsieerunud vedelike hulka, siis asetseks tema keemistemperatuur mitukümmend kraadi allpool Celsiuse nulli.

Vedeliku temperatuuri tõusmisel ja molekulide kineetilise liikumise tugevnemisel hakkavad kompleksid lagunema, kusjuures nende lagunemine toimub seda intensiivsemalt, mida nõrgemad on molekulidevahelised külgetõmbejõud. Tasakaal

$$\left[\begin{array}{l}\text{vedeliku molekulide assotsieeru-}\\ \text{mine kompleksideks}\end{array}\right] \rightarrow \left[\begin{array}{l}\text{komplekside dissotsieerumine}\\ \text{üksikuteks molekulideks}\end{array}\right]$$

nihkub temperatuuri tõusmisel paremale, temperatuuri alanemisel vasakule. Keeva vedeliku aurus molekulaarsed kompleksid tavaliselt puuduvad.

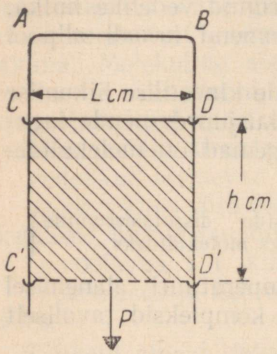
Vedeliku molekulide vastastikune toime (siserõhk) on ekvivalentne vedelikku kokkusuruva välisrõhuga. Vedelike siserõhkusid saab seetõttu leida vastavate vedelike katseliselt määratavate kokkusurutavuste põhjal. Sellisel viisil arvutatud siserõhkude väärtused on ligikaudsed, kuid nende omavaheline võrdlemine pakub siiski küllalt huvitavat pilti. Nii on vee siserõhk 14 600 atm, etanooli siserõhk 3 900 atm, benseeni siserõhk 380 atm ja eetri siserõhk 270 atm.

Siserõhu väärtustes väljendub van der Waalsi valemis arvestatud molekulidevaheliste jõudude, dipoolide vastastikuse toime ja vesiniksideme summaarne efekt. Viimase osatähtsus siserõhus on väga suur. Nii näiteks on teada, et PCl_3, PCl_5 ja teiste polaarsete vedelike puhul, mille molekulide vahel vesiniksidet ei saa tekkida, ei assotsieeru molekulid kuigi nimetamisväärselt. Siserõhk on sellistes vedelikes suhteliselt väike.

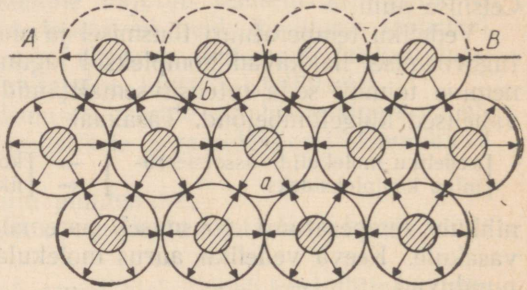
Vedelike struktuuri suur tihedus viib selleni, et vedelike omadustes hakkab olulist osa etendama molekulide kuju. Kui näiteks vedeliku molekulid kujutavad endast väljavenitatud moodustisi, siis on nende kineetiline liikumine raskendatud, mistõttu nende paigutus kujuneb enam-vähem korrapäraseks. Tekivad vedelad kristallid. Niisugused vedelikud on a n i s o t r o o p s e d nagu tahked kristallilised kehadki (lk. 77).

Varasemad seisukohad aine vedela oleku küsimuses põhinesid ettekujutusel, et vedelikud kujutavad endast korrapäratult liikuvate ja kaootiliselt paiknevate molekulide kogumikke. Eespool toodu põhjal aga veendusime, et olukord pole sugugi nii lihtne. Vedelike sisestruktuur on tunduvalt keerukam mitte ainult gaaside, vaid ka kristalliliste ainete sisestruktuurist. Ainete vedela oleku teooria areneb tänapäeval jõudsalt edasi.

§ 6. PINDPINEVUS JA PINNAENERGIA. Joonisel 12 on kujutatud peenest traadist valmistatud raam, mille külge CD saab vabalt üles-alla liigutada. Kui selline raam kastetakse seebilahusesse, siis moodustub temas kahepoolne (s. o. kahe välispinnaga) seebikile, mis kokku tõmbudes püüab lähendada raami külge CD küljele AB.



Joon. 12. Pindpinevuse määramise skeem.



Joon. 13. Pindpinevuse tekkimise skeem.

Külge CD saab tasakaalus hoida, kui temale riputada teatav koormis P. Sellele koormisele vastav raskusjõud iseloomustab seebikiles toimivate jõudude suurust. Neid jõude nimetatakse pindpinevusjõududeks ehk lihtsalt p i n d p i n e v u s e k s. Pindpinevust mõõdetakse düünides 1 cm kohta (dyn/cm) ja tähistatakse tähega σ (sigma):

$$\sigma = \frac{P}{L}.^{1} \qquad (32)$$

Kui liikuva külje CD pikkus oleks 1 cm, siis oleks kile hoidmiseks väljavenitatud olekus vajalik jõud $P=2\sigma$ (sest kontuuris on kahepoolne kile). Venitades külje CD h cm kaugusele (asendisse $C'D'$), peaksime tegema tööd $2\sigma h$ (töö võrdub teatavasti jõu ja tee pikkuse korrutisega). See on kahepoolse kile väljavenitamiseks vajalik töö. Tähistame ühepoolse kile (niisugust kilet kujutab enesest näiteks

[1] Tegelikult peab esitatud käsitlusviisi puhul olema $2\sigma = \frac{P}{L}$, sest suurus σ iseloomustab kile ühe välispinna omadusi, neid pindu on siin aga kaks (vrd. järgmine tekstilõik). — *Toim.*

vedeliku pinnakiht) väljavenitamiseks vajaliku töö tähega W. Selle väärtus peab ilmselt olema kaks korda väiksem:

$$W = \sigma h. \tag{33}$$

Kooskõlas energia jäävuse seadusega peab valemis (33) näidatud energia kile kokkutõmbumisel eralduma. See võimaldab väita, et igasugune vedeliku pinnakiht sisaldab teatavat energiavaru, mille arvel vedelik püüab vähendada oma vaba pinda (näiteks väike vedelikutilk püüab omandada kera kuju, sest kõigist antud ruumalaga geomeetrilistest kehadest on keral väikseim pindala).

Vedeliku vabas pinnas peituvat energiavaru nimetatakse *vaba ks pinnaenergiaks*. Viimane võrdub tööga, mis on vajalik pinnakihi molekulide laialilükkamiseks seoses uute molekulide juurdetulekuga vedeliku sisekihtidest. Vaba pinnaenergia mõõtühikuks on erg/cm² ja teda tähistatakse samuti tähega σ. Kui valemis (33) võtta $h=1$, siis $W=\sigma$. Seega väljendab σ energiat, mida tuleb kulutada 1 cm² uue pinna moodustamiseks.

Et erg=dyn·cm, siis $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$.[1]

Sellest näeme, et pindpinevus ja vaba pinnaenergia on väärtustelt omavahel võrdsed, erinedes teineteisest ainult mõõtühiku poolest. Pindpinevus ja pinnaenergia on igale vedelikule iseloomulikud suurused. Kui vedeliku pindala on S, siis kogu pinna vaba energia

$$W = S\sigma. \tag{34}$$

Erilise pinnakihi moodustumist vedeliku ja mingi teise keskkonna, näiteks õhu vahel seletatakse järgmiselt. Kujutleme molekuli a, mis asetseb vedeliku sees (joon. 13). See molekul on igast küljest ühtlaselt ümbritsetud teiste molekulidega, nii et kõik külgetõmbejõud on täielikult kompenseeritud (tasakaalustatud). Molekuli a kõigi külgetõmbejõudude resultant on seega võrdne nulliga. Sedasama võib öelda ka kõigi teiste vedeliku sisekihtides asetsevate molekulide kohta. Teistsuguses olukorras aga viibivad vedeliku pinnakihi molekulid. Molekulile b näiteks mõjuvad külgetõmbejõud ainult ühelt poolt — alt. Ülalt, s. o. vedeliku kohal oleva gaasilise faasi poolt külgetõmbejõude molekulile b peaaegu ei mõju, sest gaasi molekule on ruumalaühikus palju vähem kui vedeliku molekule. Molekulile b mõjuvad külgetõmbejõud pole seega vastastikku tasakaalustatud, vaid moodustavad teatava resultantjõu, mis on suunatud pinnaga perpendikulaarselt vedeliku sisemusse. Samasugused jõud mõjustavad ka kõiki teisi pinnakihi molekule. Vedeliku pinnakiht avaldab seega rõhku vedeliku sisekihtidele. Seda rõhku nimetatakse *molekulaarrõhuks*.

[1] SI süsteemis on pindpinevuse mõõtühikuks N/m ja pinnaenergia mõõtühikuks J/m². Ka siin $\frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}\cdot\text{m}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}}$.

§ 7. PINDPINEVUSE MÄÄRAMISE VIISE. Tuntakse mitut erinevat meetodit pindpinevuse määramiseks. Tähtsamad neist on järgmised.

1. Tilkade loendamise meetod (stalagmomeetri meetod). See meetod põhineb asjaolul, et kapillaartoru otsast aeglaselt eralduva tilga mass oleneb vedeliku ja õhu kokkupuutepinna pindpinevusest. Olgu σ_0 ühe vedeliku pindpinevus ja m_0 selle vedeliku tilga mass, σ ja m aga teise vedeliku vastavad suurused. Sel juhul

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{m}{m_0},$$

millest

$$\sigma = \sigma_0 \frac{m}{m_0}. \tag{35}$$

Katse teostamiseks kasutatakse spetsiaalset klaasist pipetti, mida nimetatakse stalagmomeetriks. Stalagmomeetri keskosa on laiem, alumine osa aga kujutab endast kapillaari (joon. 14). Reservuaarist ülal- ja allpool on pipetile kantud vastavad märgid (kriipsud).

Stalagmomeeter täidetakse ülemise märgini vedelikuga, mille pindpinevus on teada. Selliseks vedelikuks on tavaliselt vesi (temperatuuril 20 °C σ_0=72,75 dyn/cm). Vedelikul lastakse kuni alumise märgini aeglaselt välja voolata, kusjuures loendatakse tekkivad tilgad. Ühe tilga mass on arvutatav valemist

$$m_0 = \frac{Vd_0}{n_0}, \tag{a}$$

kus V — väljavoolanud vedeliku ruumala;
d_0 — vedeliku tihedus (vee puhul temperatuuril 20 °C d_0=0,998 g/cm³);
n_0 — tilkade arv.

Edasi täidetakse stalagmomeeter uuritava vedelikuga ja määratakse samuti tilkade arv n. Ühe tilga mass

$$m = \frac{Vd}{n}, \tag{b}$$

kus d — uuritava vedeliku tihedus (tavaliselt võetakse tabelist);
n — uuritava vedeliku tilkade arv.

Asetades avaldised *(a)* ja *(b)* valemisse (35), saame

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 d}{n d_0}. \tag{36}$$

Selle valemi abil arvutataksegi uuritava vedeliku pindpinevus.

2. Gaasimullide suurima rõhu määramise meetod. Sel põhimõttel töötavatest aparaatidest on kõige levinum Rebinderi aparaat (joon. 15). Kui toru a kapillaarne ots paigutatakse vedelikku ja seejärel tekitatakse torus ülerõhk (näiteks õhu väljaimemise teel torust b), siis teataval rõhul p väljub kapillaarist õhumull. Rõhk p on võrdeline vedeliku pindpinevusega σ. Rõhk p, pindpinevus σ ja toru a kapillaarse otsa raadius r on omavahel järgmises seoses:

$$rp = 2\sigma, \tag{37}$$

millest

$$\sigma = \frac{rp}{2}. \tag{a}$$

Kasutades vedelikku, mille pindpinevus σ_0 on teada (näiteks vett), saame kapillaarse otsaga toru a abil leida rõhu p_0, mille puhul selles vedelikus eraldub kapillaarist gaasimull. Sel juhul

$$\sigma_0 = \frac{rp_0}{2}. \tag{b}$$

Jagades võrrandi *(a)* võrrandiga *(b)*, saame

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0},$$

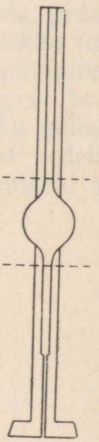
millest

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{p_0} p. \tag{38}$$

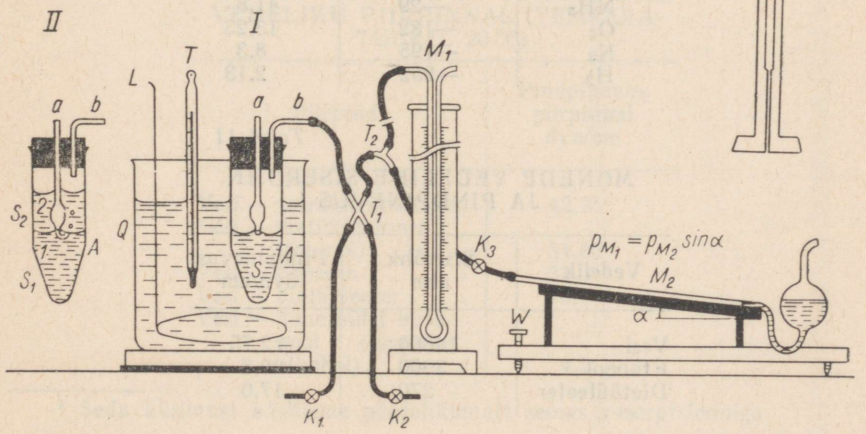
Mõõtes manomeetri abil p_0 ja p ning teades σ_0 väärtust (vee puhul 72,75 dyn/cm), saame seega arvutada uuritava vedeliku pindpinevuse vedeliku ja gaasi piirpinnal.

Rebinderi aparaadi abil on võimalik mõõta pindpinevust ka kahe

Joon. 14. Stalagmomeeter.



Joon. 15. Rebinderi aparaadi skeem:
M_1 — vertikaalmanomeeter; M_2 — kaldmanomeeter; W — reguleerimiskruvi; Q — vesitermostaat; T — termomeeter; L — segisti; A *(I, II)* — Rebinderi anumad uuritava vedelikuga; K_1, K_2 — kraanid vaakuumi või atmosfääriga ühendamiseks; K_3 — kraan kaldmanomeetri väljalülitamiseks; S, S_1, S_2 — uuritavad vedelikud; a *(I, II)* — kapillaarse otsaga torud; r_1, r_2 — klaasist ühendustorud.



mitteseguneva vedeliku piirpinnal (vt. joon. 15, *II*). Toru *a* täidetakse sel juhul vedelikuga S_2. Rõhul *p* väljub kapillaarist vedeliku S_2 tilk.

3. Rõnga lahtirebimise meetod. Vedeliku pinnale asetatakse niitide abil ülesriputatud plaatinarõngas. Seejärel tehakse kindlaks, kui suur jõud on vajalik rõnga lahtirebimiseks vedeliku pinnast, ja arvutatakse vastava valemi abil vedeliku pindpinevus.

Allpool toome andmeid mõnede vedelike pindpinevuse kohta.

MÕNEDE VEDELIKE PINDPINEVUS DYN/CM (TEMPERATUURIL 20 °C)

Vesi	H_2O	72,75	Atsetoon	CH_3COCH_3	23,70
Glütseriin	$C_3H_5(OH)_3$	63,00	Metanool	CH_3OH	22,61
Benseen	C_6H_6	28,88	Etanool	C_2H_5OH	22,30
Etaanhape	CH_3COOH	27,63	Dietüüleeter	$(C_2H_5)_2O$	17,00

Väga suur pindpinevus on metallidel sulas olekus (vt. tabel 10). Pindpinevus on seoses vedeliku siserõhuga: mida suurem on siserõhk, seda suurem on ka pindpinevus (tabel 11). Mida suuremad on vedeliku molekulide vastastikuse külgetõmbe jõud, seda suurem on nende jõudude resultant, mis on suunatud vedeliku sisemusse, ja seda suurem on molekulaarrõhk.

Tabel 10

MÕNEDE AINETE PINDPINEVUS

Aine	Temperatuur °C	Pindpinevus dyn/cm
Cu	1080	581,0
Pb	325	509,0
Hg	20	471,6
NaCl	801	114
NH_3	—29	41,8
O_2	—182	13,23
N_2	—195	8,3
H_2	—252	2,13

Tabel 11

MÕNEDE VEDELIKE SISERÕHK JA PINDPINEVUS

Vedelik	Siserõhk atm	Pindpinevus dyn/cm
Vesi	14600	72,75
Etanool	3900	22,8
Dietüüleeter	270	17,0

§ 8. PINDPINEVUSE OLENEVUS TEMPERATUURIST. Pindpinevus oleneb mitte ainult vedeliku iseloomust, vaid ka temperatuurist. Temperatuuri tõusmisel pindpinevus väheneb (tabel 12).

Kriitilisel temperatuuril muutub pindpinevus nulliks ja faaside piirpind (vedelik — aur) kaob.

Tabel 12

VEE PINDPINEVUSE OLENEVUS TEMPERATUURIST

Temperatuur °C	Pindpinevus dyn/cm	Temperatuur °C	Pindpinevus dyn/cm
0	75,64	30	71,18
5	74,92	35	70,45
10	74,22	40	69,69
15	73,49	60	66,18
18	73,05	90	60,75
20	72,75	100	58,85
25	71,97		

§ 9. PINDPINEVUS KAHE VEDELIKU PIIRPINNAL. Eespool käsitlesime auru või õhuga kokkupuutuva vedeliku pindpinevust. Gaasiline faas ei avalda vedeliku pinnakihi molekulidele peaaegu mingisugust toimet. Kui aga antud vedelikuga puutub kokku mingi teine vedelik, siis on pindpinevus teistsugune (näiteks vee pindpinevus süsteemis vesi—benseen). Olukorda komplitseerib siin see, et tavaliselt pole tegemist puhaste vedelikega, vaid esimese vedeliku küllastunud lahusega teises ja vastupidi (mingi aine lahustumisel vedelikus viimase pindpinevus muutub).[1] Tabelis 13 on toodud mõningaid andmeid vee kohta.

Tabel 13

PINDPINEVUS VEE JA ORGAANILISE VEDELIKU PIIRPINNAL (TEMPERATUURIL 20 °C)

Piirpind	Pindpinevus piirpinnal dyn/cm
Vesi — tetraklorometaan	42,75
Vesi — metüülbenseen (toluool)	34,60
Vesi — benseen	33,0
Vesi — dietüüleeter . . .	10,0
Vesi — 3-metüül-1-butanool (isoamüülalkohol)	4,2

[1] Seda küsimust käsitleme põhjalikumalt seoses adsorptsiooniga.

Pindpinevus vee ja orgaanilise lahusti piirpinnal on seda väiksem, mida suurem on nende vedelike vastastikune lahustuvus.

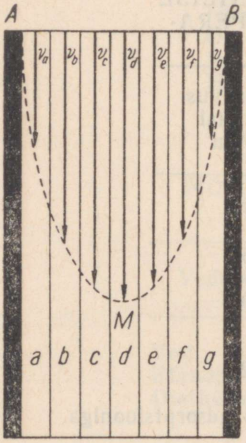
Üks huvitavamaid pindpinevuse avaldusi on väikeste kamprikristallide «tantsisklev» liikumine puhtal veepinnal. N. Kolarov täheldas sellist liikumist ka söe ja paljude anorgaaniliste ühendite ($MgCO_3$, $BaCO_3$, NaCl, $NaHCO_3$, $CuSO_4$ jt.) pindaktiivsete ainetega (amüülalkoholi, eetri, tärpentiniga jt.) immutatud poorsete tükikeste puhul. Kolarov tegi kindlaks, et nimetatud nähtus oleneb aine lahustumise kiirusest, sorptsiooni ja desorptsiooni tasakaalu olukorrast, fluktuatsioonidest pindpinevuse väärtustes ja mikropooride olemasolust.

§ 10. VEDELIKE SISEHÕÕRE (VISKOOSSUS). Segades glütseriini, suhkrusiirupit või mõnda teist analoogilist vedelikku klaaspulgaga, tunneme, et viimase liikumine on teataval määral takistatud. Katseklaasist või kolvist voolavad need vedelikud välja aeglaselt. Selliseid vedelikke nimetatakse viskoosseteks. Vesi, alkohol ja eeter näiteks on väikese viskoossusega vedelikud. Viskoossust võib käsitleda vedelike liikumisel tekkiva sisehõõrdena, mis omakorda on põhjustatud väga suurtest molekulidevahelistest külgetõmbejõududest.

Jälgime mingi vedeliku (näiteks vee) aeglast voolamist mööda toru. Toru seinaga vahetult kokkupuutuv vedelikukiht on liikumatu. Järgmised vedelikukihid liiguvad, kusjuures nende liikumiskiirused on seda suuremad, mida lähemal nad asetsevad toru telgjoonele.

Voolamiskiiruste vähenemine silindri telgjoonest seinani toimub statsionaarse voolamise puhul mööda parabooli. Joonisel 16 on skemaatiliselt kujutatud selline voolamine. Vedelikujoa võime mõttes jaotada suureks hulgaks lõpmata õhukesteks kihtideks *a*, *b*, *c*, *d* jne. Üksikute kihtide liikumiskiirused on joonisel kujutatud nooltega v_a, v_b, v_c jne. Tsentraalse kihi kiirus v_d on maksimaalne. Kihtide liikumiskiiruste muutumist kujutab parabool *AMB*.

Kui voolav vedelik on jaotatud lõpmata õhukesteks kihtideks, siis erineb kiirus v_b kiirusest v_a lõpmata väikese suuruse dv võrra, kusjuures $v_b = v_a + dv$. Tähistame naaberkihtide vahekauguse dx abil.



Joon. 16. Kiiruste jaotus vedeliku laminaarsel voolamisel kapillaartorus (skeem).

Suhe $\frac{dy}{dx}$ iseloomustab sel juhul lõpmata õhukeste vedelikukihtide liikumiskiiruste kasvamist silindri seinast telgjoone suunas (risti toru seinaga). See suhe kujutab endast kiiruse gradienti, s. o. kiiruse v muutumist pikkusühiku kohta.

Kui teineteise naabruses asetsevad vedelikukihid liiguvad erineva kiirusega, siis tekib nende vahel teatav jõud F, mis püüab liikumiskiirusi ühtlustada. Kiiremini liikuvat vedelikukihti püüab see jõud aeglustada, aeglasemalt liikuvat vedelikukihti aga kiirendada. Lihtsaimal juhul on jõud F ilmselt võrdeline kokkupuutepinnaga S ja kiiruse gradiendiga $\frac{dv}{dx}$. Siit tuleneb Newtoni valem

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \tag{39}$$

kus η tähistab viskoossust ehk sisehõõrdetegurit. Viimane on antud vedeliku jaoks iseloomulik suurus.

Valemi (39) põhjal võime öelda, et antud vedeliku viskoossus η võrdub jõuga F, kui kahe vedelikukihi kokkupuutepinna suurus on üks pindalaühik ($S=1$) ja ühe pikkusühiku kohta muutub vedeliku kiirus ühe kiirusühiku võrra $\left(\frac{dv}{dx}=1\right)$. Vedelikke, mille puhul kehtib valem (39), nimetatakse njuutoni vedelikeks. Praktikas esineb palju vedelikke, mis suuremal või väiksemal määral kalduvad kõrvale Newtoni valemist. Nende hulka kuuluvad näiteks mitmesuguste kõrgmolekulaarsete ainete lahused. Nimetatud kõrvalekaldumiste põhjusi käsitleme hiljem.

Viskoossuse mõõtühiku tuletamiseks toome suuruse η valemist (39) välja:

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{dx}{dv}.$$

Paremal pool võrdsusmärki olevate suuruste mõõtühikud on järgmised: F — dyn, S — cm^2, dx — cm, dv — cm/s. Seega

$$[\eta] = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{cm/s}} = \frac{\text{dyn} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2}.$$

Et 1 dyn$=1\ \text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$, siis saame viskoossuse mõõtühikuks

$$[\eta] = \frac{\text{dyn} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{s}^2} \cdot \frac{\text{s}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}} = \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Seda ühikut nimetatakse prantsuse teadlase Poiseuille' auks puaasiks (lühendatult P). Kasutatakse ka sentipuaasi (1 cP$=$ $=0{,}01$ P).

Voolamise tingimustes vaadeldavat viskoossust nimetatakse dünaamiliseks viskoossuseks. Dünaamilise viskoossuse SI süsteemi mõõtühiku leidmiseks võib kasutada valemiga (39) täiesti analoogilist valemit

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{z_2 - z_1}{v_2 - v_1},$$

kus z_2—z_1 on kahe lõpmata õhukese kihi vaheline kaugus, kusjuures nende kihtide liikumiskiirused on vastavalt v_2 ja v_1. Tähtede F ja S tähendused on samad, mis valemis (39).

Mõõtühikuteks on: jõud — N, pindala — m^2, kaugus — m, kiirus — m/s. Seega dünaamilise viskoossuse mõõtühik

$$\frac{N}{m^2} \cdot \frac{m}{m/s} = \frac{N \cdot s}{m^2}.$$

Arvestades, et $N = kg \cdot m \cdot s^{-2}$, võime kirjutada

$$\left[\begin{matrix}\text{dünaamilise viskoossuse} \\ \text{SI süsteemi mõõtühik}\end{matrix}\right] = \frac{N \cdot s}{m^2} = \frac{kg \cdot m}{s^2} \cdot \frac{s}{m^2} = \frac{kg}{m \cdot s} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}.$$

See ühik (njuuton-sekund ruutmeetri kohta) on puaasist 10 korda[1] suurem:

$$1\ P = 0{,}1\ N \cdot s/m^2,$$
$$1\ cP = 10^{-3}\ N \cdot s/m^2.$$

Viskoossus on antud vedelikule iseloomulik suurus. Toome mõnede vedelike viskoossused temperatuuril 20 °C:

	Viskoossus cP
Dietüüleeter $(C_2H_5)_2O$	0,243
Benseen C_6H_6	0,65
Vesi	1,005
Etanool C_2H_5OH	1,19
Väävelhape H_2SO_4	21,6
Kastoorõli	1000
Glütseriin $C_3H_5(OH)_3$	1499
Tõrv (keskmiselt)	3000

Pooltahkete ja plastiliste ainete viskoossus on väga suur. Näiteks vaigu viskoossus (temperatuuril 20 °C) on $33 \cdot 10^7$ P ja laboratoorse klaasi viskoossus (temperatuuril 525 °C) ligikaudu $5 \cdot 10^{12}$ P.

Orgaaniliste ühendite puhul suureneb viskoossus molekulmassi kasvamisel, samuti tsüklilise struktuuri esinemise korral. Määrdeõlide suur viskoossus on seletatav just sellega, et nad sisaldavad nafteenseid (s. o. tsüklilisi) süsivesinikke.

Polaarsete rühmade sisaldumine molekulides suurendab samuti vedelike viskoossust.

Ka gaasides esineb teatav sisehõõre. Et aga molekulidevahelised külgetõmbejõud on gaaside puhul palju kordi väiksemad kui vedelike puhul, siis on ka gaaside viskoossus tunduvalt väiksem vedelike viskoossusest. Toome võrdluseks mõnede gaaside viskoossused temperatuuril 15 °C:

	Viskoossus cP
Vesinik	0,0087
Süsinikdioksiid	0,0147
Lämmastik	0,0175
Õhk	0,0181
Heelium	0,0194
Hapnik	0,0203

Vedelike viskoossus oleneb tunduval määral temperatuurist: temperatuuri tõusmisel viskoossus väheneb. Tabelis 14 on toodud vastavad andmed vee kohta.

Tabel 14

TEMPERATUURI MÕJU VEE VISKOOSSUSELE

Temperatuur °C	Viskoossus cP	Temperatuur °C	Viskoossus cP
0	1,792	60	0,4688
10	1,3077	70	0,4061
20	1,005	80	0,3565
30	0,8007	90	0,3165
40	0,656	100	0,2838
50	0,5494		

Joonisel 17 on näidatud, kuidas väheneb temperatuuri tõusmisel määrdeõlide viskoossus.

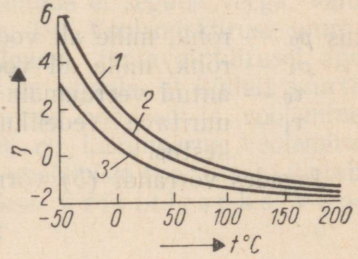
Rõhk mõjustab samuti viskoossust. Rõhu suurenemisel 20 000 atmosfäärini võib vedelike viskoossus Bridgmani andmetel kasvada 10^5 kuni 10^6 korda.

Viskoossuse pöördväärtust $\frac{1}{\eta}$ nimetatakse v o o l a v u s e k s. Eespool toodud andmeist on näha, et sellised vedelikud, nagu eeter, benseen, etanool jt., on kergesti voolavad ehk liikuvad, glütseriin, tõrv, siirup jt. aga raskesti voolavad ehk väheliikuvad vedelikud.

Vastupidiselt viskoossusele voolavus temperatuuri tõusmisel suureneb: vedelikud muutuvad liikuvamateks.

Huvitav on märkida, et veeldatud heelium läheb absoluutsele nullile lähedasel temperatuuril (T=2,172 °K) üle ülivoolavasse olekusse (nn. heeliumiks II). Heeliumi II viskoossus on peaaegu null (igal juhul alla 10^{-11} puaasi). Tavalise heeliumi (heeliumi I) üleminekul heeliumiks II on hüppeline iseloom. Huvitav on ka, et ülivoolavasse olekusse on suuteline üle minema ainult heeliumi põhiline isotoop ^4He.

Vedelikest erinevalt suureneb gaaside viskoossus temperatuuri tõusmisel (võrdeliselt suurusega $\sqrt{T}$). Selle põhjuseks on asjaolu, et gaaside sisehõõrdumise mehhanism erineb tunduvalt vedelike omast.



Joon. 17. Määrdeõlide viskoossuse olenevus temperatuurist (M. P. Volarovitši andmeil):
1 — lennukiõli; *2* — autool; *3* — värtnaõli.

Viskoossuse nähtuse tähtsus on väga suur. Elusorganismides avaldab ta olulist mõju mitmesuguste protsesside kulgemisele. Toiduainete tööstuses oleneb tihti kogu tehnoloogilise protsessi käik (poolfabrikaatide ja valmistoodangu edasiliikumine torustikes, homogeense struktuuriga masside saamine jne.) suurel määral ainete viskoossusest. Viskoossuse muutumine olenevalt temperatuurist mõjustab lahustumise ja difusiooni protsesside kiirust (see on eriti suure tähtsusega suhkru eraldamisel suhkrupeedist). Vedelike viskoossuse vähenemine soojendamisel põhjustab teist liiki juhtide elektrijuhtivuse suurenemist jne.

§ 11. POISEUILLE' VALEM. Viskoossuse kvantitatiivset külge uurisid Hagen ja Poiseuille. Viimane teostas katseid vereringvoolu seaduspärasuste kindlakstegemiseks. Selle töö tulemuseks oli matemaatiline seos kapillaarist väljavoolava vedeliku ruumala Q, voolamise kestuse τ, rõhu p (mille all vedelik voolab kapillaarist välja), kapillaari raadiuse r ja kapillaari pikkuse l vahel. Nimetatud seost tuntakse Poiseuille' valemina:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8l} \cdot \frac{p}{\eta} \cdot \tau, \tag{40}$$

millest

$$\eta = \frac{\pi r^4 p \tau}{8lQ}. \tag{41}$$

Valem (40) võimaldab määrata viskoossust katseliselt. Selleks on vaja teada suurusi p, r, l, τ, samuti läbi kapillaari voolanud vedeliku ruumala Q.

Et viskoossuse absoluutväärtuse määramine on seotud raskustega, siis määratakse praktikas tavaliselt suhteline viskoossus, s. o. uuritava vedeliku ja mingi teise, hästi tuntud viskoossusega vedeliku (näiteks vee) viskoossuste suhe. Selleks lastakse ühest ja samast kapillaarist välja voolata ühesugune ruumala uuritavat vedelikku ja vett ning mõõdetakse voolamise kestused τ ja τ_0. Kui kapillaari raadius on r ja pikkus l, siis vee viskoossus

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 p_0 \tau_0}{8lQ} \tag{a}$$

ja uuritava vedeliku viskoossus

$$\eta = \frac{\pi r^4 p_1 \tau_1}{8lQ}, \tag{b}$$

kus p_0 — rõhk, mille all voolab kapillaarist välja vesi;
p_1 — rõhk, mille all voolab kapillaarist välja uuritav vedelik;
τ_0 — antud veeruumala väljavoolamise kestus;
τ_1 — uuritava vedeliku samasuguse ruumala väljavoolamise kestus.

Jagades võrrandi *(b)* võrrandiga *(a)*, saame

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{p_1 \tau_1}{p_0 \tau_0}. \tag{c}$$

Kui mõlemad vedelikud voolavad kapillaarist välja omaenda raskusest tingitud rõhu all, siis võib rõhkude suhte $\frac{p_1}{p_0}$ asendada nende vedelike tiheduste suhtega $\frac{\delta_1}{\delta_0}$, kus δ_1 tähistab uuritava vedeliku tihedust ja δ_0 vee tihedust. Sel juhul omandab võrrand *(c)* järgmise kuju:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\delta_1 \tau_1}{\delta_0 \tau_0}, \qquad (d)$$

millest

$$\eta = \eta_0 \frac{\delta_1 \tau_1}{\delta_0 \tau_0}. \qquad (42)$$

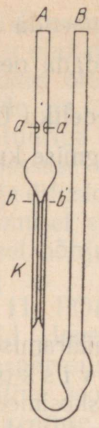
Valemit (42) kasutataksegi viskoossuse η katseliseks määramiseks. On konstrueeritud vastavad aparaadid, mida nimetatakse viskosimeetriteks. Lihtsaimat ja sagedaimini kasutatavat viskosimeetrit kujutab joonis 18. Torul *A* on kerakujuline laiend, millest ülal- ja allpool asetsevad märgid *aa'* ja *bb'*. Laiend läheb allpool üle kapillaariks *K*. Viskoossuse määramisel viiakse torusse *B* teatav hulk uuritavat vedelikku. Edasi imetakse see vedelik torusse *A*, nii et tema ülemine nivoo asetseks seal märgist *aa'* kõrgemal. Seejärel lastakse vedelikul vabalt voolata torusse *B*, kusjuures stopperi abil mõõdetakse aeg τ, mis vedelikul kulub märkide *aa'* ja *bb'* vahelisest reservuaarist väljavoolamiseks. Pärast seda täidetakse aparaat puhta veega ja määratakse täiesti analoogilisel viisil aeg τ_0, mis veel kulub samast reservuaarist väljavoolamiseks. Tihedused δ_1 ja δ_0 määratakse püknomeetriga (δ_0 võib leida ka tabelist). Arvutused teostatakse valemi (42) abil.

Näide. Väljavooluaeg on etanoolil $\tau_1 = 15$ sekundit ja veel $\tau_0 = 10$ sekundit. Katsetemperatuur on 20 °C. Sel temperatuuril on vee viskoossus[1] $\eta_0 = 1{,}005$ cP, etanooli tihedus $\delta_1 = 0{,}791$ ja vee tihedus $\delta_0 = 0{,}998$. Asetades arvud valemisse (42), leiame etanooli viskoossuse:

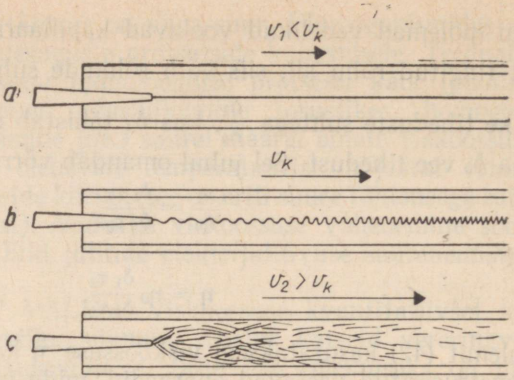
$$\eta = \frac{\eta_0 \delta_1 \tau_1}{\delta_0 \tau_0} = \frac{1{,}005 \cdot 0{,}791 \cdot 15}{0{,}998 \cdot 10} = 1{,}19 \text{ cP}.$$

§ 12. LAMINAARNE JA TURBULENTNE VOOLAMINE. Kui vedelik voolab torus aeglaselt, üksikute omavahel paralleelsete lõpmata õhukeste kihtidena, siis nimetatakse voolamist laminaarseks (ladina k. *lamina* — leheke). Laminaarset voolamist kujutab skemaatiliselt joonis 16. Juhtides laminaarselt voolava veejoa keskele mingit värvilist vedelikku, näeme, et viimane ei segune veega, vaid kandub edasi ühtlase peene niidina (joon. 19). Voolamiskiiruse suurenemisel hakkab värviline niit laiali valguma, teataval kiirusel aga seguneb täielikult veega. Selle põhjuseks on asjaolu, et küllalt suurte voolamiskiirüste puhul tekivad vedelikujoas pöörised ja voolamine muutub turbulentseks (joon. 19, *c*). Laminaarne voolamine muutub turbulentseks iseenesest, kui voolamiskiirus torus ületab teatava piiri. Seda piirkiirust nimetatakse kriitiliseks voo-

[1] Vt. tabel 14.



Joon. 18. Kapillaarviskosimeeter.



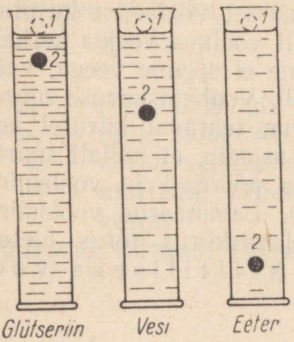
Joon. 19. Vedeliku laminaarne ja turbulentne voolamine:
a — voolamiskiirus on kriitilisest kiirusest väiksem — laminaarne voolamine; *b* — voolamiskiirus võrdub kriitilise kiirusega; *c* — voolamiskiirus on kriitilisest kiirusest suurem — turbulentne voolamine.

laminaarse voolamisega, kiirustel üle kriitilise aga turbulentse voolamisega. Turbulentse voolamise korral pole Poiseuille' valem rakendatav. Seepärast tuleb kapillaarviskosimeetri kasutamisel jälgida, et vedeliku voolamise kiirus kapillaarist väljumisel ei ületaks kriitilist kiirust.

§ 13. STOKESI VALEM. Kui vedelikku tihedusega δ_0 lasta kerake, mille tihedus on δ, kusjuures $\delta > \delta_0$, siis vajub kerake põhja. Kerake langeb kiirenevalt ainult esimesel momendil. Edasi hakkab talle mõju avaldama vedeliku sisehõõre, mis tasakaalustab kerakese raskuse, ja liikumine muutub ühtlaseks.

Stokesi uurimistööde põhjal (1851) on ühe ja sama kerakese langemiskiirus igale vedelikule iseloomulik suurus (joon. 20). Vedelikus kerakese langemist takistava jõu F, vedeliku viskoossuse η, kerakese raadiuse r ja langemiskiiruse u vahelist seost väljendab Stokesi valem

$$F = 6\pi r \eta u. \qquad (43)$$



Joon. 20. Kerakese langemine erineva viskoossusega vedelikes.

Kerakese ruumala on $\frac{4}{3}\pi r^3$. Kui kerakese tihedus on δ, siis on tema kaal $\frac{4}{3}\pi r^3 \delta g$. Niisama suur ruumala vedelikku kaalub $\frac{4}{3}\pi r^3 \delta_0 g$ ühikut (δ_0 — vedeliku tihedus). Vastavalt Arhimedese seadusele on kerakese kaal vedelikus ehk jõud, mille mõjul kerake langeb,

$$P = \frac{4}{3}\pi r^3 \delta g - \frac{4}{3}\pi r^3 \delta_0 g = \frac{4}{3}\pi r^3 (\delta - \delta_0) g.$$

Kui kerake langeb ühtlase kiirusega, siis võrdub jõud P vedeliku takistusega F ($P=F$). Järelikult

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\delta - \delta_0) g = 6\pi r \eta u.$$

Siit avaldame vedeliku viskoossuse:

$$\eta = \frac{2}{9}\frac{r^2(\delta - \delta_0)}{u} g. \qquad (44)$$

Viimane valem võimaldab katseliselt määrata uuritava vedeliku viskoossust. Selleks tuleb mõõta teatava tiheduse ja raadiusega kerakese langemiskiirus uuritavas vedelikus. Niisugusel põhimõttel töötab suur hulk mitmesuguseid viskosimeetreid.

Stokesi valem on kehtiv ka tahke või vedela kerakese langemise korral gaasilises keskkonnas (näiteks tolmuosakeste settimisel õhus). Toodud valemeid kasutatakse praktikas laialdaselt õhus hõljuvate osakeste (näiteks tärkliseterade, kakaopulbri, tolmsuhkru jt.) settimise protsesside uurimisel, samuti sõjaasjanduses (mitmesuguste kunstlike suitsukatete ja mürgiste udude settimise kiiruse tundmaõppimisel). Väärib märkimist, et Stokesi valemi abil tehti kindlaks elektroni laengu suurus, sellest lähtudes aga ka Avogadro arvu väärtus.

AINE TAHKE OLEK

§ 14. ÜLDISELOOMUSTUS. Tahke aine osakese (molekuli, aatomi või iooni) soojusliikumise keskmisest kineetilisest energiast ei piisa osakestevaheliste külgetõmbejõudude ületamiseks ega ka vedelike puhul toimuva «partnerite vahetamise» võimaldamiseks. Tahke aine iga osake võtab osa soojusliikumisest teatava kindla tasakaaluasendi ümber, mis ei muutu pikema aja vältel. Seepärast säilitavad tahked kehad püsivalt oma kuju ja kindla ruumala.

Tahked ja vedelad ained moodustavad nn. kondenseeritud süsteeme (ladina k. *condensare* — tihendama, kondenseerima).[1] Nendele süsteemidele on iseloomulik suur vastupanu igakülgsele survele. Näiteks 1 m^3 vee ruumala väheneb rõhul 100 atm ainult 0,5 dm^3 võrra, 1 m^3 gaasi (hõrendatud süsteemi) ruumala aga 900 dm^3 võrra. Suhteliselt väikeste rõhumuutuste korral tahkete ja vedelate ainete tihedus seetõttu praktiliselt ei muutu. Tuleb samuti märkida, et kondenseeritud

[1] Kondenseeritud süsteemide hulka kuuluvad metallid ja nende sulamid soolade sulatised, vesi, glütseriin, lendumatute ainete (näiteks soolade, suhkru väävelhappe jt.) vesilahused jne.

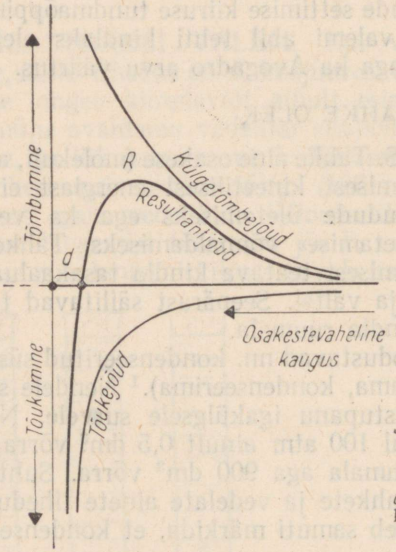
süsteemide viskoossus temperatuuri tõusmisel väheneb, hõrendatud süsteemide viskoossus aga suureneb.

Kondenseeritud süsteemides toimuvad füüsikalised ja keemilised protsessid olenevad vähe välisrõhust.[1] Selles suhtes erinevad need süsteemid järsult gaasilistest (hõrendatud) süsteemidest. Rõhu muutumine ei avalda olulist mõju ka kondenseeritud süsteemi sulamistemperatuurile. Näiteks rõhu suurenemine 1 atm võrra alandab jää sulamistemperatuuri ainult 0,0075° võrra ja tõstab tina sulamistemperatuuri 0,0033° võrra.

Tahkete ja vedelate kehade väikest kokkusurutavust saab seletada järgmiselt. Need kehad on ise suurel määral kokku surutud molekulidevaheliste külgetõmbejõudude mõjul. Osakesed on nendes just nagu maksimaalse tihedusega pakitud. Osakeste edasisel sunnitud lähenemisel üksteisele (välisrõhu rakendamise korral) hakkavad intensiivselt mõjuma osakeste samamärgiliselt laetud elektronkatete vahelised tõukejõud. Need jõud on küllalt suured efektiivse vastupanu avaldamiseks välisrõhu mõjule.

Üksteisele väga lähedal asetsevad osakesed alluvad üheaegselt nii tõuke- kui ka külgetõmbejõududele. Ühe osakese lähenemisel teisele suurenevad algul kiiresti külgetõmbejõud, seejärel aga hakkavad järsult mõjuma neile vastupidised tõukejõud (joon. 21).

Resultantjõu kõver R joonisel 21 seetõttu algul tõuseb, saavutab maksimumi ja langeb siis järsult. See tähendab seda, et kahe teineteisele läheneva osakese vastastikune mõju avaldub algul järjest inten-



Joon. 21. Molekulidevaheliste jõudude intensiivsuse muutumine olenevalt kaugusest osakeste vahel:
d — osakeste tsentrite vaheline kaugus külgetõmbe- ja tõukejõudude tasakaalu korral.

[1] Kõrge rõhk võib mõnel juhul siiski avaldada olulist mõju, näiteks muuta tunduvalt soolade lahustuvust.

siivsemas külgetõmbes, mis seejärel kiiresti nõrgeneb vastassuunaliste tõukejõudude mõjul. Viimased võivad osakeste küllalt lähedase kontakti korral osutuda väga suurteks. Lõik *d* abstsissteljel vastab teineteisele lähenevate osakeste tsentrite vahelisele kaugusele, mille puhul külgetõmbejõud on täpselt tasakaalustatud tõukejõududega. See kaugus on tavaliselt 3. . .5 Å piirides. Suurus *d* väljendab osakeste maksimaalse teineteisele lähenemise astet loomulikes tingimustes. See suurus vastab tahke või vedela aine ruumilise struktuuri püsiva tasakaalu olukorrale ja määrab koos osakese massiga aine tiheduse.

§ 15. AINETE KRISTALLILINE JA AMORFNE OLEK. Ainete sisestruktuuri uurimine röntgenikiirte abil on näidanud, et ühtedes tahketes ainetes on osakeste (molekulide, aatomite või ioonide) paigutus korrapärane, teistes aga korrapäratu. Esimesed neist ainetest moodustavad kristalle[1] — tahkeid kehi, millel on korrapärase hulktahuka kuju. Teistel selline omadus puudub ja nad moodustavad kõige mitmekesisema väliskujuga kõverapinnalisi masse. Selliseid aineid nimetatakse amorfseteks (kreeka k. *amorfos* — kujutu, vormitu). Kristalliliste ainete hulka kuulub suurem osa mineraale, suur hulk keemiast tuntud soolasid, tahkeid happeid ja tahkeid orgaanilisi ühendeid. Amorfsetest ainetest võib mainida looduslikke — opaali, merevaiku, kampolit, vaike, bituumeneid ja kunstlikke — tavalist klaasi, bakeliiti, paljusid oksiide, hüdroksiide ja soolasid. Tavaline klaas on amorfse aine prototüüp. Seepärast nimetatakse tahke aine amorfset olekut ka klaasitaoliseks olekuks.

Et kristallilisi aineid on tavaliselt võimalik saada ka amorfsel kujul ja vastupidi, siis räägitakse tänapäeval ainete kristallilisest ja amorfsest olekust.

Aine kristallilise oleku üks põhitunnuseid on anisotroopsus[2] (kristallide omaduste vektoriaalsus). Nimelt on kristallidel erinevates suundades erinevad omadused (kõvadus, soojus- ja elektrijuhtivus, soojuspaisumine jne.). Kui näiteks mingist kristallist välja lihvida kera ja seda soojendada, siis muutub selle sfääriline kuju elliptiliseks ning tekib ellipsoid[3]. Keha väliskuju muutub siin seetõttu, et kristallil on ühes suunas ühesugune, teises suunas aga teistsugune joonpaisumistegur. Erinevad on ka mehhaanilised, optilised ja teised omadused.[4] Amorfsed ained aga on isotroopsed, sest nende omadused on igas suunas ühesugused.

Kristalliliste moodustiste teiseks tähtsaks iseärasuseks on see, et nad omandavad alati kindlapiirdelise kuju. Kui näiteks ettevaatlikult

[1] Kreeka keeles tähendas *krüstallos* algul jääd, hiljem aga mõeldi selle all mäekristalli ja üldse läbipaistvat kivimit.

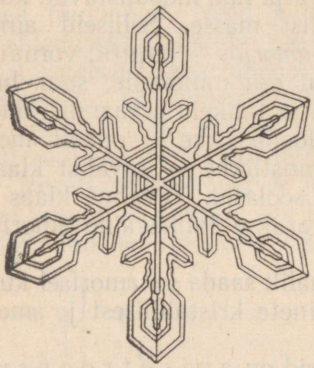
[2] Kreeka k. *isos* — võrdne, *anisos* — mittevõrdne (*an* — eitus), *tropos* — viis, laad.

[3] Erandi moodustavad kuubilisse süsteemi kuuluvad kristallid.

[4] Üldiselt tuleb märkida, et mitmesuguste ainete kristallid on erinevate omaduste (elektrijuhtivuse, soojusjuhtivuse jne.) suhtes erineval määral anisotroopsed.

aurustada naatriumkloriidi vesilahust, siis eralduvad sellest tahke aine kristallikesed, millel on selgesti märgatavad tasapinnalised tahud. Analoogiline nähtus esineb ka teiste kristalliseeruvate ainete lahuste või sulatiste puhul. Seevastu näiteks tisleriliimi lahuse kõige ettevaatlikumalgi aurustamisel saame selle aine alati kas lehtedena või vormitute tükikestena, millel on juhuslikud kõverad pinnad ja mille murdekohtadel pole võimalik märgata mingeid kristallilise ehituse jälgi. Ühe eredama näitena kindlapiirdelise kuju omandamise kohta võib nimetada lumehelveste moodustumist talvel õhus jäätuvast veeaurust. Lumehelbed hämmastavad meid oma kuju mitmekesisusega — nende hulgast on raske leida ühetaolisi.[1]

Joonisel 22 on tugevasti suurendatult kujutatud lumehelves. Üllatav on selle moodustise ilu ja sümmeetria. Kindlapiirdelisust võib märgata ka joodi, naftaleeni, kampri, benseenkarboksüülhappe ja teiste sublimeeruvate ainete kristallide moodustumisel.



Joon. 22. Lumehelbe suurendatud kujutis.

Aine kristallilisele struktuurile on sageli iseloomulikud teatavad kindlad tasapinnad, mida mööda toimub kõige kergemini kristallide lõhenemine. Nimetatud tasapinnad asetsevad perpendikulaarselt kristalli moodustavate osakeste vaheliste minimaalsete jõudude orientatsiooni suunaga. Kergesti kihistuvatest ainetest võiks nimetada grafiiti ja vilgukivi. Viimane moodustab kümnendike ja sajandike mikromeetrite paksusi lehekesi. Sama vilgukivi lõhestamine mingis teises suunas aga pole kuigi kerge ülesanne. Kristallide suuremal või väiksemal määral avalduvat võimet lõheneda üksikuteks kihtideks teatavaid kindlaid tasapindu mööda nimetatakse l e h i s u s e k s. Amorfsetel kehadel see võime puudub.

Lehisus on kehade kristallilisuse tähtis tunnus. Klaasist näiteks on võimalik valmistada kuupi, mis väliselt sarnaneb naatriumkloriidi kristalliga. Et aga klaasil puudub kristalliline ehitus, siis puruneb see kuup vähegi tugevama löögi korral üksikuteks juhusliku kujuga kildudeks, mis on piiratud mitmesuguste kõverpindadega. Igasuguse

[1] Selle põhjuseks on lumehelveste moodustumisel ja maapinnale langemisel valitsevate atmosfääritingimuste mitmekesisus.

amorfse keha murrupind sarnaneb teokarbi pinnaga (nn. karpjas murd). Naatriumkloriidi kristall aga puruneb samades tingimustes väiksemateks kristallikesteks, mille piirdepinnad lõikuvad üksteisega kindla nurga all.

Lõpuks märgime, et kristallainetel on alati kindel sulamis- ehk tahkumistemperatuur, mis on antud keemilise ühendi jaoks konstantne suurus. Teistsugune on olukord amorfsete ainete puhul: temperatuuri tõusmisel nad algul pehmenevad, seejärel aga lähevad järk-järgult üle vedelasse olekusse. Seega puudub amorfsetel ainetel kindel sulamistemperatuur. Neid iseloomustab teatav temperatuurivahemik, milles nad lähevad üle ühest agregaatolekust teise. See vahemik võib olla väga suur, ulatudes kümnetest kraadidest (vaha, kampol) sadade kraadideni (klaas).

Isotroopsus lähendab amorfseid tahkeid aineid vedelikele. Sellist järeldust kinnitavad mitmed faktid. Kui näiteks paigutada kaldpinnale pigitükike, siis võib teatava aja möödumisel märgata, et pigi on hakanud mööda kaldpinda alla valguma; pigile asetatud raske keha vajub aegamööda pigi sisse jne.

Tänapäeval käsitletakse amorfseid tahkeid aineid allajahtunud vedelikena, mille sisehõõre (viskoossus) on väga suur — $10^{13}...10^{15}$ korda suurem kui veel ja miljardeid kordi suurem kui glütseriinil. Üldse ulatub amorfsete tahkete ainete viskoossus $10^{11}...10^{12}$ puaasini, mõnikord isegi 10^{20} puaasini. Nii näiteks on tavalise laboratoorse klaasi viskoossus temperatuuril 525 °C umbes $5 \cdot 10^{12}$ puaasi.

Jahtumisel suureneb kõigi, sealhulgas ka amorfsete ainete viskoossus tunduvalt. Nii on näiteks kampoli viskoossus temperatuuril 60 °C 10^{6} puaasi, temperatuuril 30 °C aga 10^{13} puaasi. Järelikult suureneb kampoli viskoossus temperatuurivahemikus 60...30 °C 10^{7} (10 miljonit) korda.

Röntgeni-struktuurianalüüs näitab, et paljud amorfsed ained (näiteks klaas) sisaldavad kristallisatsiooni-idusid, millel aga on äärmiselt väikesed mõõtmed (umbes $10^{-6}...10^{-7}$ cm). Nende kasvamine aine jahtumisel on kiiresti suureneva viskoossuse tõttu takistatud. Üldse võib öelda, et amorfsed on sellised ained, milles viskoossuse suurenemine jahtumisel ennetab osakeste korrapärase ruumilise paigutumise, s. o. kristallisatsiooni protsessi.

Amorfsetele ainetele iseloomulik suur sisehõõre on aine amorfse oleku suurema või väiksema püsivuse üheks tähtsamaks põhjuseks. Seejuures aga on amorfsel ainel suurem siseenergia varu kui samal ainel kristallilises olekus. Sellest räägib kas või seegi fakt, et aine kristalliseerumisel eraldub soojust, aine hangumisel amorfseks massiks aga pole seda märgata. Seetõttu on aine amorfne olek energeetiliselt ebapüsivam ja alati on olemas tendents aine üleminekuks püsivamasse kristallilisse vormi. See protsess on aga väga raskesti teostuv süsteemi tohutu sisehõõrde tõttu. Kui mõned amorfsed ained kristalliseeruvadki, siis nõuab see üsna palju aega. Näitena võib tuua tavalise klaasi. Kristallisatsiooni tulemusel muutub klaas tuhmiks, läbipaist-

matuks ja puruneb sageli iseenesest. Seda nähtust nimetatakse k l a a s i t u s t u m i s e k s (klaasi kristalliseerumiseks). Klaasitustumisprotsess toimub väga aeglaselt ja seda võib märgata alles sadade aastate möödumisel (selle protsessi kiirus oleneb klaasi koostisest ja valmistamisviisist).

Eespool toodut arvestades võime aineid järgmiselt klassifitseerida nende sisestruktuuri järgi.

A. I s o t r o o p s e d s ü s t e e m i d — korrapäratu sisestruktuuriga ained:

1) gaasid ja aurud, millel puudub oma välispind;

2) ained, millest moodustuvatel kehadel on olemas oma välispind:

a) väikese sisehõõrdega ained — tavalised vedelikud (ebapüsivad kvaasikristallilised süsteemid);

b) suure sisehõõrdega ained — amorfsed ained (allajahtunud vedelikud).

B. A n i s o t r o o p s e d s ü s t e e m i d — korrapärase sisestruktuuriga ained:

1) ebapüsiva sisestruktuuriga mesomorfsed[1] (ülemineku-) süsteemid (kristallilised vedelikud ja pooltahked ained);

2) püsiva «võrelise» sisestruktuuriga ained — tahked kristallained (tavalised tahked ained).

C. I s o t r o o p s e d - a n i s o t r o o p s e d s e g a s ü s t e e m i d — amorfsed-kristallilised ained (kõrgmolekulaarsed ühendid).

Toodud klassifikatsioon pole veel ammendav, sest selles on fikseeritud ainult tähtsamad sõlmpunktid keemiliselt puhta aine sisestruktuuri moodustumise ühtses protsessis, alates ideaalsest gaasilisest olekust kuni tahke kristallilise olekuni.

§ 16. KRISTALLIDE SISEEHITUS. Monokristalli väliskuju on väga tihedas seoses tema sisestruktuuriga. Sellele juhtis esimesena tähelepanu juba Isaac Newton (1675), kes avaldas arvamust, et kristalli moodustumisel asuvad osakesed «rivisse ja ridadesse, hangudes reeglipäraste moodustistena». Sama seisukohta, kuid palju selgemini väljendas ka M. V. Lomonossov (1749). Täielikuma kristallide ehituse teooria lõi väljapaistev vene teadlane J. S. Fjodorov (1890). Väga täpsed kaasaegsed aine kristallilise oleku uurimise meetodid kinnitavad veenvalt Fjodorovi seisukohtade õigsust, võimaldades ühtlasi suurel määral süvendada ja laiendada meie teadmisi kristallide siseehitusest. Nende meetodite hulka kuuluvad röntgeni-struktuurianalüüs, elektronograafia ja neutronograafia.

Nimetatud meetodite abil selgitasid Laue, Bragg'id, Vulf jt. kõigi lihtainete, samuti tuhandete tähtsamate keemiliste ühendite — anorgaaniliste ja orgaaniliste, looduslike ja kunstlike ainete kristallide siseehituse. Nad tegid kindlaks, et iga aine kristallivõrest saab eraldada teatava osa, mis reeglipäraselt kordub antud kristallis. See osa,

[1] Kreeka k. *mesos* — keskmine, keskel asetsev, vahepealne, *morfe* — kuju.

mida nimetatakse kristallivõre elementaarrakukeseks, kujutab enesest elementaarset rööptahukat kristalli ruumvõres ja teda võib võrrelda tellisega müüritises.

Kristallivõre elementaarrakuke on aine kristallivõre väikseim osa, millel on veel säilinud selle aine keemiline koostis ja kõik sisestruktuuri iseärasused.

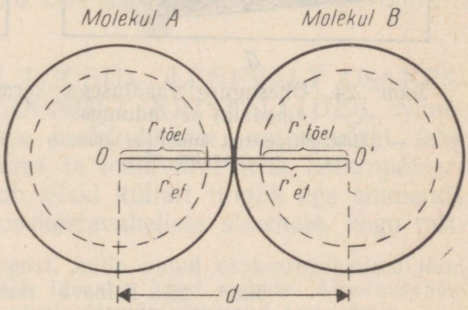
Elementaarrakukese serva pikkust nimetatakse *identsuse perioodiks* ehk *võre kordusperioodiks*.

Antud kristallaine sisestruktuuri täielikuks iseloomustamiseks tuleb järelikult luua ettekujutus ka osakeste paigutusest kristallivõre elementaarrakukeses. Üksikutest elementaarrakukestest saab ehitada antud aine igasuguse suurusega kristalli.

§ 17. OSAKESTE TIHEDAIMA PAKINDUMUSE PRINTSIIP.

Aineosakesi võib teataval määral ette kujutada ülimikroskoopiliste mõõtmetega vetruvate kerakestena. Nende kerakeste raadius oleneb osakeste tsentrite vahelisest kaugusest osakestevaheliste tõmbe- ja tõukejõudude tasakaalu olukorras (vt. joon. 21). Joonisel 23 on toodud vastav skeem, kus $r_{tõel}$ tähistab osakese, näiteks molekuli pulseeriva väliselektronikihi keskmist raadiust (osakese tõelist raadiust) ja r_{ef} osakese efektiivset (näivat) raadiust, s. o. molekulaarsete jõudude mõjusfääri raadiust. Kahe naabermolekuli efektiivsete raadiuste summa moodustab nende tsentrite vahelise kauguse d $(d = r_{ef} + r'_{ef})$, mille puhul molekulide vastastikused tõuke- ja tõmbejõud on omavahel täpselt tasakaalus. Osakeste ülemäärasel lähenemisel teineteisele kasvavad järsult tõukejõud, nende eemaldumisel teineteisest aga hakkavad mõju avaldama tõmbejõud. Esimesel juhul osakesed eemalduvad veidi teineteisest, teisel juhul aga lähenevad veidi teineteisele. Kummalgi juhul lõpeb asi sellega, et osakesed võtavad joonisel 23 kujutatud asendi.

Toodud arutlusest selgub, et kõige tõenäolisem ja energeetiliselt kasulikum on kristalli osakeste selline vastastikune paigutus, mis vastab nende tihedaimale pakindumusele, mille puhul vaba ruumi jääb osakeste vahele minimaalselt. Selline paigutus on kõige püsivam ja süsteemi potentsiaalse energia varu on sel juhul minimaalne. Vaba



Joon. 23. Kahe ligikaudu ühesuguste mõõtmetega molekuli ($r_{ef} \approx r'_{ef}$) tihedaim pakindumus:

r_{ef} — molekulaarse toime efektiivne raadius; $r_{tõel}$ — osakese pulseeriva väliselektronikihi raadius; d — kaugus, mille puhul molekulidevaheline külgetõmbejõud on täpselt tasakaalus tõukejõuga; O, O' — molekulide tsentrid.

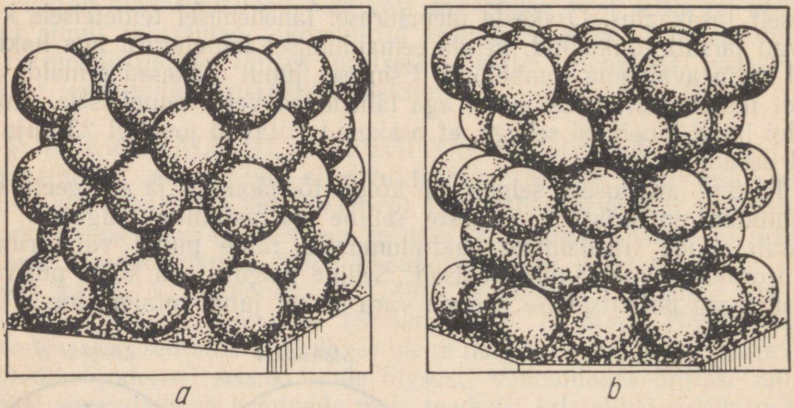
ruumi olemasolu osakeste vahel põhjustaks osakeste tsentrite vaheliste kauguste suurenemist, mille tõttu tõmbejõud ületaksid tõukejõudusid ja süsteem muutuks ebapüsivaks.

Sõltuvalt kristalli moodustavate osakeste mõõtmete vahekorrast eristatakse kahte põhilist juhtumit.

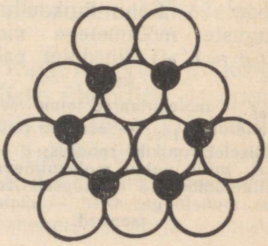
a) Osakeste efektiivsed raadiused on võrdsed või ligikaudu ühesugused. Sellele tingimusele vastab kaks kristallivõre tüüpi: tahktsentreeritud kuubiline võre (joon. 24, *a*) ja heksagonaalne võre (joon. 24, *b*). Nendesse tüüpidesse kuuluvad enamiku metallide kristallivõred.

Mõlema nimetatud võretüübi puhul on ruumi kasutamise aste maksimaalne — 74%. Suuremat tihedust pole antud juhul enam võimalik saavutada.

b) Osakeste efektiivsed raadiused on tunduvalt erinevad. Seda võib täheldada iooniliste ühendite puhul, kus kristall koosneb erimärgiliste laengutega ioonidest. Negatiivselt laetud iooni (aniooni) mõõtmed ületavad seejuures enamasti tunduvalt positiivselt laetud iooni (katiooni) mõõtmeid. N. V. Belovi järgi on tihedaima pakindumuse printsiip rakendatav ka iooniliste ühendite puhul. Joonisel 25 on skemaatiliselt kujutatud erineva raadiusega kerakeste selline pakindumus. Suuremad kerakesed moodustavad siin tavaliselt kuubilise või heksagonaalse võre, väiksemad aga võtavad enda alla vaba ruumi nende vahel. Nii saavutatakse ka siin maksimaalne tihedus. Näitena võib



Joon. 24. Ühesuguse raadiusega kerakeste tihedaim pakindumus:
a — tahktsentreeritud kuubiline võre; *b* — heksagonaalne võre.



Joon. 25. Erineva raadiusega kerakeste tihedaim pakindumus.

nimetada NaCl kristalli struktuuri (vt. joon. 29). Tuleb ühtlasi märkida, et osakeste mõõtmete suhte kõrval avaldab kristalli struktuurile mõju ka osakestevaheline polarisatsioonitoime. Ioonilistes ühendites võib selle mõju olla üsna suur.

Orienteeritud kovalentsete (homöopolaarsete) sidemete puhul on olukord teistsugune. Süsiniku aatomi neli valentssidet on suunatud tetraeedri tippudesse. Sellest on tingitud teemandi kristalli väike pakindumuskoefitsient, tema sisestruktuuri «ažuursus». Analoogiline nähtus esineb ka germaaniumi, samuti selliste ühendite kristallide puhul, nagu ZnS, AlN, GaAs jt.

§ 18. VÕREENERGIA. Osakestevahelisi külgetõmbejõudusid kristallis võib iseloomustada kristallivõreenergia abil. Viimast tähistatakse tähega *U* ja mõõdetakse kilokalorites mooli kohta.

K r i s t a l l i v õ r e e n e r g i a k s nimetatakse energiahulka, mis eralduks ühe mooli kristallide moodustumisel võre koostisosakestest, kui viimased enne seda viibiksid ideaalse gaasi olekus samal temperatuuril, millel toimub kristalli moodustumise protsess.

Võreenergia iseloomustab kristallivõre tugevust. Teda võib mõõta ka tööga, mida tuleks kulutada kõigi osakestevaheliste sidemete lõhkumiseks ühes moolis kristallaines ja nende osakeste viimiseks üksteisest lõpmata kaugele.[1] See protsess on täiesti analoogiline kristalli aurustumisega.

Eespool öeldu põhjal võib kristallivõreenergia suurusest ettekujutuse saada katseliselt määratavate sublimatsioonisoojuste abil (sublimatsiooni kohta vt. § 25). Mittepolaarsete ühendite sublimatsioonisoojused on tavaliselt kõige väiksemad. Sellest võib järeldada, et ka kristallivõreenergia on mittepolaarsetel ainetel väike. Metaanil CH_4 näiteks on võreenergia 2,42 kcal/mool, teemandil aga ligikaudu 170 kcal/g-aatom. Seega on teemandi võreenergia palju kordi suurem metaani võreenergiast (ühesuguse hulga osakestevaheliste sidemete kohta).

Nõrgast osakestevahelisest külgetõmbest mittepolaarsetes kristallides on tingitud vastavate ainete väike kõvadus, samuti madal sulamis- ja keemistemperatuur. Sellised ained on tavaliselt kergesti lenduvad. Näiteks tahke süsinikdioksiid CO_2 sublimeerub toatemperatuuril, jättes vahele vedela oleku.

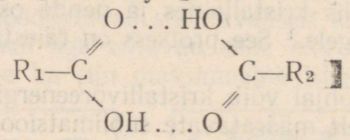
§ 19. KRISTALLIVÕREDE TÜÜBID OLENEVALT OSAKESTEVAHELISE SIDEME ISELOOMUST KRISTALLIDES. Nimetatud tunnuse põhjal eristatakse molekulivõret, aatomivõret (ehk homöopolaarset võret), metallivõret ja ioonivõret (ehk heteropolaarset võret). See klassifikatsioon on siiski küllalt tinglik ega ammenda kristallistruktuurides esinevate osakestevaheliste sidemete kogu mit-

[1] Antud juhul on mõeldud kaugust, mille puhul osakestevahelised jõud muutuvad kaduvväikeseks. See vastab ideaalse gaasi olekule. Absoluutväärtuselt on selline kaugus väga väike — ainult mõnikümmend ongströmit.

mekesisust. On olemas mitmesuguseid vahepealseid moodustisi. Ühe ja sama kristalli osakeste vahel ei valitse alati ainult ühte liiki jõud. Näiteks mõjuvad heteropolaarsetes kristallides ioonidevaheliste elektrostaatiliste jõudude kõrval ka van der Waalsi dispersioonijõud. Harilikult siiski on üks osakestevahelistest jõududest domineeriv (selle jõu mõju avaldub teistest tugevamini). Selle põhilise (domineeriva) sidemeliigi järgi otsustataksegi, missugusesse eespool nimetatud neljast kategooriast antud kristallivõre kuulub.

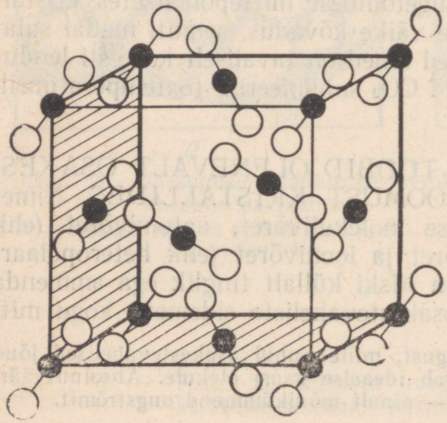
M o l e k u l i v õ r e. Mõned ained moodustavad kristalle, mille võre sõlmpunktides asetsevad van der Waalsi jõudude abil ühendatud polaarsed või mittepolaarsed molekulid. Näitena võib siin nimetada tahket süsinikdioksiidi (süsihappelund), mille kristallivõre elementaarrakukese ehitust kujutab joonis 26. Süsiniku aatomid moodustavad tahktsentreeritud kuubilise võre; hapniku aatomid asetsevad süsiniku aatomeid läbivatel sirgjoontel, kusjuures need sirgjooned on teataval kindlal viisil orienteeritud kuubilise elementaarrakukese servade suhtes.

Suurem osa orgaanilisi ühendeid moodustab tahkes olekus molekulivõresid. Seejuures tekib molekulide vahel tihti vesinikside, mis muudab kristalli tugevamaks. Näiteks karboksüülhapete osakesed on kristallides tavaliselt paigutatud järgmiselt:

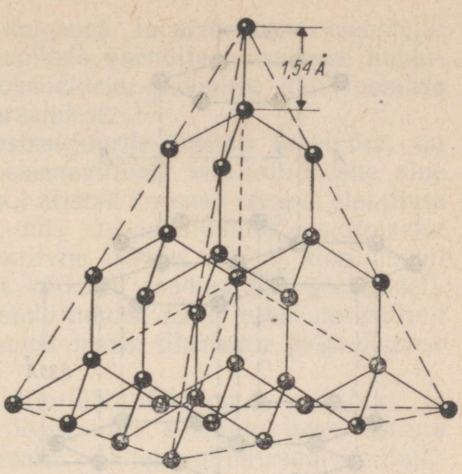


R_1 ja R_2 on siin orgaanilised radikaalid (CH_3, C_2H_5, C_3H_7 jne.), vesinikside on tähistatud punktiiri abil. Karboksüülrühmale (—COOH) on omane teatav polaarsus. Vesiniksideme kõrval toimivad orgaaniliste hapete kristallides ka van der Waalsi orientatsioonijõud.

A a t o m i v õ r e (homöopolaarne võre). Ruumvõre sõlmpunktides asetsevad elementide aatomid, mis on omavahel ühendatud homöo-



Joon. 26. CO_2 kristallivõre elementaarrakuke (kuubiline võre; süsiniku aatomid asetsevad tahktsentreeritud võre sõlmpunktides):
mustad ringid tähistavad süsiniku aatomeid, valged ringid hapniku aatomeid.



Joon. 27. Teemandi kristallvõre.

polaarse (kovalentse) sidemega. Röntgeni-struktuurianalüüsi abil on kindlaks tehtud, et sellistes moodustistes puuduvad aatomirühmitused, mida võiks nimetada molekulideks.

Aatomivõret moodustavate ainete hulka kuuluvad grafiit, boor, räni, ränikarbiid (karborund) SiC, alumiiniumnitriid AlN, boornitriid BN jt.

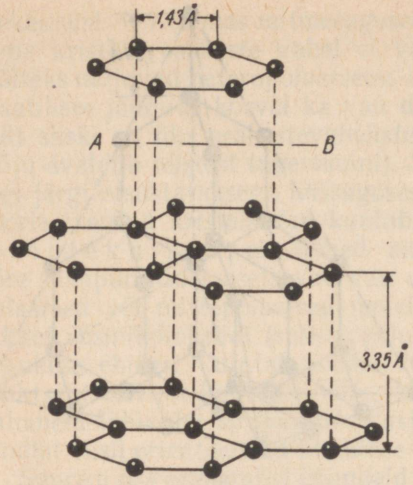
Kovalentne keemiline side on tunduvalt tugevam kui molekulidevaheline van der Waalsi side. Seetõttu on aatomivõrega ained kõvemad kui molekulivõrega ained. Neil on ka kõrgemad sulamis- ja keemistemperatuurid, samuti suurem sublimatsioonisoojus.

Joonisel 27 on kujutatud teemandi kristallivõre ehitus. Süsiniku aatomite eriline paigutus teemandi kristallides põhjustab selle aine tohutu kõvaduse.

Kõik süsiniku aatomid asetsevad teemandi kristallis üksteisest võrdsetel kaugustel (1,54 Å).

Nagu selgub joonisest 27, on teemandi kristallivõre elementaarrakuke tetraeedrikujuline, kusjuures iga süsiniku aatom on ühendatud nelja teise süsiniku aatomiga, mis asetsevad tema suhtes tetraeedri tippudes. Sidemetevahelised nurgad on kindla suurusega: 109°28′.

Teistsuguse kristallistruktuuriga on süsiniku allotroopne teisend grafiit. Grafiidil on samuti aatomivõre, kuid selle ehitus on teistsugune kui teemandil: süsiniku aatomid moodustavad grafiidis kihte, milles nad asetsevad korrapäraste kuusnurkade tippudes, üksteisest 1,43 Å kaugusel (joon. 28). Kihtidevaheline kaugus on aga tunduvalt suurem: 3,35 Å. Süsiniku aatomite vastastikune mõju naaberkihtide vahel on seetõttu tunduvalt nõrgem kui side C—C antud kihis. Üksikud kihid pole enam omavahel ühendatud kovalentselt, vaid moodustavad ühtse grafiidikristalli tunduvalt nõrgemate van der Waalsi dispersioonijõudude arvel, mis on iseloomulikud molekulidevahelistele sidemetele. Järelikult moodustab iga kiht grafiidis just nagu lõpmata suure, tohu-



Joon. 28. Grafiidi kristallivõre:
AB — lehisuse tasapinna ja joonise tasapinna lõikejoon.

tust süsiniku aatomite hulgast koosneva molekuli. Teemandi kristalli võiks samast seisukohast vaadelda ühtse gigantse molekulina.

Kristallivõre struktuuri omapära tõttu on grafiidil piki kihte (s. o. lehisuse tasapindu) võrdlemisi väike tugevus (kihid ise on küllalt suure tugevusega). Seepärast lõheneb grafiit *AB* sihis (joon. 28) kergesti soomusteks. Grafiidi omadustel on suur praktiline tähtsus: tema pehmus leiab rakendamist pliiatsitööstuses, hea määrimisvõime (grafiidikihid libisevad kergesti üksteise suhtes, vähendades sellega näiteks metallipindade vahelist hõõrdumist) grafiitmäärete valmistamisel. Et grafiidi kristallistruktuuris on üksikute kihtide vaheline kaugus suhteliselt suur, siis on grafiidil väiksem tihedus kui teemandil (vastavalt 2,3 g/cm³ ja 3,51 g/cm³).

Metallivõre. Tüüpiliste metallide ruumvõre sõlmpunktides asetsevad tavaliselt positiivsed ioonid (katioonid), mis on pakindunud maksimaalse tihedusega. Nende vahel liiguvad enam-vähem vabad elektronid, mis moodustavad omapärase elektrongaasi. Sellise struktuuri olemasolu põhjuseks on asjaolu, et metallide aatomid on suutelised pöörduvalt dissotsieeruma katioonideks ja elektronideks. Näiteks kaltsiumi puhul

$$\underset{\text{elektroneutraalne kaltsiumi aatom}}{Ca^0} \rightleftharpoons \underset{\text{positiivselt laetud kaltsiumioon}}{Ca^{2+}} + \underset{\text{valentselektronid}}{2e^-}.$$

Kristallivõreenergia koosneb metallide puhul 1) elektronide kineetilisest energiast ja 2) potentsiaalse energia liikidest: a) katioonide ja elektrongaasi elektronide vahelise külgetõmbe energiast, b) ühemärgiliselt laetud katioonide vahelise elektrostaatilise tõukumise energiast ja c) elektronidevahelise tõukumise energiast.

Iooniv õre (heteropolaarne võre). Ruumvõre sõlmpunktides asetsevad elektriliselt laetud osakesed — ioonid: positiivselt laetud

katioonid ja negatiivselt laetud anioonid. Ioonivõre on iseloomulik suurele hulgale kõikidesse anorgaaniliste ühendite klassidesse kuuluvatele ainetele: mitmesugustele oksiididele, sooladele jne. Ioonilise ehitusega on ka suurem osa mineraalidest.

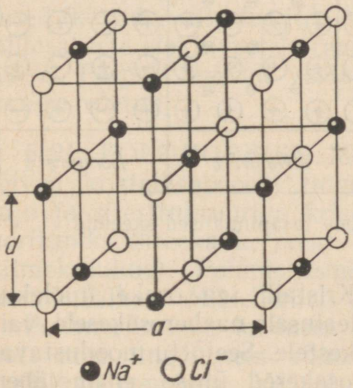
Üks kristallaineid, mille sisestruktuurile vastab ioonivõre, on naatriumkloriid. Joonisel 29 on skemaatiliselt kujutatud selle aine kristallivõre elementaarrakuke. NaCl kristall koosneb erineva efektiivse raadiusega sfäärilistest ioonidest, mis on pakindunud maksimaalse tihedusega. Naatriumioonil on efektiivne raadius 0,98 Å, kloriidioonil 1,81 Å (katioonidel on tavaliselt väiksem raadius kui anioonidel). Joonisel 30 on esitatud NaCl kristalli mudel, mille puhul on püütud säilitada ioonide raadiuste õiget suhet nende tihedaima pakindumuse korral.

Naatriumkloriidi kristalli struktuuriühikuteks on ioonid Na^+ ja Cl^-. Teiste ainete kristallides võivad võre sõlmpunktides esineda terved aatomite rühmad — radikaalid. Näiteks pliinitraadi kristallivõre sõlmpunktides vahelduvad katioonid Pb^{2+} anioonidega NO_3^-, mis kujutavad enesest radikaale, kusjuures ühe iooni Pb^{2+} kohta tuleb kaks iooni NO_3^-.

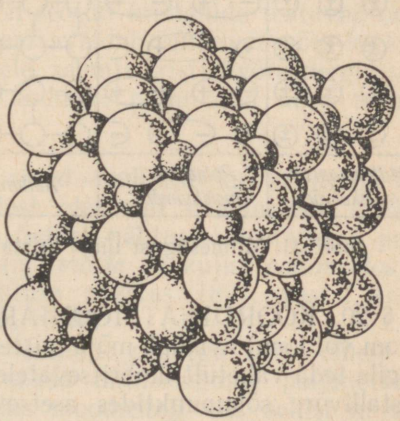
Radikaalidena võivad kristallides esineda mitte ainult anioonid, nagu $Pb(NO_3)_2$, $CaCO_3$ jne. puhul, vaid ka katioonid (näiteks NH_4^+ ammooniumkloriidi NH_4Cl kristallis).

Ioonivõrega kristalle, mille võre sõlmpunktides asetsevad liitosakesed — radikaalid, võib käsitleda kui esimest staadiumi üleminekul ioonivõredelt molekulivõredele.

Heteropolaarsetele kristallidele on iseloomulik võre sõlmpunktides asetsevate osakeste laengumärkide vaheldumine. Selle poolest erinevad nad metallivõrega kristallidest. Nagu juba nägime, on viimaste



Joon. 29. NaCl kristallivõre elementaarrakuke:
a — võre kordusperiood, *d* — võrekonstant.



Joon. 30. NaCl kristalli pakindumus:
väiksemad kerakesed tähistavad naatriumioone (Na+), suuremad kloriidioone (Cl−).

võresõlmpunktid täidetud ühemärgiliselt laetud osakestega, mille vahelise sideme loovad metalli katioonide ümber vabalt liikuvad elektronid.

Ioonide laengute erimärgilisuse tõttu toimivad heteropolaarses võres elektrostaatilised külgetõmbejõud, mis oma olemuselt on elektrovalentsed keemilised jõud. Teatavat väikest osa (1. . .5%) etendab ka ioonidevaheline dispersioonitoime.

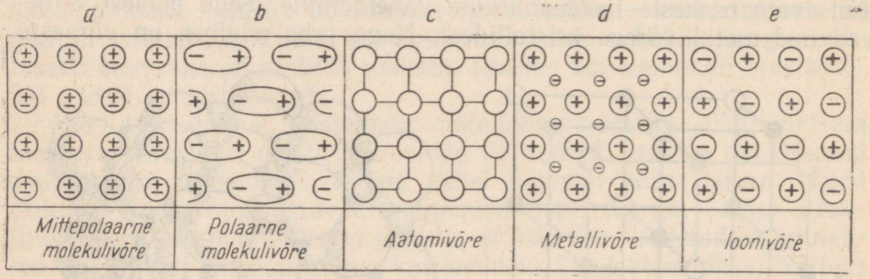
Heteropolaarse võre energia on küllaltki suur. Näiteks NaCl puhul

$$Na^+ \text{ (g)} + Cl^- \text{ (g)} = NaCl \text{ (t)} + 185 \text{ kcal/mool.}$$

Heteropolaarsete ühendite kristallivõreenergia on väga tihedas seoses ioonide laengute ja efektiivsete raadiustega: kristallivõreenergia on seda suurem, mida väiksemad on ioonide efektiivsed raadiused ja mida suuremad nende laengud. Iooni laengu ja raadiuse suhe on väga tähtis suurus, millest sõltuvad heteropolaarsete ühendite mitmed omadused, nagu kõvadus, sulamis- ja keemistemperatuur ning sublimatsioonienergia.[1] Ioonide suured raadiused ja nende pakindumuse väike tihedus (suured kaugused osakeste tsentrite vahel) vähendavad kristallivõreenergiat, põhjustades aine suhteliselt madala sulamistemperatuuri ja väikese kõvaduse.

Üldiselt on ioonivõrega kristallidele omane väike kokkusurutavus (sisemiste elektrostaatiliste jõudude mõjul on nad ise tugevasti kokkusurutud olekus). Neil on suur kõvadus, kõrge sulamis- ja keemistemperatuur.

Joonisel 31 on toodud mitmesugust tüüpi kristallivõrede tasapinnalised skeemid.



Joon. 31. Mitmesugust tüüpi kristallivõrede tasapinnalised skeemid.

§ 20. KOORDINATSIOONIARV. Kristalli iga osake (molekul, aatom või ioon) avaldab mõju mitte üheleainsale naaberosakesele, vaid kõigile teda vahetult ümbritsevatele osakestele. Seetõttu moodustavad kristallivõre sõlmpunktides asetsevad osakesed ühtse, enam-vähem püsiva süsteemi, milles osakestevahelised tõmbe- ja tõukejõud on

[1] Sublimatsioonienergia on kristallivõreenergiast väiksem selle energiahulga võrra, mis kulub heteropolaarsete ühendite aurudes leiduvate molekulitaoliste katioon-anioon-komplekside lõhkumiseks.

vastastikku tasakaalustunud. See vastab süsteemi potentsiaalse energia minimaalsele tasemele ja tagab kristalli tugevuse. Iga osakese jõuvälja kompenseerib seejuures teda ümbritsevate teiste osakeste koosmõju. Viimati nimetatud osakesed moodustavad antud osakese nn. a n t u r a a ž i. Kristalliosakese anturaaži moodustavate osakeste arv on igale kristallivõre tüübile iseloomulik suurus ja teda nimetatakse k o o r d i n a t s i o o n i a r v u k s (ladina k. *cum* — koos, *ordinatio* — korrastus).

Kristallivõre koordinatsiooniarv näitab antud kristalliosakest (molekuli, aatomit või iooni) ümbritsevate ja sellega vahetus seoses olevate osakeste arvu.

Jooniselt 27 on näha, et iga süsiniku aatomit ümbritseb teemandi kristallivõres neli samasugust aatomit, mis asetsevad tetraeedri tippudes. Järelikult on teemandi kristallivõre koordinatsiooniarv 4. Grafiidi kristallivõres aga koosneb iga süsiniku aatomi anturaaž kolmest osakesest (joon. 28), mis vastab koordinatsiooniarvule 3.

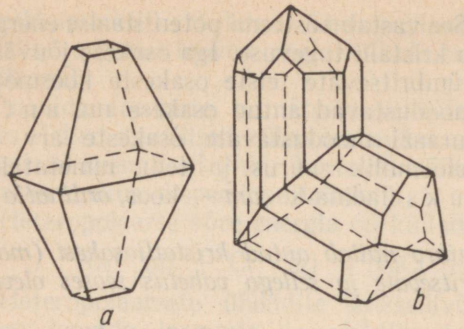
Heteropolaarse kristallivõre puhul koosneb antud laengumärgiga iooni anturaaž tema läheduses asetsevatest vastandmärgilise laenguga ioonidest. Jooniselt 29 nähtub, et NaCl kristallivõres ümbritseb katiooni Na^+ kuus aniooni Cl^-, mis asetsevad oktaeedri tippudes, iga kloriidiooni aga omakorda ümbritseb kuus naatriumiooni. Järelikult on naatriumkloriidi kristallivõre koordinatsiooniarv 6. Keerukamate ühendite puhul (näiteks CaF_2, TiO_2, Cu_2O jt.) on ioonide koordinatsiooniarvud erinevad. Nii näiteks koosneb kaltsiumiooni anturaaž CaF_2 kristallis kaheksast fluoriidioonist, iga fluoriidiooni aga omakorda ümbritseb neli kaltsiumiooni. Seega iseloomustavad CaF_2 kristallivõret koordinatsiooniarvud 8 ja 4.

Koordinatsiooniarv on kristalli sisestruktuuri tähtsamaid kvantitatiivseid näitajaid. Selle arvuga on seotud kristallide teatavad omadused (kõvadus, tihedus jt.). Anturaaž avaldab tunduvat mõju ka kristalliosakeste efektiivsetele raadiustele, samuti kristallivõreenergia suurusele. Eespool toodud vastavate andmete puhul olid need tegurid arvesse võetud.

§ 21. POLÜMORFISM. Mõned ained — nii liht- kui ka liitained — võivad kristallisatsiooni tingimustest olenevalt moodustada erineva kuju ja sisestruktuuriga kristalle. Sellist nähtust nimetatakse polümorfismiks (kreeka k. *polü* — palju, *morfe* — kuju: *polümorfos* — mitmekujuline). Polümorfismi nähtuse avastas 1821. aastal saksa keemik Eilhard Mitscherlich (1794...1863).

Polümorfism on looduses väga levinud: peaaegu kõiki aineid on teatavates tingimustes võimalik saada mitmesuguste polümorfsete modifikatsioonidena. Väävel näiteks moodustab viis sellist modifikatsiooni, ammooniumnitraat neli, raud neli jne. Erineva sisestruktuuriga kristalle moodustavad ka C, Si, Sn, P, As jt. Jää esineb erinevatel rõhkudel ja temperatuuridel seitsme mitmesuguse teisendina.

Polümorfismi esineb sageli mineraalide puhul. Näiteks kaltsium-



Joon. 32. TiO_2 kaks polümorfset modifikatsiooni:
a — anataas; *b* — rutiil.

karbonaati leidub looduses mineraalide aragoniidi ja kaltsiidina, mis erinevad teineteisest kristallistruktuuri poolest, keemiliselt koostiselt aga on identsed. Nimetatud mineraalid on seega ühe ja sama aine — kaltsiumkarbonaadi $CaCO_3$ erinevad polümorfsed teisendid. Titaan(IV)oksiid TiO_2 esineb looduses anataasi ja rutiilina (joon. 32) jne. Huvitav on märkida, et anataasi ja rutiili baasil valmistatavad valged värvained erinevad teineteisest olulisel määral kvaliteedi (kattevõime, katete püsivuse jne.) poolest.

Temperatuuri, mille puhul antud aine üks polümorfne modifikatsioon läheb üle teiseks, nimetatakse *ülemineku temperatuuriks* (*muundumistemperatuuriks*). Kui näiteks α-rauda kuumutada temperatuurini 900 °C, siis muutub see raua modifikatsioon ebapüsivaks ja läheb üle vastavaks teiseks polümorfseks modifikatsiooniks — β-rauaks. Kui seejärel β-rauda jahutada näiteks toatemperatuurini, siis muundub ta uuesti α-rauaks.

Ühe kristallivormi muundumine teiseks toimub sageli väga aeglaselt. Nii näiteks on tavalistes tingimustes süsiniku püsivaks vormiks grafiit, mitte teemant, kuid teemandi üleminek grafiidiks toimub praktiliselt märkamatult. Protsess kiireneb temperatuuri tõusmisel ja teda saab hõlpsasti teostada laboratoorsetes tingimustes.

Üleminek ühest kristallivormist teise (polümorfne muundumine) toob kaasa aine mitmete füüsikalis-keemiliste omaduste muutumise koos vastava soojusefektiga. See on seotud muutustega kristalli sisestruktuuris.

Antud aine võimalike polümorfsete modifikatsioonide omaduste erinevused on tingitud kristalli sisestruktuuri erinevustest. Kõik need erinevused aga kaovad, kui aine sulatada või lahustada mingis lahustis. Järelikult avalduvad ühe ja sama aine polümorfsete vormide omaduste erinevused ainult tahke oleku puhul. Tuleb märkida, et ka aine polümorfsete teisendite reageerimisel tekkivad produktid ei erine üksteisest omadustelt. Näiteks teemandi põlemisel tekkiv süsinikdioksiid CO_2 ei erine millegi poolest süsinikdioksiidist, mis tekib grafiidi põlemisel. Samal ajal aga sõltub keemilise ühendi tekkimise reaktsiooni

soojusefekt sellest, missuguse polümorfse teisendina esineb lähteaine. Nii on teemantidil grafiidist erinev põlemissoojus.

Polümorfismi nähtusel on praktikas suur tähtsus. Näiteks raua polümorfismil on oluline osa terase töötlemise termilistes protsessides (karastamine, lõõmutamine). Kvartsi polümorfsed muundumised on väga tähtsad keraamikatoodete ja tulekindlate materjalide valmistamisel jne.

§ 22. ISOMORFISM. On kindlaks tehtud, et paljud keemiliselt koostiselt üksteisele lähedased ained moodustavad ühesuguseid või kuju ja sisestruktuuri poolest väga sarnaseid kristalle. Sellist nähtust nimetatakse i s o m o r f i s m i k s. Isomorfismi nähtuse avastas 1819. aastal samuti Mitscherlich.

Näiteid isomorfseid kristalle moodustavate ainete kohta (isomorfsed read):
1) $MgCO_3$ — $CaCO_3$ — $ZnCO_3$ — $MnCO_3$ — $FeCO_3$;
2) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — $NiSO_4 \cdot 7H_2O$;
3) $SrSO_4$ — $BaSO_4$ — $PbSO_4$;
4) kõik maarjad — väävelhappe kaksiksoolad, mille molekulid sisaldavad ühte positiivselt ühevalentset metalli iooni (siia kuulub ka positiivselt ühevalentne ammooniumioon NH_4^+) ja ühte positiivselt kolmevalentset metalli iooni, näiteks $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NaCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ jne.

Võrreldes isomorfsete ainete keemilist koostist nende poolt moodustatavate kristallide röntgeni-struktuurianalüüsi andmetega, jõuame järeldusele, et üksteisega võivad isomorfsed olla ainult ained, millel on järgmised omadused.

1. Ühesugune keemiline ehitus (keemiliste sidemete iseloom). Seda on kerge kindlaks teha, kui omavahel võrrelda ükskõik missugusesse eespool toodud isomorfsesse ritta kuuluvate ainete keemilisi valemeid.

2. Kristallide ruumvõrede geomeetriline sarnasus, kusjuures ka naaberosakeste tsentrite vahelised kaugused peavad olema ligikaudu ühesugused. Nii moodustavad isomorfseid ridu ainult sellised ained, mille kristallid on kristallograafiliselt ühetüübilised. Näiteks teises ja kolmandas reas toodud ainete kristallidel on kõigil rombiline struktuur.

3. Ruumvõre sõlmpunktides asetsevate osakeste efektiivsete raadiuste täielik või ligikaudne võrdsus. Illustratsiooniks toome vastavad andmed ühe isomorfse rea puhul: $r_{Mg} = 0{,}78$ Å; $r_{Zn} = 0{,}83$ Å; $r_{Ni} = 0{,}74$ Å. Kõik need suurused on üksteisele küllalt lähedased.

Isomorfismi nähtusele on omased järgmised iseloomulikud jooned.

1. Antud aine kristallivõre sõlmpunktides asetsevaid osakesi (aatomeid või ioone) on võimalik asendada teise aine sobivate mõõtmetega osakestega (vastavalt aatomite või ioonidega), ilma et seejuures muutuks kristalli struktuur. Seda nimetatakse i s o m o r f s e k s a s e n d u s e k s. Selline võimalus asendada üksteisega mõõtmetelt lähedasi aatomeid ja ioone ilma kristallide sisestruktuuri ja väliskuju muutmata on üks isomorfismi põhilisi tunnuseid.

2. Ühe aine kristallike on suuteline esile kutsuma teise, temaga somorfse aine kristalliseerumist lahusest või sulatisest. Selle põhju-

seks on ühte ja samasse isomorfsesse ritta kuuluvate ainete kristallivõrede ühetüübilisus.

3. Isomorfsete ainete segu kristalliseerumisel lahusest või sulatisest moodustuvad kristallid, mille võre sõlmpunktides asetsevad võrdväärsetena mõõtmetelt lähedased, kuid keemiliselt loomuselt erinevad osakesed (aatomid või ioonid), kusjuures viimaste vahekord kristallivõres oleneb segu protsentuaalsest koostisest. Selliselt moodustuvaid tahkeid kehi nimetatakse *segakristalliideks*.[1] Võrdlemisi kergesti on võimalik saada maarjate, mitmesuguste metallide ja üldse kõigi ühte ja samasse isomorfsesse ritta kuuluvate ainete segakristalle. Van't Hoff nimetas segakoostisega kristallilisi faase tahketeks lahusteks.

Isomorfism on looduses väga levinud. Isomorfsete asenduste võimalike variantide arv on äärmiselt suur. Just sellega on seletatav mineraalide tohutu mitmekesisus ja tihti väga keerukas koostis (silikaadid, alumosilikaadid jne.). Isomorfism on etendanud tähtsat osa ainete keemilise koostise tundmaõppimisel ja aidanud kindlaks teha paljude elementide aatommasse. Selle nähtuse vastu tundis huvi ka D. I. Mendelejev, kelle esimeseks dissertatsiooniks oli «Isomorfism seoses kristallivormi ja koostise teiste suhetega» (1856). Lõpuks märgime, et isomorfsetel muundumistel on suur tähtsus tööstusele vajalike kõrgekvaliteediliste metallisulamite saamisel, mille omadusi on võimalik ette kindlaks määrata.

§ 23. KRISTALL DÜNAAMILISE SÜSTEEMINA. Iga aine kristalli tuleb käsitleda mitte staatilise, vaid dünaamilise moodustisena. Eespool on juba mainitud, et osakeste (molekulide, aatomite või ioonide) tõelised raadiused on väiksemad kristallokeemias kasutatavatest efektiivsetest raadiustest. Tegelikult ei puutu osakesed kristallis omavahel kokku ega ole ka liikumatud: nad liiguvad pidevalt, korrapäratult ja seejuures väga intensiivselt, võnkudes[2] ümber teatavate keskpunktide — võnketsentrite, milleks on ruumvõre sõlmpunktid. Tuntakse ka kristalliosakeste intensiivse pöördliikumise juhtumeid.

Kristalliosakeste intensiivne soojusliikumine kutsub pidevalt esile fluktuatsioonilisi kõrvalekaldumisi ideaalsest korrast kristallis. Igal antud ajamomendil on teatav hulk kristallivõre sõlmpunkte osakestest täitmata. Need on nõndanimetatud «augud». Vastav hulk osakesi viibib seejuures väljaspool võre sõlmpunkte, olles eemaldunud oma normaalasendist ideaalses kristallis. Sellised «augud» ja «nihkunud osakesed» põhjustavad kristalli sisestruktuuris suuremat või väiksemat korrapäratust, mille poolest reaalsed kristallid erinevadki ideaalsetest kristallidest.

Eriti palju defekte ideaalsete kristallide struktuuris tekib tempe-

[1] Mitte alati pole kaks isomorfset ainet suutelised moodustama segakristalle komponentide igasuguse kvantitatiivse vahekorra puhul. Isomorfsuse piir oleneb nii komponentide võimalikust kontsentratsioonist vedelas faasis kui ka sellistest tingimustest nagu tahke faasi temperatuur ja välisrõhk.

[1] Umbes 10^{13} võnget sekundis.

ratuuripiirkonnas, mis on lähedane sulamistemperatuurile (nn. eelsulamise piirkonnas). Lisaks võnkliikumise tugevnemisele omandavad kristalliosakesed siin võime väiksemateks ümberpaigutumisteks, mis on iseloomulik kristalli vedelasse olekusse ülemineku algelistele vormidele.

Eespool juba vihjasime sellele, et kristallivõre siseehitusega on seletatavad paljud tahkete kehade füüsikalised ja keemilised omadused. Nende omaduste täielikuks mõistmiseks tuleb aga arvestada ka nimetatud häireid osakeste «ideaalses» paigutuses reaalsete, tegelikkuses esinevate kristallide puhul. Sageli tühiseina näivad defektid kristalli sisestruktuuris ja välispinnal (praod, kriimustused jne.) võivad avaldada tunduvat mõju tahke keha mehhaanilistele omadustele — kõvadusele, tõmbetugevusele jne. Väga suurt osa etendavad ka tahketes kehades leiduvad lisandid.

§ 24. SULAMINE JA AURUSTUMINE. Temperatuuri tõusmisel intensiivistub kristalliosakeste soojusliikumine. Kui osakeste liikumisenergia muutub lähedaseks kristallivõreenergiale, siis hakkab aine sulama. Sulamisprotsessi kestel kulutatakse energiat püsival temperatuuril. S u l a m i s s o o j u s e k s nimetatakse soojushulka, mida tuleb kulutada 1 g aine sulatamiseks tema sulamistemperatuuril. Kui seda soojushulka korrutame aine molekulmassiga, saame m o l a a r s e s u l a m i s s o o j u s e.

Eespool toodust järeldub, et sulamissoojus ja kristallivõreenergia on omavahel teatavas kindlas seoses. Nii näiteks on kristallivõreenergia KCl puhul 163,2 kcal/mool ja NaCl puhul 179,2 kcal/mool, vastavad molaarsed sulamissoojused aga on 6,4 kcal/mool ja 7,2 kcal/mool.

Sulamissoojuse väärtus oleneb tunduval määral sulavale ainele avaldatavast rõhust. On kindlaks tehtud järgmine seaduspärasus: kui aine sulamisel ruumala suureneb, siis rõhu kasvamisel sulamissoojus kasvab, ja vastupidi — kui aine sulamisel ruumala väheneb, siis rõhu kasvamisel sulamissoojus kahaneb. Esimest liiki ainete hulka kuulub elavhõbe. Elavhõbeda sulamissoojus on normaalrõhul 2,72 cal/g, rõhul 12 000 atm aga 3,14 cal/g.

Teist liiki aine on näiteks vismut. Vismuti sulamissoojus on normaalrõhnl 12,9 cal/g, rõhul 4000 atm 11,7 cal/g ja rõhul 21 000 atm 9,03 cal/g.

Aineosakeste soojusliikumise tulemusel lahkuvad üksikud osakesed tahkest ainest ja moodustavad selle kohal auru. Tahkete ainete aurustumist võib küllalt sageli märgata isegi tavalisel temperatuuril. Heaks näiteks on siin naftaleen, mille spetsiifiline lõhn viitab sellele, et temast lahkub pidevalt molekule, mis auruna hajuvad ümbritsevasse keskkonda.

Tahkete ainete aurustumist, mille puhul vedelat faasi ei moodustu, nimetatakse s u b l i m a t s i o o n i k s (ladina k. *sublimatio* — ülespoole tõusmine). Kuivatades pesu talvel külma käes, võime tähele panna jää aurustumist. Sublimeeruvate ainete aurud lähevad jälle

üle tahkesse olekusse, jättes vahele vedela faasi. Sublimatsioonienergia kujutab endast energiahulka, mida tuleb kulutada osakese eemaldamiseks kristalli ruumvõrest lõpmata kaugele.

Tahkes ainest leidub väga vähe osakesi, mille kineetiline energia on piisav kristallivõre suurte jõudude ületamiseks. Seepärast on aururõhk tahke aine kohal tavaliselt väike. Temperatuuri tõusmisel osakeste kineetilise energia varu suureneb ja aururõhk vastavalt kasvab. Toome aururõhu olenevuse temperatuurist naftaleeni puhul:

temperatuur °C	0	20	30	40	50	60	70
aururõhk mm Hg	0,022	0,08	0,135	0,32	0,81	1,83	3,95

Väävliga tehti järgmine katse. Kinnisulatatud toru ühte otsa jäeti toatemperatuuril seisma väävlitükike. Sublimatsiooni tulemusel moodustusid toru teises otsas väävli kristallikesed. Selle katse teostamiseks kulus aega 25 aastat!

Aine lahustumisel vees toimub samuti nagu sulamisel ja aurustumiselgi kristallivõre hävinemine. Seepärast oleneb ka kristallaine lahustuvus kristallivõreenergiast: kõigi ülejäänud tingimuste võrdsuse korral on lahustuvus seda suurem, mida väiksem on võreenergia. Aine lahustuvus oleneb peale selle veel kristallivõre osakeste ja lahusti molekulide vastastikusest toimest. Tuleb silmas pidada ka seda, et lahustumise protsessides etendab suurt osa kristalli pinnaenergia, mis tunduvalt erineb võreosakeste energiast.

4. PEATÜKK

TERMODÜNAAMIKA JA TERMOKEEMIA

§ 1. TERMODÜNAAMIKA OLEMUS. Termodünaamika[1] on teadus, mis õpib tundma soojuse vahekorda teiste energialiikidega. Kitsamas mõttes on ta õpetus soojuse ja töö vahelisest seosest. Laiemalt vaadelduna haarab termodünaamika kõiki energialiike ja nende vastastikuseid muundumisi. Seepärast nimetatakse teda mõnikord ka e n e r g e e t i k a k s. Tuleb siiski märkida, et soojusel on esmajärguline tähtsus füüsikalistes ja keemilistes süsteemides toimuvate protsesside energeetikas. Praktikas puutume väga sageli kokku mitmesuguste protsessidega, mis otseselt või kaudselt on seotud soojuslike nähtustega.

Termodünaamika kui teadus tekkis möödunud sajandi esimesel poolel ja arenes aurumasinate töö ning nendes masinates toimuvate soojuslike protsesside tundmaõppimise baasil. Tänapäeval haarab ta tohutut hulka füüsikalisi ja keemilisi nähtusi, millega kaasnevad energeetilised protsessid. Termodünaamika moodustab soojustehnika põhialuse. Siia kuulub näiteks soojusjõumasinates toimuvate protsesside tundmaõppimine, millel on kaasaegses tehnikas väga suur tähtsus. Termodünaamika rakendamine keemiliste protsesside puhul on keemilise termodünaamika sisuks. Viimane töötab välja meetodeid nende protsesside uurimiseks, olles teoreetiliseks vundamendiks keemiliste protsesside mõistmisel ja suunamisel.

Termodünaamika toetub tohutule faktilisele materjalile, mis on kogunenud kõige erinevamatelt aladelt. Selle materjali matemaatilise töötlemise tulemuseks on seadused, mis määravad kindlaks mitmesuguste energialiikide vahelised kvantitatiivsed suhted. Termodünaamika põhjendab ühe või teise protsessi võimalikkust või mittevõimalikkust ja näitab kätte selle protsessi suuna.

§ 2. ENERGIA JÄÄVUSE SEADUS. Soojusenergia ja mehhaanilise energia vastastikuste muundumiste tundmaõppimisel avastatud seaduspärasusi laiendati hiljem kõigile energialiikidele. Sel viisil tehti kindlaks erinevate energialiikide ekvivalentsuse üldprintsiip.

[1] Kreeka k. *termos* — soe, *dünamikos* — jõusse puutuv, jõu-.

Kõik energialiigid lähevad üksteiseks üle rangelt kindlates vahekordades.

Kui mingis protsessis teatav hulk ühte liiki energiat kaob, siis ilmub selle asemele alati ekvivalentne kogus mingit teist liiki energiat. Mitmesuguste energialiikide ekvivalendid on toodud tabelis 15.

Tabel 15

ENERGIA JA TÖÖ ÜHIKUTE VAHEKORD

J	erg	cal	Wh
10^{-7}	1	$2{,}39 \cdot 10^{-8}$	$2{,}78 \cdot 10^{-11}$
1	10^{7}	0,239	$2{,}78 \cdot 10^{-4}$
4,184	$4{,}184 \cdot 10^{7}$	1	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$
$3{,}6 \cdot 10^{3}$	$3{,}6 \cdot 10^{10}$	861	1

Energia jäävuse seadus põhineb suurel hulgal faktilisel ja teoreetilisel materjalil ning teda võib sõnastada järgmiselt.

Üheski loodusnähtuses ei saa energia jäljetult kaduda või eimillestki tekkida. Energia saab ainult üle minna ühest liigist teise, kusjuures need üleminekud toimuvad alati rangelt ekvivalentsetes vahekordades.

Selle seaduse formuleeris üldkujul esimesena M. V. Lomonossov (1748). G. Hessi tööd (1836) aitasid tunduval määral kaasa energia jäävuse seaduse täpsustamisele. R. Mayeri (1842), Joule'i (1847), Helmholtzi (1847) ja teiste teadlaste uurimistööd arendasid energia jäävuse seadust veelgi edasi.

§ 3. SÜSTEEMI SISEENERGIA. Keha või kehade kogumikku nimetatakse termodünaamikas süsteemiks, kui selle keha või kehade kogumiku ja ümbritseva keskkonna vahel ei toimu märgatavat ainete vahetust. Süsteemi üldmass jääb kõigi temas toimuvate protsesside puhul muutumatuks. Süsteemi ja ümbritseva keskkonna vahel võib toimuda ainult soojusvahetus ja töö edasiandmine.

Kui termodünaamiline süsteem ei võta osa energiavahetusest ümbritseva keskkonnaga (ei saa energiat väljastpoolt ega anna seda ka ümbritsevale keskkonnale), siis nimetatakse teda isoleeritud süsteemiks. Täiesti isoleeritud süsteemi on praktikas väga raske saada. Suuremal või väiksemal määral on isoleeritud sellised süsteemid, mis on paigutatud hea soojusisolatsiooniga anumatesse (näiteks Dewari anumasse). Ligikaudu isoleerituks võib lugeda ka süsteemi, milles mingi protsess toimub väga kiiresti (näiteks püssirohu plahvatamine padrunis). Energiahulk, mida süsteem protsessi vältel ära annab või väljastpoolt juurde saab, on sel juhul tühiselt väike võrreldes süsteemi sees toimuvate energiamuutustega.

Termodünaamilisele süsteemile (üksikule kehale või kehade kogumile) on omane teatav kindel energiavaru. Kahurist väljatulistatud mürsul

näiteks on teatav kineetilise energia varu. Peale selle on mürsu poolt edasikantavas lõhkeaines selle lõhkeaine kogusele vastav hulk potentsiaalset keemilist energiat. Kogu süsteemi täielikku energiavaru nimetatakse siseenergiaks ja tähistatakse tähega U.

Süsteemi kogu siseenergia koosneb süsteemi moodustavate ainete aatomisisesest energiast, osakeste (molekulide, aatomite, ioonide) liikumisenergiate summast, potentsiaalsest mehhaanilisest energiast (kokkusurutud gaas, ülestõstetud koormis jne.), potentsiaalsest keemilisest energiast (eraldub keemilistes reaktsioonides) jne.

Süsteemi siseenergia muutusi ühest olekust teise üleminekul on võimalik küllalt täpselt määrata süsteemi poolt ümbritsevale keskkonnale üleantava või sellelt saadava energiahulga mõõtmise teel.

Isoleeritud süsteemis toimuvad kõik energeetilised protsessid nii, et teatavat ühte liiki energia mingi koguse kadumisega mõne füüsikalise või keemilise protsessi tulemusel kaasneb samas süsteemis mingi teist liiki energia ekvivalentse koguse tekkimine.

Loeme antud süsteemis kaduma minevat energiahulka kokkuleppeliselt negatiivseks suuruseks ja samas süsteemis selle asemele tekkivat energiahulka positiivseks suuruseks. Kooskõlas energia jäävuse seadusega võrdub isoleeritud süsteemis toimuvate energiamuutuste algebraline summa nulliga:

$$\Delta U = 0, \tag{45}$$

kus ΔU tähistab süsteemi siseenergia muutust.

Energia jäävuse seadust võib termodünaamiliste süsteemide puhul formuleerida järgmiselt.

1. Isoleeritud süsteemis toimuvate füüsikaliste või keemiliste protsesside puhul võrdub süsteemi siseenergia muutus alati nulliga [võrrand (45)].

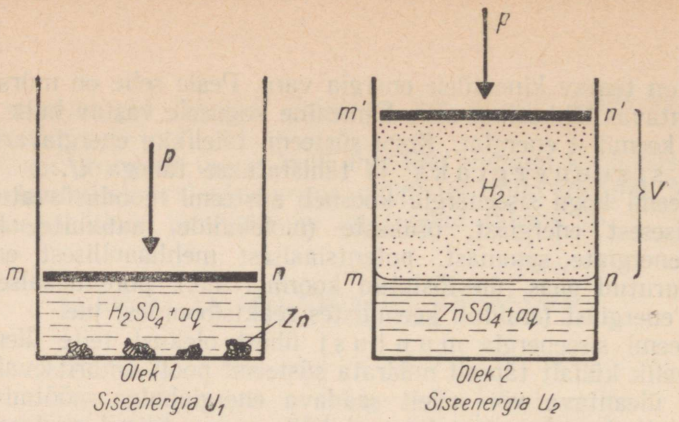
2. Isoleeritud süsteemis on kõigi energialiikide summa püsiv suurus, mis ei muutu seda süsteemi moodustavate kehade mingisuguse vastastikuse mõju tulemusel:

$$\Sigma E = U = \text{const}. \tag{46}$$

Mõlemas eespool toodud valemis tuleb kõiki energialiike väljendada ühtedes ja samades ühikutes.

§ 4. TERMODÜNAAMIKA ESIMENE SEADUS. Termodünaamika ei tegele süsteemi siseenergia üksikute koostisosade uurimisega, vaid õpib tundma kogu süsteemis teatava füüsikalise või keemilise protsessi tulemusel toimuvaid siseenergia muutusi.

Vaatleme näitena reaktsiooni metallilise tsingi ja väävelhappe vahel. Kujutleme, et reaktsioon toimub kaaluta kolviga *mn* varustatud silindrilises anumas. Kolb suleb reaktsioonisegu sisaldava anuma hermeetiliselt (ei lase gaasi läbi) ja on samal ajal suuteline hõõrdumiseta liikuma piki silindri telge (joon. 33). Võrdugu kolvile mõjuv rõhk p atmosfääri rõhuga ja reaktsiooni temperatuur toatemperatuuriga ($t = 20$ °C).



Joon. 33. Süsteemi oleku muutumine keemilise protsessi tulemusel.

Tsingi reaktsioon väävelhappega on eksotermiline:

$$\underbrace{Zn+H_2SO_4}_{\text{olek } 1}=\underbrace{ZnSO_4+H_2}_{\text{olek } 2}+34\,200 \text{ cal/mool}.$$

Kalorimeetri abil mõõdetava reaktsioonisoojuse (34 200 cal/mool) kõrval kulutab süsteem olekus *1* teatava hulga energiat tööks, mida teeb 1 mool H_2 (gaasi tekkimise protsessis) rõhu p ületamiseks (kolvi tõstmiseks asendist *mn* asendisse *m'n'*, joon. 33). Seda tööd on võimalik arvutada valemi $pV=RT$ abil.[1] Tema väärtus kalorites on ($R=1{,}986$; $T=20+273=293$)

$$pV=1{,}986\cdot 293=582 \text{ cal}.$$

Järelikult väheneb süsteemi siseenergia üleminekul olekust *1* olekusse *2* 34 200+582=34 782 cal võrra.

Tähistame sümboliga U_1 süsteemi siseenergiat mingis olekus *1*, sümboliga U_2 sama süsteemi siseenergiat olekus *2* ja sümboliga ΔU ($\Delta U=U_1-U_2$) süsteemi üleminekul olekust *1* olekusse *2* ühe mooli kohta eralduvat või neelduvat energiahulka (soojusenergia, mehhaaniline energia, elektrienergia jne.). Eespool toodud näite puhul $\Delta U=$ =34 782 cal/mool.

Kui süsteemi üleminekul olekust *1* olekusse *2* eraldub teatav hulk energiat ΔU, siis vastavalt energia jäävuse seadusele väheneb süsteemi siseenergia sama suuruse võrra:

$$\Delta U=U_1-U_2. \qquad (47)$$

ΔU väärtus ei olene sellest, missugusel viisil toimub süsteemi üleminek olekust *1* olekusse *2* — on täiesti ükskõik, kas protsess kulgeb ühes faasis või mitmete vaheastmete kaudu. Igas protsessis oleneb ΔU

[1] Isobaarilise paisumise töö arvutamiseks kasutatakse valemit $A=p\Delta V$, s. o. $A=p(V_2-V_1)$. Antud juhul $V_1=0$ ja $V_2=V$. Seetõttu $A=pV$. Clapeyroni-Mendelejevi võrrandi kohaselt $pV=RT$, järelikult isobaarilise protsessi puhul $A=RT$.

väärtus ainult süsteemi alg- ja lõppolekust. Sellisele järeldusele jõudis vene teadlane G. Hess (1836) juba enne energia jäävuse seaduse üldkujulist sõnastamist.

Tähistame soojushulga, mis süsteemis eraldub näiteks keemilise reaktsiooni tulemusel, tähega Q ja süsteemi poolt tehtava töö tähega A (mõlemad tuleb avaldada ühesugustes ühikutes, näiteks soojusühikutes). Sel juhul, arvestades eespool toodud näidet tsingi ja väävelhappe vahelise reaktsiooni kohta, võime kirjutada

$$\Delta U = Q + A, \tag{48}$$

s. o. süsteemi siseenergia kadu võrdub süsteemist eralduva soojuse ja süsteemi poolt tehtava töö summaga.

Vaatleme nüüd juhtu, kus isoleeritud süsteem saab teatava kindla koguse energiat (soojust) väljastpoolt. Oletame näiteks, et teatavat gaasihulka soojendatakse suletud anumas, mis on varustatud liikuva kolviga *mn* (joon. 34). Tähistame süsteemile antava soojushulga tähega Q. Osa sellest soojusest võib süsteem kulutada välistöö A tegemiseks, näiteks kolvi tõstmiseks asendisse $m'n'$ gaasi paisumisel ΔV võrra. See osa energiast Q, mida süsteem ei kasuta välistöö A tegemiseks, neeldub süsteemis, suurendades selle siseenergiat ΔU võrra. Erinevates süsteemides võib siseenergia suurenemine avalduda temperatuuri tõusus, aine agregaatoleku muutumises, tahke aine ülemineku ühest kristallistruktuurist teise jne. Üldu võimaldab teha järgmise järelduse.

Süsteemi siseenergia suurenemine võrdub süsteemile antava soojushulga ja süsteemi poolt tehtava välistöö vahega:

$$\Delta U = Q - A, \tag{49}$$

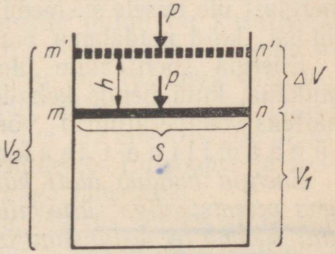
millest

$$Q = \Delta U + A. \tag{50}$$

Süsteemile antav soojushulk Q läheb süsteemi siseenergia suurendamiseks (ΔU) ja välistöö tegemiseks (A).

Selliselt sõnastatakse tavaliselt termodünaamika esimest seadust. Valem (50) on selle seaduse analüütiliseks (matemaatiliseks) väljenduseks.

Siit näeme, et termodünaamika esimene seadus annab energia jäävuse seaduse põhjal seose süsteemi siseenergia muutuse, soojusenergia ja süsteemi poolt vaadeldavas (füüsikalises, keemilises vms.) protsessis tehtava välistöö vahel.



Joon. 34. Süsteemi ruumala muutumine soojendamisel.

Kui süsteemi oleku muutus on lõpmata väike, siis omandab võrrand (50) järgmise kuju:

$$\delta Q = dU + \delta A, \qquad (51)$$

kus δQ — süsteemis neelduv lõpmata väike soojushulk;
dU — süsteemi siseenergia lõpmata väike juurdekasv;
δA — süsteemi poolt samas protsessis tehtav lõpmata väike töö.

§ 5. TERMODÜNAAMIKA TEINE SEADUS. Jälgides looduses toimuvaid protsesse, võime tähele panna nende kulgemise kindlasuunalisust: vesi langeb ülalt alla, soojus kandub kuumemalt kehalt külmemale jne. Nimetatud suundades toimuvad need protsessid iseeneslikult (spontaanselt); selleks aga, et neid panna kulgema vastassuunas, on vaja rakendada välisenergiat. Poleks ju mõeldav, et näiteks vesi hakkaks iseenesest voolama alt ülespoole või et soojus leviks külmemalt kehalt kuumemale, viimast veelgi rohkem soojendades (olgugi et energia jäävuse seadusega ei oleks protsesside selline kulgemine sugugi vastuolus).

Termodünaamika esimene seadus ei ütle meile midagi selle kohta, missuguses suunas ja missugustel tingimustel võib toimuda energia üleminek ühelt kehalt teisele. Neid küsimusi aitab lahendada termodünaamika teine seadus, mille üks põhilisi formulatsioone on järgmine.

Soojus ei saa iseenesest üle minna külmemalt kehalt kuumemale, ükskõik missugused vahepealsed protsessid või energia muundumised seejuures ka toimuksid.

Selleks, et üldkujul sõnastada termodünaamika teist seadust, tuleb tutvuda energia intensiivsuse ehk energeetilise potentsiaali mõistega. Me teame, et elektrienergia potentsiaali väljendatakse voltides. Keha temperatuuri võib vaadelda näitajana, mis iseloomustab soojusenergia intensiivsust ehk soojuslikku potentsiaali. Maakera jõuväljas omab kahest võrdse massiga kehast suuremat mehhaanilise energia potentsiaali see, mis asetseb teisest kõrgemal. Niisiis oleneb energia ülemineku suund ainult süsteemide energeetilistest potentsiaalidest, mitte aga antud liiki energia üldvarust süsteemides ega ka süsteemide massidest. Viskame näiteks veeämbrisse hõõguva nööpnõela. Soojus kandub antud juhul üle nööpnõelalt veele, kuumemalt kehalt külmemale, ehkki nööpnõelas peitub palju vähem soojusenergiat kui ämbritäies vees. Seega annab väiksema energiavaruga süsteem, mille energeetiline potentsiaal on kõrgem, osa oma energiast üle teisele süsteemile, mis võib sisaldada tohutut hulka samaliigilist, kuid madalama potentsiaaliga energiat.

Energia spontaanne ülekandumine ühelt kehalt teisele kestab senikaua, kuni nende kehade energeetilised potentsiaalid ühtlustuvad (näiteks temperatuurid võrdsustuvad). Siis saabub nn. termodünaamiline tasakaal ja energia ülekandumine lakkab.

Energia kandub alati kõrgema potentsiaaliga süsteemilt üle madalama potentsiaaliga süsteemile, kusjuures see ülekandumine kestab seni, kuni saabub termodünaamiline tasakaal.

Tuleb märkida, et antud juhul on tegemist statistiliselt keskmiste «makroskoopiliste» mõistetega. Tegelikult pole ühegi keha temperatuur kunagi kõigis selle keha punktides ühesugune. Üksikutes mikroskoopiliselt väikestes piirkondades (mikroruumalades) võib igal ajamomendil olla oma temperatuur, mis suuremal või väiksemal määral erineb keha keskmisest temperatuurist. Rääkides antud keha teatavast temperatuurist, eeldame, et see temperatuur jääb keskmiselt püsivaks küllalt pika ajavahemiku vältel. Mateeria (antud juhul molekulide) igavese liikumise tõttu on aga tasakaal pidevalt häiritud, mikroruumalade temperatuur muutub pidevalt nii ajas kui ka ruumis ja esinevad temperatuuri fluktuatsioonid.

Termodünaamika teise seaduse kõige suurem praktiline tähtsus seisab selles, et ta määrab kindlaks iseeneslikult toimuvate energeetiliste protsesside suuna. Teades energia ülekandumise suunda, võime teatava mehhanismi olemasolu korral saada kasulikku tööd.

§ 6. ENTROOPIA Iga energiavorm (mehhaaniline energia, elektrienergia, keemiline energia jt.) võib täielikult üle minna soojusenergiaks. Samal ajal aga vastassuunaline muundumine ei saa kunagi olla täielik. Osa soojusenergiast hajub, muutub just nagu väärtusetuks. Leiab aset energia osaline degradatsioon (kvaliteedi alanemine) tootmisprotsessides kasutatavuse seisukohast.

Eespool toodule toetudes tõestab termodünaamika, et süsteemi siseenergiat U pole võimalik täielikult muuta tööks. Seoses sellega võib siseenergiat vaadelda koosnevana kahest osast — vabast ja seotud energiast:

$$U=F+G. \tag{52}$$

V a b a e n e r g i a F moodustab selle osa siseenergia varust, mida saab täielikult muuta tööks. See on siseenergia osa, mille kasutamine on tehniliselt teostatav.

S e o t u d e n e r g i a G moodustab süsteemi siseenergia ülejäänud osa. Seotud energiat ei saa muuta tööks. Ta on suuteline üle minema ainult soojuseks, millena ta hajub.

Vaba energia sisaldub süsteemis potentsiaalse energiana. Kui süsteem teeb tööd, siis vaba energia hulk väheneb. Nii näiteks sisaldab hõrendatud gaas ühel ja samal temperatuuril ning ühesuguse siseenergia varu puhul vähem vaba energiat ja rohkem seotud energiat kui surve all olev gaas. See on ka täiesti arusaadav, sest kokkusurutud gaas on suuteline tegema rohkem tööd kui hõrendatud gaas.

Energeetiliste üleminekute pöördumatuse astme hindamiseks mitmesuguste füüsikaliste ja keemiliste protsesside puhul on kasutusele võetud eriline suurus, mida nimetatakse e n t r o o p i a k s (kreeka k. *en* — sees, *trope* — pööre). Entroopia mõiste tõi teadusse Clausius 1854. aastal. Entroopia iseloomustab mingi antud protsessi puhul energia üleminekut sellisesse vormi, millest ta ei saa enam iseeneslikult tagasi pöörduda või üle minna uutesse vormidesse. Entroopia ja seotud energia mõisted on seega teineteisele väga lähedased.

Entroopiat tähistatakse tähega S. Tema väärtus oleneb absoluutsest temperatuurist: see osa siseenergiast, mis pole suuteline muutuma

kasulikuks tööks ja antakse ära soojuse näol, võrdub keha absoluutse temperatuuri ja entroopia korrutisega TS. Selle suuruse nimetaski Helmholtz seotud energiaks:

$$G=TS. \tag{53}$$

Valemist (52) saame aine (keha) massiühiku vaba energia avaldada järgmiselt:

$$F=U-TS. \tag{54}$$

Nii entroopia S kui ka siseenergia U oleneb keha olekust. Olgu keha entroopia mingi protsessi algul (olekus *1*) S_1 ja protsessi lõpul (olekus *2*) S_2. Sel juhul

$$\Delta S=S_2-S_1,$$

kus ΔS tähistab keha entroopia juurdekasvu üleminekul olekust *1* olekusse *2*. Praktikas ei määrata U ja S väärtusi, vaid nende muutusi mitmesuguste protsesside tulemusel, s. o. ΔU ja ΔS ning vastavalt sellele ka ΔG väärtusi. Sel juhul saame valemi (53) kujul

$$\Delta G=\Delta(TS)=T\cdot\Delta S. \tag{55}$$

Seotud energia — siseenergia väärtusetu osa väljendamisel soojusühikutes (kalorites mooli kohta) $\Delta G=Q$. Vastavalt valemile (55) $Q=T\cdot\Delta S$. Sellest

$$\Delta S=\frac{Q}{T}. \tag{56}$$

Entroopiat saab järelikult kasutada energia seotuse (väärtusetuse) iseloomustamiseks antud temperatuuril.

Entroopia muutusi väljendatakse kalorites mooli ja kraadi kohta. Entroopia mõõtühikuks on seega 1 $\frac{\text{cal}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}$.[1]

Lõpmata väikesele soojusefektile δQ vastab lõpmata väike entroopia juurdekasv dS:

$$dS=\frac{\delta Q}{T}. \tag{57}$$

Siit $\delta Q=T\,dS$. Asetades selle avaldise valemisse (51), saame pärast lihtsat teisendust

$$dU=T\,dS-\delta A. \tag{58}$$

Valemit (58) võib vaadelda termodünaamika esimese ja teise seaduse ühendatud matemaatilise väljendusena.

Kui suletud süsteemis toimub isotermiline protsess (sel juhul $T=\text{const}$), mis on täielikult pöörduv, siis entroopia ei muutu ($\Delta S=0$). Sellist protsessi nimetatakse i s o e n t r o o p i l i s e k s.

Suletud süsteemides, milles $T=\text{const}$ ja ka $V=\text{const}$, võivad spontaanselt toimuda ainult sellised protsessid, mille puhul vaba energia

[1] SI süsteemis 1 $\frac{\text{J}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}$.

väheneb, s. o. entroopia suureneb ($\Delta S > 0$).[1] Sellised protsessid on pöördumatud. Entroopia muutus on järelikult isoleeritud süsteemis toimuva protsessi pöördumatuse kvantitatiivseks mõõduks.

Clausius formuleeris termodünaamika teise seaduse järgmiselt. *Igasuguse isoleeritud süsteemi entroopia püüab saavutada maksimumi.* See tähendab seda, et protsess kulgeb iseeneslikult ainult süsteemi sellise olekuni, mille puhul entroopia saavutab antud tingimustes oma maksimaalselt võimaliku väärtuse. Seetõttu võime väita, et isoleeritud süsteemi püsiva tasakaalu olek vastab entroopia maksimumile: $\Delta S = \max$.

Mitte mingil juhul ei saa isoleeritud makrosüsteemi[2] entroopia iseeneslikult väheneda. Siiski ei tähenda see seda, et protsessid, millega kaasneb entroopia vähenemine, on võimatud.[3] Isoleeritud makrosüsteemides aga ei teki sellised protsessid iseendast, vaid nende esilekutsumiseks peab toimuma soojusvahetus ümbritseva keskkonnaga.

§ 7. ENTROOPIA KUI STATISTILINE MÕISTE. Termodünaamika teine seadus ja sellest tulenevad järeldused (entroopia mõiste) pole rakendatavad ühe molekuli või väikese arvu molekulide puhul.[4] Boltzmann ja Gibbs tõestasid, et entroopia on teatav keskmine suurus, paljude molekulide liikumise korrapäratuse funktsioon. Seetõttu on entroopia statistiline mõiste.

Boltzmann lähtus termodünaamika teise seaduse formuleerimisel molekulaarkineetilisest teooriast. Ta väitis, et looduses esineb püüd üle minna vähem tõenäolistest olekutest tõenäolisematesse olekutesse. Molekulide puhul on seejuures kõige tõenäolisem ülimalt kaootiline (maksimaalselt korrapäratu) liikumine.

Üldistatult võib öelda, et tööd iseloomustab osakeste korrapärane kollektiivne liikumine, soojust aga kaootiline liikumine. Töö iseeneslikku üleminekut soojuseks võib seetõttu käsitleda molekulaarse süsteemi üleminekuna osakeste korrapäraselt liikumiselt suurema tõenäolisusega korrapäratule liikumisele. Entroopiat võib seejuures vaadelda kui osakeste soojusliikumise kaootilisuse mõõtu.

Eespool käsitletu illustreerimiseks toome mõningaid näiteid.

1. Kristallilise keha isotermiline sulamine. Sulamisel leiab aset tahke kristallilise keha üleminek suurema molekulaarse korrapärasusega olekust vedelikule iseloomulikku väiksema korrapärasusega olekusse. Entroopia seejuures suureneb ja see suure-

---

[1] Nagu juba eespool mainitud, on nendes süsteemides $U = \text{const}$. Vastavalt valemitele (52) ja (55) F vähenemise korral suureneb G, s. o. $T\Delta S$. Et aga $T = \text{const}$, siis peab G suurenemine toimuma ΔS kasvamise arvel.

[2] Makrosüsteemi all mõeldakse süsteemi, mis koosneb tohutust hulgast molekulidest. Makrosüsteemid kujutavad endast reaalseid masse, mis on palja silmaga nähtavad, mida saab kaaluda tavalistel kaaludel jne.

[3] Mikrosüsteemide ja fluktuatsioonide kohta vt. § 5.

[4] Ühe molekuli puhul kaob erinevus töö ja soojuse vahel. Soojusel tavalises mõttes ei ole sel juhul üldse mingit tähendust. — *Tõlk.*

nemine näitab kvantitatiivselt molekulaarse ebakorrapärasuse kasvu sulamise protsessis.

Näiteid. a) Temperatuuril $T=273\,°K$ toimub H_2O (tahke, krist.) sulamine, mille puhul neeldub soojust $Q=1436{,}3$ cal/mool (jää molaarne sulamissoojus). Entroopia juurdekasv

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=\frac{1436{,}3}{273}=5{,}26\,\frac{\text{cal}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}.$$

b) Temperatuuril $T=234{,}1\,°K$ toimub Hg (tahke, krist.) sulamine, mille puhul neeldub soojust $Q=560$ cal/mool (sulamissoojus). Entroopia juurdekasv isotermilises protsessis Hg $(t)\rightarrow$Hg (v) antud sulamistemperatuuril

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=\frac{560}{234{,}1}=3{,}39\,\frac{\text{cal}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}.$$

2. Isotermiline üleminek vedelast olekust aurutaolisse (gaasilisse) olekusse. Vedeliku keemisel suureneb samuti süsteemi entroopia, sest molekulide liikumine muutub seejuures veelgi korrapäratumaks. Entroopia juurdekasvu arvutamiseks võib ka sel juhul kasutada valemit

$$\Delta S=\frac{Q}{T},$$

kus Q — aurustumissoojus cal/mool;
T — vedeliku keemistemperatuur absoluutse skaala järgi.

Näide. Dietüüleetri keemistemperatuur $T=307\,°K$ ja aurustumissoojus $Q=6466$ cal/mool. Entroopia juurdekasv aurustumisprotsessis

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=\frac{6466}{307}=21{,}2\,\frac{\text{cal}}{\text{deg}\cdot\text{mool}}.$$

Aurustumissoojuse ja keemistemperatuuri suhe $\frac{Q}{T}$ on assotsieerumata vedelike puhul enam-vähem püsiv suurus, mille väärtuseks on katseandmetel $21\frac{\text{cal}}{\text{deg.mool}}$. Seda nimetatakse Troutoni konstandiks. Ilmneb, et nimetatud konstant kujutab endast isotermilise aurustumise protsessi entroopiat vedeliku keemistemperatuuril. Benseeni puhul on Troutoni konstant $21{,}2\frac{\text{cal}}{\text{deg.mool}}$, vee puhul $25{,}9\frac{\text{cal}}{\text{deg.mool}}$. Konstandi normaalsest suurem väärtus vee puhul on seletatav vee molekulide assotsiatsiooniga. Vee aurustumine nõuab lisasoojust molekulaarsete komplekside lõhkumiseks.

3. Aine soojendamine. Aine soojendamisel suureneb molekulide liikumise korrapäratus, mistõttu entroopia kasvab. On näiteks arvutatud, et soojendamisel temperatuurist 0 °C temperatuurini 25 °C suureneb vee entroopia $1{,}58\,\frac{\text{cal}}{\text{deg.mool}}$ võrra.

4. Kristallisatsioon. Jahutatava vedeliku või amorfse aine kristalliseerumise protsessis entroopia väheneb, sest molekulide liikumine muutub korrapärasemaks. Absoluutsele nullile küllalt lähedastel temperatuuridel on osakeste ruumiline paigutus ideaalses kris-

tallis täiesti korrapärane. See on tingitud nendevaheliste jõudude toimest. Osakeste võnkliikumise energia on sel juhul väga väi.ke Piirolekus, s. o. absoluutse nulli juures on molekulide paigutus sisestruktuuri defektidest vabas kristallilises kehas ideaalselt korrapärane. Sellise keha entroopia võrdub nulliga. Plancki postulaat: kui $T=0$ °K, siis $S=0$.

Et temperatuuri tõusmisel entroopia kasvab, siis võime tinglikult rääkida keha absoluutsest entroopiast antud temperatuuril (mõeldes sellega entroopia juurdekasvu temperatuuri tõusmisel väärtusest 0 °K väärtuseni T °K). Tavaliselt arvutatakse entroopia temperatuuril 25 °C (standardtemperatuuril)[1] ja normaalrõhul ($p=760$ mm Hg). See on nn. s t a n d a r d e n t r o o p i a S^0_{298} — entroopia absoluutväärtus temperatuuril $T=298$ °K.

N ä i t e i d.

Aine	CO_2	H_2O (v)	NaCl	Na_2CO_3	C_2H_5OH
S^0_{298} $\frac{cal}{deg \cdot mool}$	51,061	16,716	17,3	32,5	38,4

Termodünaamika seadus entroopia suurenemise kohta on paljude iseeneslikult kulgevate protsesside aluseks. Nende protsesside hulka kuuluvad keha temperatuuri ühtlustumine kogu tema ruumalas, gaaside ja vedelike keskmise tiheduse ühtlustumine, vedelike aurustumine, tahkete ainete sublimeerumine, lahustumine, difusioon, osmoos jne.

Et termodünaamika teine seadus on statistilist laadi, siis pole teda võimalik rakendada ultraväikestes, vähest arvu molekule sisaldavates ruumalades toimuvate nähtuste puhul. Gaasi üksikutes mikroruumalades näiteks võib tihedus molekulide kaootilise soojusliikumise tõttu olla lühikest aega suurem kui gaasi keskmine tihedus makroruumalas (tiheduse fluktuatsiooni nähtus). Selliste tihendatud piirkondade tekkimine on spontaanne protsess, mis toimub entroopia vähenemise suunas ega ole järelikult kooskõlas termodünaamika teise seadusega. Analoogilisel viisil tekivad vedelike mikroruumalades isegi tahkumistemperatuurist tunduvalt kõrgematel temperatuuridel lühiajalise kestvusega molekulaarsed kompleksid, mis ehituselt kujutavad endast kristallilisi moodustisi. Selliste moodustiste tekkimisel toimub samuti entroopia vähenemine. Järelikult pole ka siin termodünaamika teine seadus rakendatav.

Ka Browni liikumine pole kooskõlas termodünaamika teise seadusega. See liikumine on põhjustatud ümbritseva keskkonna ebaühtlasest molekulaarrõhust ultraväikesele osakesele.

Clausius püüdis termodünaamika teise seaduse kehtivust laiendada kogu universumile, tehes järgmise kaugeleulatuva järelduse: entroopia läheneb kogu maailmas maksimumile. Kui see maksimum saavutatakse, siis on kõik energialiigid muundunud soojusenergiaks, mis on ühtlaselt jaotunud kõigi kehade vahel

[1] Mitte ära segada normaaltemperatuuriga (0 °C=273 °K).

ja seega väärtusetuks muutunud. Sel juhul puuduvad tingimused igasuguste protsesside tekkimiseks ja saabub universumi «soojussurm».

Maailma «soojussurma» kontseptsioon pole siiski õige. Selle põhiline viga seisab järgmises. Boltzmann (1895) ja Smoluchowski (1914) tõestasid, et termodünaamika teine seadus pole absoluutne loodusseadus, nagu seda on termodünaamika esimene seadus, vaid tal on ainult suhteline iseloom. Eespool juba juhtisime lugeja tähelepanu sellele, et termodünaamika teine seadus pole rakendatav ultraväikeste süsteemide puhul, milles on võimalikud entroopia vähenemise suunas kulgevad protsessid. Täpselt samuti ei saa teise seaduse kehtivust laiendada kogu maailmale, mida on mõttetu käsitleda mingisuguse suletud (isoleeritud) süsteemina. Boltzmann põhjendas oma seisukohta, mille järgi maailmas leidub piirkondi, kus entroopia väheneb.

Kaasaegne teadus lükkab otsustavalt ümber maailma «soojussurma» ebaõige kontseptsiooni. Kõik inimkonna poolt omandatud teadmised tõestavad vaieldamatult, et maailm on lõputu, et tema arenemine on kestnud ja kestab igavesti. Filosoofia seisukohast kritiseeris maailma «soojussurma» teesi juba F. Engels (1875—1876) oma klassikalises teoses «Looduse dialektika».

§ 8. VABA ENERGIA MIINIMUMI PRINTSIIP. Termodünaamika õpetab, et süsteemi kõige tõenäolisem olek on tema püsiv olek. Kõige püsivam aga on süsteem siis, kui ta sisaldab minimaalsel hulgal vaba energiat, kui tema entroopia on maksimaalne ja energeetiliste potentsiaalide erinevus minimaalne. Väikseimadki muutused nendes tingimustes kutsuvad kohe esile tasakaalu nihkumise. Selle tulemusel tekivad süsteemis iseendast protsessid, mis viivad vaba energia uutele tingimustele vastava miinimumini. Seega *vaba energia miinimumile vastav süsteemi olek on antud tingimustes püsiva tasakaalu olek.*

Püsiva termodünaamilise tasakaalu tingimused on järgmised:

$$F=\min \text{ ja } \Delta F=0 \text{ (kui } T=\text{const)}.$$

Eespool toodut aluseks võttes võime formuleerida v a b a e n e r g i a m i i n i m u m i p r i n t s i i b i.

Isoleeritud süsteemis toimuvad iseeneslikult ainult sellised protsessid, mis kulgevad süsteemi vaba energia vähenemise suunas.

Sellel printsiibil on füüsikalises keemias oluline tähtsus. Vaba energia miinimumi printsiip võimaldab kindlaks teha antud süsteemis toimuvate protsesside suunda ja süsteemi tasakaalu tingimusi. Ta räägib ka sellest, et iga termodünaamilise süsteemi kõige tõenäolisem olek vastab süsteemi vaba energia miinimumile.

Vaba energia miinimumi printsiibist järeldub, et igasugune keemiline reaktsioon saab pöördumatult kulgeda ainult sellises suunas, mis vastab vaba energia vähenemisele, keemiline tasakaal aga vastab vaba energia miinimumile. Eriti puudutab see liitainete moodustumise reaktsioonide suunda, samuti liitainetest lihtainete tekkimise reaktsioonide suunda. Mõlemat tüüpi reaktsioonide kulgemise suund on samuti määratud vaba energia sisalduse vähenemisega, kusjuures see vähenemine peab olema maksimaalne.

§ 9. MAKSIMAALNE TÖÖ KUI KEEMILISE SUGULUSE MÕÕT. Mitmesugused ainete vahel toimuvad keemilised reaktsioonid viitavad teatavatele kindlatele jõududele, mis neid reaktsioone esile kutsuvad. Ainete võimet astuda keemilistesse reaktsioonidesse, milles tekivad kvalitatiivselt uued ühendid, nimetatakse keemiliseks suguluseks. Keemilise suguluse jõudude olemust käsitletakse tänapäeval aatomi ehituse teooria seisukohast lähtudes.

Keemilise suguluse jõudude olemuse probleemi kõrval on pikemat aega huvi pakkunud keemilise suguluse kvantitatiivse määramise metoodika küsimus. Berthelot' arvates (1875) saab keemilise suguluse suuruse üle otsustada reaktsiooni positiivse soojusefekti väärtuse põhjal.

Berthelot' printsiip õigustab end pöördumatute eksotermiliste reaktsioonide puhul, osutub aga kõlbmatuks endotermiliste reaktsioonide korral (endotermiliste reaktsioonidega kaasneb soojuse neeldumine). Berthelot' järgi peaks sugulus sel juhul olema negatiivne ja mingit keemilist reaktsiooni ei saaks toimuda. Ometi tekivad ja eksisteerivad reaalselt ka endotermiliste reaktsioonide produktid. See räägib sellest, et reaktsiooni soojusefekti pole üldiselt võimalik võtta keemilise suguluse mõõduks.

Van't Hoff (1888) käsitles keemilist süsteemi termodünaamika seisukohast lähtudes. Van't Hoffi arvates valitseb seos keemilise suguluse kvantitatiivse külje ja süsteemi vaba energia muutumise vahel. Nii see ka tegelikult on. Ühelt poolt määrab spontaanselt toimuvate keemiliste protsesside suuna keemilise suguluse jõudude toime. Teiselt poolt aga on teada, et iga spontaanselt toimuv protsess (sealhulgas ka keemiline protsess) kulgeb vastavalt vaba energia miinimumi printsiibile sellises suunas, mille puhul süsteem teeb maksimaalse hulga tööd.

Kõrvutades mõlemat nimetatud asjaolu, jõuame täiesti loogiliselt järeldusele, et mida suurem on sugulus, seda energilisemalt toimub keemiline protsess, seda suurem on süsteemi vaba energia kadu ja seda rohkem tööd annab see süsteem keemilise reaktsiooni käigus. Van't Hoff näitas, et vaba energia mõistet rakendades on võimalik mõõta keemilist sugulust kas mehhaanilistes või soojuslikes energiaühikutes. Võttes kokku Van't Hoffi seisukohad, võime öelda, et *keemilise süsteemi maksimaalne töö võrdub tema vaba energia vähenemisega ja on keemilise suguluse mõõduks.*

Tähistades keemilise suguluse tähega L, saame seose

$$F_1 - F_2 = L = A, \tag{59}$$

kus F_1 ja F_2 — keemilise süsteemi vaba energia süsteemi alg- ja lõppolekus;

A — keemilises protsessis tehtav töö.

Valem näitab, et töö A võrdub keemilise sugulusega L ja teda saab seetõttu kasutada viimase mõõtmiseks.[1]

Maksimaalne töö kui keemilise suguluse mõõt ei olene reaktsiooni kulgemise viisist, vaid ainult süsteemi alg- ja lõppolekust. Reaktsiooni käiku mõjustavad juhuslikud tingimused ei avalda samuti keemilise suguluse suurusele mingit toimet.

Teades keemilist sugulust, s. o. protsessis tehtavat maksimaalset tööd A, saame määrata keemilise reaktsiooni suuna. Kui $A > 0$ (sugulus on positiivne), siis kulgeb reaktsioon pärisuunas, s. o. tavalise kirjutusviisi puhul vasakult paremale, ja kui $A < 0$, siis kulgeb reaktsioon vastassuunas, s. o. paremalt vasakule. Kui aga $A = 0$, siis kindlasuunalist keemilist reaktsiooni ei toimu ja süsteem jääb tasakaaluolekusse.

§ 10. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE SOOJUSEFEKTID.

Keemiliste muutustega süsteemis kaasneb soojuse eraldumine või neeldumine. Ka süsteemi koostisosade sisestruktuuri muutumisel — lahustumisel, aine agregaatoleku muutumisel, lihtaine üleminekul ühest allotroopsest modifikatsioonist teise jne. neeldub või eraldub soojust.

Keemilise reaktsiooni käigus eralduvat või neelduvat soojushulka (reaktsiooni soojusefekti) on võimalik katseliselt määrata. Selleks kasutatakse kalorimeetreid, mille ehitust ja töötamise põhimõtet kirjeldatakse füüsika kursuses.

Keemilise reaktsiooni soojusefektil on keerukas päritolu. Ta koosneb peamiselt järgmistest efektidest.

1. Keemiliste sidemete ümberkujunemise energia (peamine koostisosa)

$$q_1 = (-s_1) + s_2,$$

kus $(-s_1)$ — lähteainete molekulides eksisteerivate keemiliste sidemete lõhkumiseks kuluv energia;

s_2 — reaktsiooni produktide molekulides uute sidemete moodustumisel eralduv energia.

2. Kohesioonisidemete ümberkujunemise energia

$$q_2 = (-k_1) + k_2,$$

kus $(-k_1)$ — lähteainete molekulide vaheliste kohesioonisidemete lõhkumiseks kuluv energia;

k_2 — reaktsiooni produktide molekulide vaheliste uute kohesioonisidemete moodustumise energia.

3. Adhesioonisidemete ümberkujunemise energia (esineb lahustes toimuvate keemiliste reaktsioonide puhul)

$$q_3 = (-a_1) + a_2,$$

kus $(-a_1)$ — lähteainete ja lahusti molekulide vaheliste adhesioonisidemete lõhkumiseks kuluv energia;

[1] Siin mõeldakse keemilise reaktsiooni nn. maksimaalset k a s u l i k k u tööd. Viimase all mõistetakse keemilise protsessi maksimaalset tööd, millest on lahutatud paisumistöö. On ilmne, et kui $V = \text{const}$, siis võrdub keemilise reaktsiooni maksimaalne kasulik töö süsteemi poolt homogeenses keskkonnas püsival temperatuuril tehtava maksimaalse tööga. See töö ongi keemilise suguluse mõõduks.

a_2 — reaktsiooni produktide ja sama lahusti molekulide vaheliste uute adhesioonisidemete moodustumise energia.

Keemilise reaktsiooni summaarne soojusefekt

$$Q=q_1+q_2+q_3+q_4,$$

kus q_4 tähistab antud keemilise reaktsiooniga kaasnevate teiste, eespool arvestamata jäänud energeetiliste protsesside soojusefekte.

Tuleb ühtlasi silmas pidada, et kõigil liidetavatel (q_1, q_2, q_3 ja q_4) võib olla nii positiivne kui ka negatiivne väärtus.

Keemilise reaktsiooni soojusefekt antakse tavaliselt kilokalorites 1 mooli reaktsiooniprodukti kohta.[1] See võimaldab reaktsiooni soojusefekti sisse viia vastava reaktsiooni võrrandisse, näiteks

1) eksotermiline reaktsioon: $C+O_2=CO_2+97{,}6$ kcal;

2) endotermiline reaktsioon: $C+S_2=CS_2-19{,}6$ kcal.

Esimene võrrand näitab, et 12 g süsiniku (amorfse söe) täielikul oksüdeerumisel eraldub 97,6 kcal soojust. Teise reaktsiooni võrrandist selgub, et sama hulga süsiniku ühendamiseks väävliga tuleb kulutada 19,6 kcal soojust.

Võrrandeid, milles reaktsiooni lähteainete ja produktide kõrval on näidatud ka reaktsiooni soojusefekt, nimetatakse **termokeemilisteks võrranditeks.**

Keemia osa, mis tegeleb keemiliste reaktsioonide soojusefektide uurimisega, nimetatakse **termokeemiaks.** Termokeemia käsitleb ka lahustumise, allotroopsete muundumiste jne. soojusefekte.

Üheks termokeemia rajajaks oli vene teadlane G. Hess. Tuleb nimetada ka prantsuse teadlase M. Berthelot' ja vene teadlase V. F. Luginini klassikalisi töid termokeemia valdkonnas.

§ 11. TERMOKEEMIA PÕHISEADUSED. Termokeemia tähtsaimateks seadusteks on Lavoisier'-Laplace'i seadus ja Hessi seadus.

Lavoisier'-Laplace'i seadust võib sõnastada järgmiselt.

Antud keemilise ühendi lagundamisel lihtaineiks tuleb kulutada niisama palju soojust, kui vabaneb selle ühendi tekkimisel vastavaist lihtaineist. Teiste sõnadega: *keemilise ühendi lagunemis- ja tekkesoojus on absoluutväärtustelt võrdsed, kuid vastupidise märgiga.*

Näiteks kaltsiumoksiidi (CaO) tekkesoojus on 151,7 kcal. Nii palju soojust vabaneb 1 mooli CaO tekkimisel kaltsiumist ja hapnikust:

$$Ca+\frac{1}{2}O_2=CaO+151{,}7 \text{ kcal}.$$

Järelikult tuleb 1 mooli (56 g) CaO lagundamisel kaltsiumiks ja hapnikuks kulutada 151,7 kcal soojust:

$$CaO=Ca+\frac{1}{2}O_2-151{,}7 \text{ kcal}.$$

[1] SI süsteemis džaulides mooli kohta. Lisas toodud tabel IV võimaldab kalorite ümberarvutamist džaulideks. Tabeli juures on olemas ka vastav näide. Arvestades, et 1 kcal $\approx$ 4 kJ, võime keemilise reaktsiooni ligikaudse soojusefekti kilodžaulides saada kilokalorite arvu korrutamisel 4-ga (täpsemini 4,2-ga). Tehnikas antakse soojusefektid sageli 1 kg aine kohta, gaaside puhul aga 1 m^3 kohta.

Ühe mooli liitaine tekkesoojust nimetatakse keemilise ühendi molaarseks tekkesoojuseks.

Lavoisier'-Laplace'i seadus kehtib mitte ainult liitainete moodustumisel lihtaineist, vaid ka keemiliste ühendite tekkimisel liitaineist. Nii näiteks on liitiumkarbonaadi Li_2CO_3 oksiididest Li_2O ja CO_2 tekkimise soojus 54,2 kcal. Vastavalt sellele tuleb 1 mooli Li_2CO_3 lagundamisel oksiidideks Li_2O ja CO_2 kulutada 54,2 kcal soojust.

On tähele pandud, et ühendid, mille tekkimisel lihtaineist eraldub suur hulk soojust (CO_2, H_2O jt.), on tavalistes tingimustes tunduvalt püsivamad ainetest, mille tekkimisel soojust neeldub (C_2H_2, $HClO_4$ jt.).

Hessi seadus ehk soojushulkade summa püsivuse seadus (1840) on järgmine.

Antud keemilise protsessi summaarne soojusefekt ei olene sellest, kas protsess toimub ühes astmes või terve rea vaheastmete kaudu.

Näiteks pliisulfaadi $PbSO_4$ tekkesoojus on 219,5 kcal/mool:

$$Pb+S+2O_2=PbSO_4+219{,}5 \text{ kcal.}$$

Sama keemilist ühendit ($PbSO_4$) on võimalik saada mitmesugusel viisil, näiteks

I. 1) $Pb+S=PbS+22{,}5$ kcal;
   2) $PbS+2O_2=PbSO_4+197{,}0$ kcal.

II. 1) $Pb+\frac{1}{2}O_2=PbO+52{,}1$ kcal;

   2) $S+\frac{3}{2}O_2=SO_3-94{,}5$ kcal;

   3) $PbO+SO_3=PbSO_4+72{,}9$ kcal.

Mõlemal juhul on $PbSO_4$ moodustumise summaarne soojusefekt 219,5 kcal/mool.

Lavoisier'-Laplace'i ja Hessi seadus tulenevad vahetult energia jäävuse seadusest.

§ 12. LAHUSTUMISSOOJUS. Olenevalt lahusti ja lahustuva aine loomusest kaasneb lahustumise protsessiga kas positiivne või negatiivne soojusefekt. Lahustumise soojusefekt oleneb ka sellest, kas aine lahustub puhtas lahustis või sama aine lahjemas lahuses, samuti lahusti kogusest.

Lahustumissoojus antakse harilikult ühe mooli lõpmata suures[1] lahusti hulgas lahustuva aine kohta. Toome mõningaid näiteid:

1) $NaOH+aq=NaOHaq+10$ kcal;
2) $NaCl+aq=NaClaq-1{,}2$ kcal;
3) $H_3PO_4+aq=H_3PO_4aq+5{,}4$ kcal.

Kristallhüdraatide lahustumisel vees esineb väiksem soojusefekt kui veevabade soolade lahustumisel. Veevaba $CuSO_4$ lahustumissoojus

[1] Lahusti hulka võib lugeda lõpmata suureks siis, kui tema edasise lisamisega ei kaasne enam märgatavat soojusefekti. Vee puhul tähistatakse sellist hulka sümboliga *aq* (lühend ladinakeelsest sõnast *aqua* — vesi).

näiteks on +15,9 kcal, kristallhüdraadi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lahustumissoojus aga —2,8 kcal. Selle põhjuseks on asjaolu, et kristallhüdraadi moodustumisel veevabast soolast eraldub juba soojust:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + 18{,}7 \text{ kcal.}$$

Kristallhüdraadi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lahustumisel eraldub soojust vastavalt 18,7 kcal võrra vähem.

Kui aine lahustamisel võetakse lahustit vähe, siis esineb lahusti edasisel lisamisel teatav soojusefekt. Seda nimetatakse lahjendussoojuseks. Lahjendussoojus on muidugi alati väiksem lahustumissoojusest. Peale selle on lahjendussoojus seda väiksem, mida lahjem on alglahus. Piirjuhul, kui alglahuse kontsentratsioon on küllalt väike, võrdub lahjendussoojus nulliga. Nimetatud piirolek vastab alglahuse nn. lõpmatule lahjendusele, mille suuruseks on tavaliselt 200—500 mooli lahustit 1 mooli lahustunud aine kohta.

Tabel 16

MÕNEDE KEEMILISTE ÜHENDITE TEKKE- JA LAHUSTUMISSOOJUSED (KCAL/MOOL)*

Aine	Tekkesoojus	Lahustumissoojus	Aine	Tekkesoojus	Lahustumissoojus	Aine	Tekkesoojus	Lahustumissoojus
AgCl (*t*)	30,3	—	HCl (*g*)	22,1	17,94	Na_2O (*t*)	99,5	56,3
$AgNO_3$(*t*)	29,4	5,4	HNO_3 (*g*)	31,99	—	NaOH (*t*)	102	10,2
Al_2O_3 (*t*)	393,3	—	HNO_3 (*v*)	41,4	7,95	NH_3 (*g*)	11,04	8,3
$BaSO_4$(*t*)	340,2	—	H_2O (*g*)	57,798	—	NH_4Cl (*t*)	75	—3,9
CaO (*t*)	151,7	—	H_2O (*v*)	68,317	—	P_2O_5 (*t*)	360	—
$Ca(OH)_2$ (*t*)	236	3	H_3PO_4 (*t*)	303,4	5,3	$PbCl_2$ (*t*)	85,5	—6
$Ca_3(PO_4)_2$ (*t*)	983	—	H_2S (*g*)	4,8	4,5	PbS (*t*)	22,54	—
CH_4 (*g*)	17,889	—	H_2SO_4(*v*)	193,8	22,07	$PbSO_4$ (*t*)	219,5	—
CO (*g*)	26,42	—	KCl (*t*)	104,2	—4,5	SO_2 (*g*)	70,9	8
CO_2 (*g*)	94,05	5,9	KNO_3 (*t*)	118,1	—8,6	SO_3 (*g*)	94,45	—
CuO (*t*)	37,5	—	KOH (*t*)	102	13,2	SO_3 (*v*)	104,2	41
CuS (*t*)	11,6	—	K_2SO_4 (*t*)	341,8	—6,4	SO_3 (*t*)	105,2	40
FeO (*t*)	64,5	—	$MgSO_4$(*t*)	313,1	20,3	ZnO (*t*)	83,4	—
Fe_2O_3 (*t*)	195,2	—	Na_2CO_3 (*t*)	271	5,6	ZnS (*t*)	48,4	—
Fe_3O_4 (*t*)	266,5	—	NaCl (*t*)	98,3	—1,2	$ZnSO_4$ (*t*)	233,5	18,5
FeS (*t*)	22,8	—	$NaNO_3$(*t*)	111,7	—5,1	V_2O_5 (*t*)	437	—

* Keemiliste ühendite tekkesoojused, mis on esitatud käesolevas tabelis, vastavad standardtingimustele (t=25 °C ja p=760 mm Hg). Aine agregaatolekut tähistab vastav täht keemilise valemi juures. Süsinik on võetud grafiidina, väävel rombilisena ja fosfor valge modifikatsioonina. Tekkesoojused on antud veevabade ainete jaoks. Aine tekkesoojus lahustunud olekus võrdub tema tekkesoojusega veevabas olekus, millele on liidetud lahustumissoojus (tabelis näidatud märgiga).

Sublimatsioonisoojuseks nimetatakse soojushulka, mis kulub isotermilises protsessis tahke aine üleviimiseks aurukujulisse olekusse (vahepealse vedela olekuta). Sublimatsioonisoojus võrdub sulamis- ja aurustumissoojuste summaga.

Märgumissoojuseks nimetatakse soojushulka, mis eraldub tahke aine (adsorbendi) pinna märgumisel vedelikuga. Märgumissoojuse väärtus oleneb adsorbendi ja märgava vedeliku loomusest. Kui adsorbendiks on näiteks silikageel ning märgavateks vedelikeks etanool, benseen ja heksaan, siis eraldub soojust vastavalt 14,7 kcal/kg, 8,1 kcal/kg ja 3,1 kcal/kg.

§ 13. TERMOKEEMILISED ARVUTUSED. Termokeemia seadused ja termokeemiliste tabelite andmed võimaldavad arvutada paljude keemiliste reaktsioonide soojusefekte ning leida mitmesuguste ühendite tekkesoojusi.

Võtame näitena järgmist tüüpi reaktsiooni võrrandi:

$$\underset{q_1}{mAB} + \underset{q_2}{nCD} = \underset{q_3}{rAC} + \underset{q_4}{sBD} + q_x,$$

kus m, n, r, s — stöhhiomeetrilised koefitsiendid ainete AB, CD, AC ja BD valemite juures;

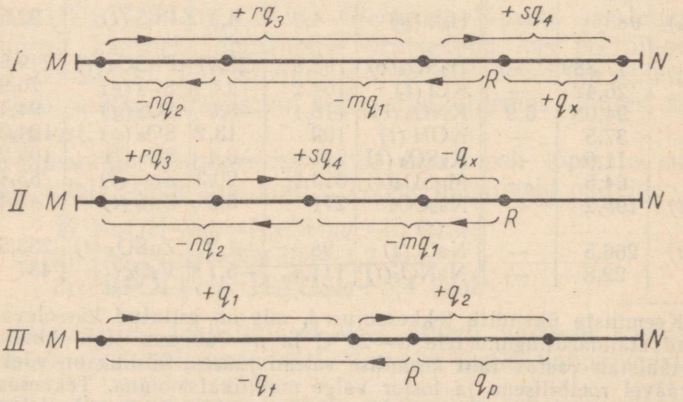
q_1, q_2, q_3, q_4 — vastavate keemiliste ühendite tekkesoojused (need andmed võetakse termokeemilistest tabelitest);

q_x — keemilise reaktsiooni soojusefekt.

Viimane leitakse valemist

$$q_x = (rq_3 + sq_4) - (mq_1 + nq_2). \qquad (60)$$

Keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdub seega reaktsiooni produktide tekkesoojuste summaga, millest on lahutatud lähteainete tekkesoojuste summa (arvesse võttes reaktsiooni võrrandis esinevaid stöhhiomeetrilisi koefitsiente).



Joon. 35. Graafiline meetod soojusefektide leidmiseks:
I — eksotermiline reaktsioon; *II* — endotermiline reaktsioon; *III* — põlemisreaktsioon.

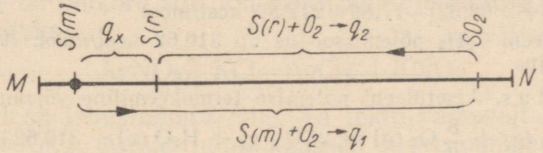
N ä i t e i d. Järgmistes näidetes on reaktsioonide võrrandite alla märgitud vastavate keemiliste ühendite tekkesoojused, kusjuures lihtainete tekkesoojused on loetud võrdseks nulliga. Andmed on võetud tabelist 16.

I. $CO\,(g)+H_2O\,(g)=CO_2\,(g)+H_2\,(g)+q_x$.
26,42 57,80 94,05
$q_x=94{,}05-(26{,}42+57{,}80)=9{,}83$ kcal/mool.

II. $3CaO\,(t)+P_2O_5\,(t)=Ca_3(PO_4)_2\,(t)+q_x$.
151,7 360 983
$q_x=983-(3\cdot 151{,}7+360)=167{,}9$ kcal/mool.

Joonisel 35 on toodud graafiline meetod soojusefektide leidmiseks arvteljel *MN*.

Kui antud element esineb mitme allotroopse modifikatsioonina, siis loetakse ühel nendest (näiteks rombilisel väävlil, grafiidil, valgel fosforil jne.) tekkesoojus nulliks. Ülejäänud allotroopsete teisendite tekkesoojused on sel juhul nullist erineva väärtusega.



Joon. 36. Väävli allotroopse ülemineku soojusefekti leidmine.

N ä i d e. S (monokliinne)$+O_2\,(g)=SO_2\,(g)+70{,}975$ kcal;
S (rombiline) $+O_2\,(g)=SO_2\,(g)+70{,}900$ kcal.
Graafiliselt (joon. 36) leiame, et
S (monokliinne)=S (rombiline)+0,075 kcal/g-aatom.

Kui mitmes eri vormis esinev aine annab ühetüübilistes reaktsioonides erineva soojusefekti, siis kujutavad erinevused endast ühe vormi teiseks ülemineku soojust.

N ä i d e. Veevaba $CaCl_2$ lahustumissoojus on +17,41 kcal/mool, kristallhüdraadi $CaCl_2\cdot 6H_2O$ lahustumissoojus aga —4,31 kcal/mool. Vahe (+17,41)—(—4,31)=21,72 kcal kujutab endast kristallhüdraadi tekkesoojust:

$$CaCl_2+6H_2O=CaCl_2\cdot 6H_2O+21{,}72 \text{ kcal.}$$

P õ l e m i s s o o j u s e k s nimetatakse aine põlemise soojusefekti, kui kõik aines sisalduvad elemendid oksüdeeruvad täielikult. Nii oksüdeerub orgaaniliste ainete põlemisel süsinik CO_2-ks, vesinik H_2O-ks jne. Nende oksiidide tekkesoojusi võib vaadelda vastavate lihtainete (C, H_2 jt.) põlemissoojustena.

Toome näitena aine AB põlemise reaktsiooni võrrandi:

$$AB+O_2=AO+BO+q_p,$$
$$q_t \qquad q_1 \quad q_2$$

kus q_p — aine AB põlemissoojus;
q_t — aine AB tekkesoojus;
q_1 ja q_2 — lihtainete A ja B põlemissoojused.

Valemi (60) põhjal võime kirjutada

$$a)\ q_p = (q_1 + q_2) - q_t; \qquad (61)$$

$$b)\ q_t = (q_1 + q_2) - q_p. \qquad (62)$$

Sellest järeldub, et

a) keemilise ühendi põlemissoojus võrdub seda ühendit moodustavate lihtainete põlemissoojuste summaga, millest on lahutatud selle ühendi tekkesoojus;

b) keemilise ühendi tekkesoojus võrdub seda ühendit moodustavate lihtainete põlemissoojuste summaga, millest on lahutatud selle ühendi põlemissoojus.

Näiteid. 1. Määrata metaani CH_4 põlemissoojus.

Lahendus. Metaani põlemine toimub järgmise võrrandi kohaselt:

$$\underset{17,89}{CH_4\,(g)} + 2\underset{}{O_2\,(g)} = \underset{94,05}{CO_2\,(g)} + 2\underset{68,32}{H_2O\,(v)} + q_p;$$

$q_p = (94,05 + 2 \cdot 68,32) - 17,89 = 212,80$ kcal/mool.

2. Atsetüleeni C_2H_2 põlemissoojus on 310,62 kcal/mool. Arvutada atsetüleeni tekkesoojus.

Lahendus. Atsetüleeni põlemise termokeemiline võrrand on järgmine:

$$\underset{q_t}{C_2H_2\,(g)} + \frac{5}{2}\,O_2\,(g) = \underset{94,05}{2CO_2\,(g)} + \underset{68,32}{H_2O\,(v)} + 310,62\ \text{kcal};$$

$q_t = (2 \cdot 94,05 + 68,32) - 310,62 = -54,2$ kcal/mool.

Kui reaktsiooni lähteained on ühesugused, reaktsiooni produkt aga võib tekkida erinevates olekutes, siis kujutab soojusefektide erinevus endast reaktsiooni produkti ühest olekust teise ülemineku soojust.

Näiteid. 1. $H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) = H_2O\,(v) + 68,3174$ kcal;

$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) = H_2O\,(g) + 57,7979\ \text{kcal}.$$

Vahe 68,3174—57,7979=10,5195 kcal on ühe mooli vee aurustumissoojus (temperatuuril 25 °C).

2. $\frac{1}{2}\,Na_2O\,(t) + \frac{1}{2}\,H_2O\,(v) = NaOH\,(t) + 18,08$ kcal;

$$\frac{1}{2}\,Na_2O\,(t) + \frac{1}{2}\,H_2O\,(v) = NaOH\,(l) + 28,31\ \text{kcal}.$$

Vahe 28,31—18,08=10,23 kcal on ühe mooli NaOH lahustumissoojus.

§ 14. NEUTRALISATSIOONISOOJUS. Neutralisatsioonisoojuseks nimetatakse soojushulka, mis eraldub ühe grammekvivalendi happe neutraliseerimisel ühe grammekvivalendi alusega. Tugevate hapete neutraliseerimisel tugevate alustega on eralduvad soojushulgad enam-vähem ühesuurused, moodustades keskmiselt 13,6 kcal/g-ekv.

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria seisukohast käsitletakse neutralisatsiooni kui vesinikioonide (happeliste omaduste kandjate)

ühinemist hüdroksiidioonidega (aluseliste omaduste kandjatega) vähe dissotsieeruva vee molekulideks.

Reaktsioon $H^{\cdot}+OH'=H_2O$ on ühine kõigile neutralisatsiooniprotsessidele.[1] Sellega ongi seletatav, et tugevate hapete ja aluste neutralisatsioonireaktsioonide soojusefektid on ühesugused.

Nõrkade elektrolüütide puhul avaldavad neutralisatsiooni soojusefektile mõju dissotsiatsioonisoojus, ionisatsiooniprodukti molarisatsioonisoojus ja teised nähtused.

Pöörduvate reaktsioonide puhul elektrolüütide lahjendatud lahustes soojusefekti ei esine (termoneutraalsuse seadus). Kui näiteks lahuses toimub reaktsioon $LiCl+KBr \rightleftarrows LiBr+KCl$, siis ei eraldu ega neeldu soojust. Põhjus seisab selles, et siin ei toimu mingeid olulisi muutusi. Hüdratiseerunud ioonid $Li^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, Cl' ja Br' eksisteerisid soolade lahustes enne nende segamist ja eksisteerivad ka segamisel saadavas lahuses.

Teistsugune on olukord siis, kui elektrolüütide lahuste segunemisel tekib sade, näiteks

$$AgNO_3+KCl=AgCl\downarrow+KNO_3.$$

Hõbekloriid on lahustumatu aine. Ta tekib vastavalt ioonvõrrandile $Ag^{\cdot}+Cl'=AgCl$. Antud juhul kaasneb reaktsiooniga soojusefekt (sadestumissoojus).

---

[1] Seda reaktsiooni oleks õigem kirjutada kujul $H_3O^{\cdot}+OH'=2H_2O$, sest vees ei leidu vabu vesinikioone. Iga prooton ühineb vee molekuliga, moodustades oksooniumiooni: $H^{\cdot}+H_2O=H_3O^{\cdot}$.

5. PEATÜKK

KEEMILINE KINEETIKA. FOTOKEEMIA

§ 1. ÜLDMÕISTEID. Keemiline kineetika käsitleb keemiliste reaktsioonide kiirust ja selle olenevust mitmesugustest teguritest.

Keemilise kineetika peamiseks ülesandeks on juhtida keemilisi protsesse selliselt, et oleks tagatud reaktsiooni suur kiirus ja reaktsiooniprodukti maksimaalne saagis.

Keemilisi reaktsioone liigitatakse kineetika seisukohast mono-, bi- ja mitmemolekulaarseteks. Selleks tuleb teada, mitme molekuli omavaheline reageerimine on vajalik ja küllaldane antud keemilise reaktsiooni tekkimiseks ning kulgemiseks.

Monomolekulaarne reaktsioon toimub mingi keemilise ühendi ühe molekuli osavõtul:

$$I_2 = I + I.$$

Bimolekulaarsest reaktsioonist võtavad osa kaks ühesugust või erinevat molekuli:

$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

ehk

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

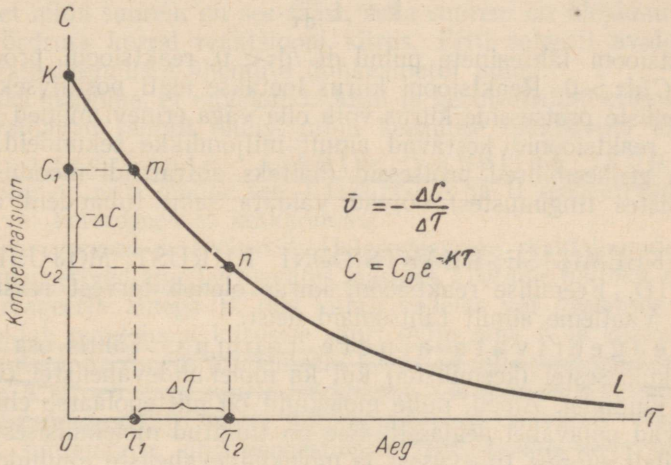
Suurema molekulaarsusega keemilisi reaktsioone esineb suhteliselt harva.

§ 2. KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS. Keemilise reaktsiooni kiirust saab kvantitatiivselt väljendada reageerivate ainete kontsentratsioonide muutusega ajaühikus. Kontsentratsiooni all tuleb antud juhul mõista aine moolide arvu reaktsioonisüsteemi ruumalaühiku kohta.

Oletame, et meil on tegemist teatava reaktsiooniga $A + B = AB$, mille puhul meid huvitab aine A kontsentratsiooni muutumine. Reakt-

siooni algul on aine A kontsentratsioon maksimaalne ja selle vähenemise kiirus kõige suurem. Aja jooksul jääb aine A molekulide hulk süsteemi ruumalaühikus järjest väiksemaks, mille tõttu väheneb ka ainete A ja B molekulide kokkupõrgete arv ajaühikus. Selle tulemusel reaktsioon aeglustub.

Aine A kontsentratsioon reaktsioonisegus väheneb mööda kõverat KL, mis asümptootiliselt läheneb abstsissteljele (joon. 37). Joonisel on ordinaatteljele kantud aine A kontsentratsioon C ja abstsissteljele reaktsiooni kestus τ. Kõverjoon KL on iseloomulik igale ühtlaselt aeglustuvale protsessile.



Joon. 37. Aine kontsentratsiooni muutumine keemilise reaktsiooni vältel.

Jooniselt nähtub, et aine A kontsentratsioon teataval ajamomendil τ_1 on C_1 ja ajamomendil τ_2 vastavalt C_2 (punktid m ja n kõverjoonel KL). Kui ajavahemikus $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ aine A kontsentratsioon väheneb $-\Delta C = C_2 - C_1$ võrra, siis selle aine keemilise muundumise keskmine kiirus nimetatud ajavahemikus on

$$\bar{v} = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \qquad (63)$$

Miinusmärk valemis (63) tähendab seda, et meid huvitava aine kontsentratsioon keemilise reaktsiooni käigus väheneb. Kui aga jälgiksime reaktsiooni produkti kontsentratsiooni muutumist, siis tuleks avaldises (63) miinusmärgi asemele panna plussmärk, sest nimetatud kontsentratsioon aja jooksul suureneb.

Kontsentratsiooni C_0 muutumist aja τ vältel väljendab eksponentsiaalne seos

$$C = C_0 e^{-K\tau},$$

kus e — naturaallogaritmide alus;
K — konstant.

Kõverjoon KL joonisel 37 näitab kontsentratsiooni C eksponentsiaalset sõltuvust reaktsiooni kestusest τ.

Eespool märkisime, et suurus $\bar{v}$ kujutab endast keemilise protsessi keskmist kiirust teatavas ajavahemikus. Mida väiksem on see ajavahemik, seda lähemal asetsevad punktid m ja n teineteisele ja seda lähedasem on keskmine kiirus tõelisele kiirusele. Lõpmata väikesele ajavahemikule $d\tau$ vastab kontsentratsiooni muutus dC. Seega keemilise reaktsiooni tõeline kiirus antud ajamomendil

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}. \qquad (64)$$

Reaktsiooni lähteainete puhul $dC/d\tau < 0$, reaktsiooni produktide puhul $dC/d\tau > 0$. Reaktsiooni kiirus loetakse alati positiivseks.

Keemiliste protsesside kiirus võib olla väga erinev. Mõned plahvatuslikud reaktsioonid kestavad ainult miljondikke sekundeid, samal ajal aga geokeemilised protsessid (näiteks antratsiidi moodustumine geoloogilistes tingimustes) võivad väldata sadu tuhandeid aastaid.

§ 3. KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUST MÕJUSTAVAD TEGURID. Keemilise reaktsiooni kiirus oleneb tervest reast tingimustest. Vaatleme ainult tähtsamaid neist.

1. Reageerivate ainete loomus. Tähtis osa on siin nii molekulisisestel (keemilistel) kui ka molekulidevahelistel (van der Waalsi) jõududel. Ained, mille molekulid on mittepolaarse ehitusega, reageerivad omavahel aeglaselt. See on tingitud molekulisiseste sidemete küllalt suurest tugevusest ja molekulidevaheliste jõudude suhtelisest nõrkusest. Teiselt poolt aga reageerivad polaarsed ained vesilahustes ioonidena väga kiiresti. Tugeva molekulidevahelise adhesioonitoime korral suureneb polaarsete ainete reageerimise kiirus veelgi. Molekulide polaarsus avaldab seega olulist mõju reaktsiooni kiirusele.

Keemiliste reaktsioonide kineetikas etendab tähtsat osa reaktsioonide sisemehhanism. Viimane avaldub selles, et reaktsiooni käigus katkevad lähteainete molekulides keemilised sidemed ja reaktsiooniproduktide molekulides tekivad uued aatomitevahelised sidemed. Erinevate reaktsioonide puhul on sellised ümberkorraldused erinevat laadi. Siin ilmnevad iseärasused mõjustavad suurel määral keemilise protsessi kiirust.

Antud juhul on tegemist peamiselt kahe võimalusega. Need on järgmised.

a) Keemiliste sidemete katkemine lähteainete molekulides toimub elektronipaaride lõhustumiseta; uued sidemed reaktsiooniproduktide molekulides tekivad lähteainete molekulide paaristunud elektronide arvel. Selliselt reageerivad tugevasti polaarsed ained, mille kovalentsed sidemed on ionogeensed. Vesilahustes reageerivad need ühendid väga kiiresti nagu heteropolaarsed ühendidki.

b) Paljude reaktsioonide puhul toimub lähteainete A ja B molekulides elektronipaaride lõhustumine, kusjuures uue elektronipaari moodustamisest reaktsiooniprodukti molekulis võtab osa aine A ühe elektroniga ja aine B samuti ühe elektroniga. Selline olukord valitseb sageli keemilistes reaktsioonides orgaaniliste ainete vahel. Seda tüüpi reaktsioonid kulgevad märksa aeglasemalt kui reaktsioonid heteropolaarsete ainete vahel.

Siinjuures tuleb märkida, et kõigile keemilistele reaktsioonidele on iseloomulik kalduvus kulgeda tugevamate aatomitevaheliste sidemete tekkimise suunas. Sel juhul esineb teatav energia sääst, kusjuures ilmneb, et mida suurem on see sääst, seda suurem on ülejäänud tingimuste võrdsuse korral reaktsiooni kiirus. Eriti selgesti avaldub see ebapüsivate keemiliste ühendite (lõhkeainete) puhul.

Lõpuks märgime, et molekulide kuju ja geomeetriline orientatsioon aines avaldavad samuti olulist mõju keemilise reaktsiooni kiirusele.

2. Reageerivate ainete vahelise kontakti aste. Siin on eriti oluline see, kas ained A ja B reageerivad homogeenses või heterogeenses keskkonnas.

a) *Heterogeensed reaktsioonid.* Heterogeensete reaktsioonide puhul asuvad reageerivad ained erinevates faasides. Oletame näiteks, et tahke aine A reageerib ainega B, mis viibib vedelas või gaasilises olekus. Siin avaldab reaktsiooni kiirusele suurt mõju aine A ja keskkonna B kokkupuutepinna suurus (reaktsiooni kiirus on selle pinnaga võrdeline). Kui aine A esineb väga suurte tükkidena, siis toimub reaktsioon aeglaselt, sest reageerivate ainete kokkupuutepind on väike. Viimast on võimalik suurendada aine peenestamise teel. Tahke keha peenestamine, eriti aga pihustamine suurendab reaktsiooni kiirust märgatavalt. Söetükk või hunnikusse puistatud jahu näiteks põleb aeglaselt. Õhus leiduv sõe- või jahutolm aga võib põhjustada küllaltki tugevajõulise plahvatuse.

Tööstuses kasutatakse laialdaselt tolmkütuseid. Vedelkütuse (nafta) pihustamine spetsiaalsete pihustite abil kiirendab suurel määral selle kütuse põlemist vastavates kolletes.

b) *Homogeensed reaktsioonid.* Kontakt ainete A ja B vahel on kõige suurem sel juhul, kui nad moodustavad homogeense (ühtliku) keskkonna. Kui näiteks lahustada mingit ainet vees või mõnes teises sobivas lahustis, siis laguneb ta üksikuteks molekulideks (mitteelektrolüütide puhul) või ioonideks (elektrolüütide puhul). Reageerivate ainete lahuste segunemisel saavutavad osakesed küllalt lähedase kontakti. Seetõttu kulgevad reaktsioonid lahustunud ainete vahel tavaliselt kiiresti. Tähtsat osa etendavad siin difusioon ja reageerivate ainete lahuste segamine.

Väga paljusid reaktsioone teostatakse nii laboratoorsetes tingimustes kui ka tööstuslikus ulatuses just lahustes. Ka keemiline analüüs põhineb suurelt osalt lahustes kulgevatel reaktsioonidel. Sellega on seletatav kõikvõimalike lahustega täidetud pudelite rohkus igas ana-

lüütilise keemia laboratooriumis. Tööstuses kasutatakse keemiliste reaktsioonide teostamiseks tohutu suuri reservuaare (reaktoreid) jne.

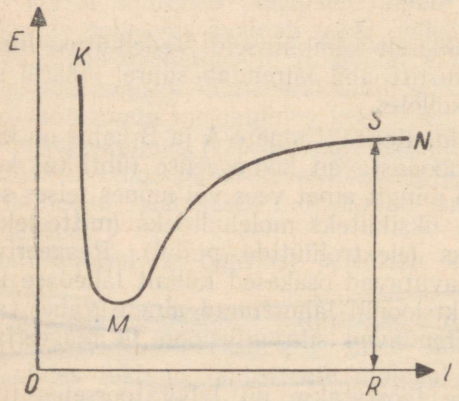
Tuleb märkida, et ka lahustes toimuvate reaktsioonide puhul etendab olulist osa reageerivate osakeste loomus. Eespool juba mainisime, et reaktsioonid vabade (hüdratiseerunud) ioonide vahel kulgevad suure kiirusega. Mitteelektrolüüdid ja nõrgad elektrolüüdid reageerivad tunduvalt aeglasemalt. Seda võib täheldada esterifikatsiooni, benseeni nitreerimise ja teiste analoogiliste reaktsioonide puhul.

Gaasilises või aurutaolises olekus viibivad ained reageerivad omavahel eriti kiiresti. Kausikesse valatud bensiin näiteks põleb ühtlase ja rahuliku suitseva leegiga, bensiini aur aga süttib õhus plahvatusega. Ettevaatamatus kergesti lenduvate tuleohtlike vedelike (bensiini, eetri ja teiste) käsitsemisel võib põhjustada suuri õnnetusi. Bensiini auru ja õhu segu kasutatakse kütusena sisepõlemismootorites. Ka gaasilise vesiniku või metaani ja hapniku või õhu segu on väga plahvatusohtlik. Sama võib öelda H_2+Cl_2 ja mitmete teiste gaasisegude kohta.

3. Molekulide ja aatomite ergastamine. Ergastamine muudab osakesed väga reageerimisvõimelisteks. See on tingitud sellest, et ergastatud osakestel on tavalisest suurem energiavaru ja seetõttu ka suurem keemiline aktiivsus.

Joonisel 38 kujutab kõverjoon KMN kahest aatomist koosneva molekuli energeetilise oleku sõltuvust aatomituumade-vahelisest kaugusest. Molekuli energiavaru on minimaalne teatava kindla («normaalse») aatomitevahelise kauguse korral (kõverjoone punkt M).[1]

Kõrvalekaldumised normaalsest aatomitevahelisest kaugusest suurendavad molekuli energiavaru. Aatomite lähenemisel teineteisele suureneb molekuli energiavaru järsult (kõverjoone lõik MK). Ka aatomite eemaldumisel teineteisest suureneb molekuli energiavaru, kuigi aeglasemalt (lõik MN). Mida suurem on aatomitevaheline kaugus l,



Joon. 38. Kaheaatomilise molekuli energeetilise oleku sõltuvus kaugusest aatomituumade vahel.

[1] Tegelikult ei asetse aatomid molekulis teineteisest kindlal kaugusel: nad võnguvad ümber teatavate keskpunktide, millele vastab potentsiaalse energia minimaalne sisaldus molekulis.

seda suurem on molekuli energia. Selliselt ergastatud molekulid paistavad silma oma ebapüsivuse ja keemilise aktiivsuse poolest.

Küllalt tugev ergastamine võib põhjustada molekuli lagunemise (dissotsieerumise) üksikuteks aatomiteks. Sel puhul saavutab molekuli reageerimisvõime maksimumi. Dissotsiatsioonienergiat kujutab joonisel tinglikult sirglõik *RS*.[1]

Üldse tuleb märkida, et ainete A ja B reageerimisel läbivad nende molekulid vastastikuse ergastamise eelstaadiumi. Molekulid võivad ergastuda mitmesuguste välistegurite mõjul, näiteks kuumutamisel kõrge temperatuurini, kiiritamisel röntgeni- või γ-kiirtega jne.

4. Reaktsioonikeskkond. Lahustes toimuvate keemiliste reaktsioonide puhul avaldab reaktsiooni kulgemisele tugevat mõju lahusti loomus. Oleks ebaõige käsitleda lahustit indiferentse reaktsioonikeskkonnana, sest paljudel juhtudel võtab ta reaktsioonist aktiivselt osa. Sageli avaldab lahusti lahuses toimuvale keemilisele protsessile katalüütilist toimet (vt. § 4). Keemilise reaktsiooni kiirust mõjustavad suurel määral ka vesiniksidemed, mis võivad esineda lahusti ja lahustunud aine molekulide vahel. Nende sidemete mõju lahuses toimuvale keemilisele protsessile on igal üksikul juhul erinev.

Vesilahuste puhul on olulise tähtsusega keskkonna reaktsioon (happeline, aluseline). Lahuses leiduvad neutraalsed soolad avaldavad keemilise reaktsiooni kiirusele tavaliselt väheolulist mõju.

N. A. Menšutkin (1887) väitis oma katsete põhjal, et ühe ja sama keemilise reaktsiooni kiirus võib laiades piirides muutuda olenevalt lahusti loomusest. «Keskkonna mõju on tohutu. Keemilist reaktsiooni ei saa lahutada keskkonnast, milles ta kulgeb.» Menšutkin avastas näiteks, et orgaaniline ühend trinitrobenseenkarboksüülhape $C_6H_2(NO_2)_3COOH$ laguneb temperatuuril 60 °C vees 2050 korda kiiremini kui tolueenis.

Lõpuks märgime, et gaasilises keskkonnas toimuva reaktsiooni kiirus väheneb, kui reaktsioonisegule lisatakse mõnda väheaktiivset gaasi, näiteks lämmastikku.

5. Reageerivate ainete kontsentratsioon. Mingite ainete vahel antud temperatuuril toimuva keemilise reaktsiooni kiirus oleneb suurel määral reageerivate ainete kontsentratsioonist. Mida suurem on aine kontsentratsioon, seda rohkem osakesi on ühes ruumalaühikus ja seda suurem on reageerivate ainete molekulide kokkupõrgete tõenäolisus. Seega põhjustab lähteainete kontsentratsiooni suurenemine keemilise reaktsiooni kiiruse kasvu.

Keemilise kineetika üheks tähtsamaks seaduseks on nn. massitoimeseadus: *keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete molaarsete kontsentratsioonide korrutisega.*

Et saaks toimuda näiteks reaktsioon $N_2+3H_2=2NH_3$, on vajalik

[1] Mida nõrgem on side, seda vähem energiat (E_1) tuleb kulutada selle lõhkumiseks. Mida tugevam on side, seda rohkem eraldub selle moodustumisel energiat (E_2). Suurus $\Delta E=E_2-E_1$ iseloomustab energia säästu.

nelja molekuli (kolme vesiniku molekuli ja ühe lämmastiku molekuli) üheaegne kokkupõrkamine. Mingi molekuli osavõtul toimuva kokkupõrke tõenäolisus on võrdeline antud liiki molekulide üldise kontsentratsiooniga. Seega saame vaadeldava reaktsiooni kiiruse arvutamiseks valemi

$$v=k\cdot[N_2]\cdot[H_2]\cdot[H_2]\cdot[H_2]=k\cdot[N_2]\cdot[H_2]^3.$$

Nagu näeme, on reaktsiooni kiiruse valemis esinevad kontsentratsioonide astmenäitajad võrdsed vastavate stöhhiomeetriliste koefitsientidega keemilise reaktsiooni võrrandis. Üldjuhul saame niisiis reaktsiooni $mA+nB\rightleftarrows C$ jaoks kiiruse valemi

$$v=k\cdot[A]^m\cdot[B]^n. \qquad (65)$$

Koefitsiendid m ja n saavad olla ainult väikesed täisarvud (1 või 2, harvemini 3). Nende koefitsientide suuremate väärtuste korral on seda tüüpi reaktsiooni toimumine väga vähe tõenäoline, sest sel juhul oleks vajalik suure hulga A ja B molekulide üheaegne kokkupõrkamine, et nende vahel saaks toimuda keemiline reaktsioon.

6. Temperatuur. Temperatuuri tõus kiirendab suurel määral keemilisi protsesse. Paljude reaktsioonide uurimise teel on kindlaks tehtud järgmine seaduspärasus, mida nimetatakse van't Hoffi reegliks. *Temperatuuri tõusmisel 10° võrra suureneb enamiku keemiliste reaktsioonide kiirus 2—4 korda (keskmiselt 3 korda).*

Temperatuuri tõusu mõju reaktsiooni kiirusele on põhiliselt määratud kiiruse konstandi k kasvuga, sest kontsentratsioon temperatuurist ei olene. Tabelis 17 toodud andmed iseloomustavad vesinikjodiidi tekkimise reaktsiooni kiiruse konstandi olenevust temperatuurist.

Tabel 17

TEMPERATUURI MÕJU VESINIKUST JA JOODIST VESINIKJODIIDI TEKKIMISE REAKTSIOONI KIIRUSE KONSTANDILE

t °C	k väärtus avaldises $v=k\cdot[H_2]\cdot[I_2]$
283	0,000119
356	0,00676
393	0,0379
427	0,172
443	0,375
508	3,58

Näide. Temperatuuri tõusmisel väärtusest 283 °C (k=0,000119) väärtuseni 508 °C (k=3,58) suureneb reaktsiooni $H_2+I_2\rightleftarrows 2HI$ kiirus ligikaudu 30 000 korda (3,58 : 0,000119≈30 000).

Kahele erinevale temperatuurile (harilikult temperatuuridele t+ +10° ja t) vastavate reaktsiooni kiiruse konstantide suhet nimetatakse

reaktsiooni kiiruse temperatuuriteguriks ja tähistatakse sümboliga $\gamma_{(t)}$ [kui $\Delta t = 10°$, siis $\gamma_{(10)}$]. Seega

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma_{(10)}. \tag{66}$$

Vastavalt van't Hoffi reeglile asetseb $\gamma_{(10)}$ väärtus tavaliselt 2...4 piirides. Van't Hoffi reeglit väljendab valem

$$v_{t+10n} = v_t \gamma^n, \tag{67}$$

kus v_t — reaktsiooni kiirus temperatuuril t;

v_{t+10n} — sama reaktsiooni kiirus temperatuuril $t+10n$ (n tähistab kümnete kraadide arvu, mille võrra esialgne temperatuur t muutub; n võib olla täisarv või murdarv, tal võib olla positiivne või negatiivne väärtus[1]);

γ — keemilise reaktsiooni kiiruse temperatuuritegur, mis vastab reaktsioonikeskkonna temperatuuri tõusule 10° võrra.

Täpsemalt väljendab reaktsiooni kiiruse olenevust temperatuurist Arrheniuse võrrand (1889):

$$\ln k = \frac{A}{T} + B, \tag{68}$$

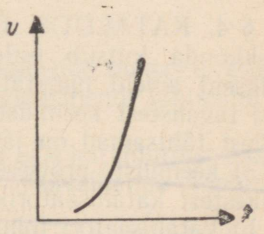
kus A ja B on antud reaktsioonile iseloomulikud konstandid.

Võrrandi sisu seisab selles, et reaktsiooni kiiruse konstandi logaritm sõltub lineaarselt absoluutse temperatuuri pöördväärtusest (suurusest $\frac{1}{T}$).

Tabeli 18 andmed illustreerivad eespool öeldut. Tabeli koostamisel on eeldatud, et $\gamma_{(10)} = 2$, ning reaktsiooni kiirus temperatuuril $T = 500$ °K on tinglikult loetud võrdseks ühega.

Eespool toodud valemeist ja tabeli 18 andmeist järeldub, et *temperatuuri tõusmisel aritmeetilises progressioonis kasvab keemilise reaktsiooni kiirus geomeetrilises progressioonis.*

Reaktsiooni kiiruse olenevust temperatuurist näitab kujukalt joonis 39. Joonisel kujutatud kiiruse kõver tõuseb temperatuuri suurenemisel järsult ülespoole.



Joon. 39. Keemilise reaktsiooni kiiruse olenevus temperatuurist.

[1] $n = \frac{\Delta t}{10}$; Δt — temperatuuri muutus kraadides.

Tabel 18

REAKTSIOONI KIIRUSE MUUTUMINE TEMPERATUURI TÕUSMISEL [$\gamma_{(10)}=2$]

T °K		Reaktsiooni kiirus	
Muutub aritmeetilises progressioonis ↓	500	$1=2^0$	↓ Muutub geomeetrilises progressioonis
	510	$2=2^1$	
	520	$4=2^2$	
	530	$8=2^3$	
	540	$16=2^4$	
	...	.....	
	600	$1024=2^{10}$	

Lihtne arvutus eespool toodud valemite abil näitab, et kui temperatuuril 200 °C kuluks keemiliseks reaktsiooniks aega 1 sekund, siis temperatuuril 0 °C läheks selleks vaja 1...2 aastat. Madalatel temperatuuridel paljud reaktsioonid üldse ei kulge.

On päris selge, miks läheb igal keemiaga tegeleval asutusel või ettevõttel — olgu see siis väike koolilaboratoorium või võimas kaasaegne keemiatehas — vaja mitmesuguseid kuumutamisseadeldisi. Kuumutamine on üks tähtsamaid tegureid, mis võimaldab efektiivselt teostada mitmesuguseid keemilisi protsesse nii laboratoorsetes kui ka tööstuslikes tingimustes.

Enamiku keemiliste reaktsioonide kiiruse temperatuuritegurid erinevad üksteisest vähe ja asetsevad eespool näidatud piirides. Kuid esineb ka erandeid. Näiteks metüületanaadi hüdrolüüsi puhul $\gamma_{(10)}=1{,}82$, pilliroosuhkru inversiooni puhul HCl manulusel aga $\gamma_{(10)}=4{,}13$. Eriti suured $\gamma_{(10)}$ väärtused (kuni 7,14) on iseloomulikud fermentatiivsetele protsessidele. Paljudel juhtudel ei ole $\gamma_{(10)}$ väärtused suurte temperatuurivahemike puhul konstantsed [vastavalt van't Hoffi reeglile peaks olema $\gamma_{(10)}=\text{const}$]. Seepärast on igal üksikjuhul tarvis teada, missuguse temperatuurivahemiku kohta on reaktsiooni kiiruse temperatuuritegur antud.

§ 4. KATALÜÜS. On olemas aineid, mille viimine reaktsioonikeskkonda kutsub esile reaktsiooni kiiruse tunduva suurenemise. Selliseid aineid nimetatakse katalüsaatoriteks. Nad erinevad tavalistest keemilistest reaktiividest terve rea omaduste poolest, millest tähtsamad on järgmised:

a) keemiliste protsesside kiirendamiseks piisab tavaliselt isegi väga väikestest katalüsaatorikogustest;

b) katalüsaatori toime on spetsiifiline: antud keemilist reaktsiooni kiirendav aine võib osutuda täiesti kõlbmatuks mingi teise reaktsiooni kiirendajana; eriti selgesti avaldub see bioloogiliste katalüsaatorite — fermentide puhul;

c) reaktsiooni lõpul esineb katalüsaator muutumatul kujul reaktsiooniproduktide hulgas ja on ilma regenereerimise või spetsiaalse puhastamiseta uuesti kasutatav.

Tänapäeval kasutatakse väga tihti ka aineid, mis aeglustavad ebasoovitavaid protsesse, näiteks metallide korrosiooni, toidurasvade räästumist, kautšukite ja teiste polümeeride oksüdatsiooni jne. Reaktsiooni kestel võivad need ained läbi teha teatavaid muutusi. Selliseid aineid nimetatakse *inhibiitoriteks* ehk aeglustajateks (ladina k. *inhibere* — takistama). Inhibiitorite hulka kuuluvad näiteks tetraetüülplii $Pb(C_2H_5)_4$ (vähendab kütuse detonatsiooni sisepõlemismootorites), 1-naftool (kaitseb krakkbensiini oksüdeerumise ja vaigu tekkimise eest, takistades sellega bensiini kvaliteedi halvenemist) jne.

Inhibiitorite toime mehhanism on väga mitmekesine.

Katalüütiliste protsesside tähtsamad liigid on järgmised: 1) homogeenne katalüüs; 2) heterogeenne katalüüs; 3) fermentatiivne katalüüs (biokatalüüs).

1. *Homogeenne katalüüs.* Reaktsioonisegu ja katalüsaator on ühes ja samas (gaasilis-aurutaolises või vedelas) faasis. Näitena võib nimetada väävelhappe tootmist nitroosimeetodil.

Homogeense katalüüsi nähtust seletatakse vaheühendite teooria abil. Nimetatud teooria lähtub seisukohast, et katalüsaator moodustab ühe lähteainega ebapüsiva vaheühendi, mis seejärel energiliselt reageerib teise lähteühendiga, kusjuures katalüsaator taastub. Oeldut kujutavad skemaatiliselt järgmised võrrandid:

1) keemiline põhiprotsess . . . . . $A+B=AB$
2) ebapüsiva vaheühendi moodustumine (K—katalüsaator) . . . . . $A+K=AK$
3) aktiivse vaheühendi AK reageerimine reaktsioonisegu teise komponendiga B . . . . . $AK+B=AB+K$

Summeerime teise ja kolmanda protsessi, asetades võrrandi vasakul ja paremal poolel esinevad ühesugused ained nurksulgudesse:

$$A+[K]+[AK]+B=[AK]+AB+[K].$$

Koondades ühesugused liikmed, saame võrrandi

$$A+B=AB.$$

Sellest näeme, et katalüsaatorit reaktsiooniproduktide hulgas ei esine. Ta säilib esialgsel hulgal, moodustab uuesti vaheühendi lähteaine A uue kogusega jne.

Vaheühendite teooria abil on lihtne seletada SO_2 katalüütilist oksüdeerumist SO_3-ks lämmastikoksiidide toimel väävelhappe tootmise tornimeetodi puhul.

Lämmastikoksiidid on selles protsessis hapniku edasikandjaiks ja protsessi aktivaatoreiks. On õnnestunud eraldada puhtal kujul vaheühendit — nitrosüülväävelhapet $NOHSO_4$, mis, nagu võib arvata,

on väga ebapüsiv aine. Eespool mainitud teooria abil seletatakse ka mitmeid teisi katalüütilisi reaktsioone (benseeni homoloogide saamist katalüütilises protsessis $AlCl_3$ osavõtul, bensoüülbenseeni $C_6H_5—CO—C_6H_5$ saamist jt.).

Vedelate ühefaasiliste süsteemide puhul on üheks levinumaks katalüsaatoriks vesinikioon, mis võtab osa paljudest vesilahustes toimuvatest reaktsioonidest. Selliste reaktsioonide hulka kuulub tärklise hüdrolüüs happelises keskkonnas, mida kasutatakse laialdaselt toiduainete tööstuses. Tärklise hüdrolüüsi meetodil valmistatakse tänapäeval üksnes kondiitritööstusele sadu tuhandeid tonne siirupit. Teise näitena võib mainida estrite seebistamist happe manulusel. Väga levinud katalüsaatoriks on vesi. Paljudel juhtudel piisab isegi vee jälgedest selleks, et reaktsioon saaks toimuda. Sageli avaldab reageerivatele ainetele katalüütilist toimet lahusti.

2. Heterogeenne katalüüs. Reaktsioonisegu ja katalüsaator on eri faasides. Heterogeense katalüütilise protsessi näitena võib nimetada vedela oleiinhappe hüdrogeenimist gaasilise vesinikuga nikkelkatalüsaatori manulusel.

Anorgaanilises heterogeenses katalüüsis on katalüsaatoriteks tavaliselt pihustatud või käsnjas plaatina, V_2O_5 ja vanaadiumhappe soolad (vanadaadid), vase, nikli ja elavhõbeda soolad, Al_2O_3, Fe_2O_3 ja teised ained.

Näiteid heterogeense katalüüsi kohta:

1) ammoniaagi süntees (katalüsaator: Fe asbestil, söel või alumiiniumoksiidil);

2) redoksprotsessid: a) ammoniaagi oksüdeerimine (katalüsaatorid: Pt/SiO_2, Pt/Al_2O_3 jt.); SO_2 oksüdeerimine SO_3-ks väävelhappe tootmise kontaktimeetodi puhul (katalüsaatorid: Pt ja Pd ränidioksiidil või alumiiniumoksiidil);

3) krakkimisreaktsioonid (katalüsaatorid: alumosilikaadid ja kroomoksiid);

4) eteeni, benseeni ja teiste orgaaniliste ühendite hüdreerimine (katalüsaatorid: Pt ja Pd);

5) atsetüleeni hüdratiseerimine Kutšerovi meetodil (katalüsaator: ioon Hg^{2+});

6) metanooli lagundamine süsinikoksiidiks ja vesinikuks (katalüsaator: ZnO).

Heterogeenses katalüüsis etendab väga tähtsat osa reaktsioonisegu ja katalüsaatori kokkupuutepind. Plaatinast valmistatud plaadike näiteks suurendab reaktsiooni kiirust sadu kordi vähem kui sama kogus metalli peene pulbrina. Seepärast ei kasutata katalüsaatorit tavaliselt kompaktse massina, vaid pihustatud katalüsaator kantakse mingile poorsele või hõreda struktuuriga kehale (nn. katalüsaatorikandjale). Väga sageli rakendatakse näiteks platineeritud asbesti. Katalüsaatorikandjatena on kasutusel ka glasuurimata portselan, savi jt.

Katalüütiliste protsesside kulgemist mõjustab temperatuur. Paljudele katalüütilistele reaktsioonidele on iseloomulik teatav optimaalne temperatuur, millest kõrgemal katalüsaatori katalüütiline toime nõrgeneb. Mõnel juhul on võimalik saada ühest ja samast ainest erinevatel

temperatuuridel erinevaid produkte. Gaasilistes keskkondades avaldab olulist mõju ka rõhk. Paljudel juhtudel on suure tähtsusega katalüsaatori suhteline hulk reaktsiooni lähteainetega võrreldes. Üldiselt tõstab katalüsaatori hulga suurendamine katalüsaatori toime efektiivsust.

Katalüütiline toime on tihedas seoses katalüsaatori pinna keemiliste omadustega.[1]

3. Fermentatiivne katalüüs (biokatalüüs). Fermentatiivses katalüüsis esinevad katalüsaatoritena fermendid ehk ensüümid. Viimaste tähtsamad omadused on järgmised.

a) *Äärmiselt suur aktiivsus* (üliaktiivsus). Väga väikesed fermentide hulgad suurendavad biokeemiliste reaktsioonide kiirust tuhandeid ja isegi miljoneid kordi.

Fermendid on oma katalüütiliselt toimelt palju aktiivsemad kui näiteks metallide aatomid ja ioonid. Isegi parima anorgaanilise katalüsaatori — atomaarse plaatina aktiivsus jääb ferment katalaasi aktiivsusest tuhandeid kordi maha (arvestatult ühe aktiivse tsentri kohta).

b) *Suur keemiline spetsiifilisus.* Ferment, mis tugevasti kiirendab mingit antud biokeemilist protsessi, osutub väheefektiivseks teiste protsesside puhul. Samuti nagu igale lukule sobib teatav kindel võti, osutub iga biokeemilise reaktsiooni puhul aktiivseks katalüsaatoriks teatav kindel ferment.

Iga aine muundumine elusorganismis teostub vastava fermendi kaasabil. Arvatakse, et inimorganismis funktsioneerib üheaegselt ligikaudu 1000 erinevat fermenti. Viimased ei tegutse isoleeritult, vaid moodustavad keerukaid fermendisüsteeme. Need süsteemid tagavad elusrakus terve reaktsioonide tsükli kulgemise, mis oleks vähetõenäoline või isegi võimatu, kui iga reaktsiooni katalüsaatoriks rakus oleks mingi juhusliku asukohaga üksik ferment. Nimetatud fermendisüsteemide koostist ja tekkimist uuritakse tänapäeval edukalt märgitud aatomite meetodil.

c) *Inaktiveerumine* — fermendi aktiivsuse kadumine katalüüsitava reaktsiooni käigus. Aktiivsemad fermendid inaktiveeruvad katalüüsi protsessis tugevamini kui väiksema aktiivsusega fermendid. Selles suhtes erineb fermentatiivne katalüüs olulisel määral anorgaanilisest katalüüsist (mille puhul, nagu juba märgitud, katalüsaator säilib muutumatul kujul).

Mõningaid fermente:

amülaas (diastaas) — katalüüsib tärklise hüdrolüüsi, mille produktideks on dekstriinid ja maltoos (linnasesuhkur);

tsellulaas — katalüüsib tselluloosi hüdrolüütilist lõhustumist, mille produktiks on tsellobioos;

proteaasid — katalüüsivad valkude ja polüpeptiidide hüdrolüütilist lõhustumist;

[1] Z. Roginski on välja töötanud meetodid soovitavate omadustega katalüsaatorite valmistamiseks.

oksüdaasid — katalüüsivad hingamisel ja käärimisel toimuvaid redoksreaktsioone;

lipaasid — katalüüsivad rasvade hüdrolüütilist lõhustumist, mille produktideks on glütseriin ja vastavad rasvhapped.

Fermendid (ensüümid) on omapärase ehitusega valkained. Enamik fermente kujutab endast adsorptsioonikomplekse, mis koosnevad valgulisest kandjast (feroonist) ja sellega seotud ioonorgaanilisest ühendist (agoonist):

ferment = feroon + agoon.

Agooni omakorda moodustab lihtsaim katalüütiliselt aktiivne tsenter (katalüsogeen, protogeen), mis on ühendatud orgaanilise molekuli — addendiga. Katalüsogeenideks on tavaliselt metallide ioonid (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, V^{3+} jt.) või polaarsed rühmad (OH^-, HS^- jt.). Orgaanilisel molekulil — addendil — puudub katalüütiline toime. Fermendis on tal siiski täita tähtis ülesanne — ta on katalüsogeenile aktivaatoriks.

Feroon kujutab endast tohutu suurt, keemiliselt väga liikuvat (labiilset) valgu molekuli. Seejuures pole ta agooni suhtes lihtsalt adsorbendiks, vaid võtab olulisel määral osa aktiivse fermendistruktuuri kui terviku moodustamisest. Kui näiteks asendada üks valk teisega, siis võib fermendi aktiivsus muutuda miljoneid kordi, kusjuures tema katalüütiline toime võib niihästi tugevneda kui ka nõrgeneda (mõnel juhul fermendi täieliku inaktiveerumiseni). Adsorbeerumine sobival feroonil suurendab seega agooni aktiivsust.

Igal fermendil on oma aktiivne rühm (katalüsogeen), oma orgaaniline addend ja oma feroon. Nende kolme komponendi koosmõjust ongi tingitud fermentidele omane äärmiselt suur katalüütiline aktiivsus.

Fermentidele on iseloomulik maksimaalne aktiivsus minimaalse ainekoguse juures. Elusorganismides toimuvaid redoksreaktsioone näiteks katalüüsivad fermendid, mis sisaldavad katalüsogeenina raua iooni. Samade reaktsioonide teostamiseks inimorganismis anorgaanilise katalüüsi abil läheks vaja umbes 10 tonni metallist rauda. Fermentides sisalduva raua iooni tohutu suur katalüütiline aktiivsus anorgaanilise katalüüsiga võrreldes ongi seletatav just orgaanilise addendi ja ferooni aktiveeriva toimega.

Toome veel mõningaid andmeid katalüüsi kohta.

1. Promootorid. On märgatud, et teatavate (iseenesest mitte katalüütilise toimega) ainete lisamine katalüsaatoritele tugevdab viimaste katalüütilist toimet. Selliseid aineid nimetatakse promootoreiks ehk aktivaatoreiks. Näiteks raudkatalüsaatori toimet saab tugevdada leelis- või leelismuldmetallide oksiidide lisamise teel.

2. Autokatalüüs. Väärib märkimist, et mõnede reaktsioonide kiirus suureneb ilma väliste põhjusteta, sest reaktsiooni käigus tekib katalüütilise toimega aine. Näiteks etaandihappe (oblikhappe) tiitrimisel kaaliumpermanganaadiga väävelhappe manulusel tekib reaktsiooni produktina mangaan (II) sulfaat:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Viimane avaldab reaktsiooni edasisele käigule katalüütilist toimet. Sama efekti võib saavutada, kui seda ainet lisada reaktsioonisegule tiitrimise algul. Analoogiline nähtus esineb estrite seebistamisel, näiteks

$$CH_3CO—O—C_2H_5 + H_2O = C_2H_5OH + CH_3COOH.$$

Etaanhappe (äädikhappe) ioniseerumisel tekkiv vesinikioon avaldab protsessile katalüütilist toimet.

3. Katalüsaatorimürgid. Katalüsaatorimürkideks nimetatakse aineid, mis katalüsaatori pinnal adsorbeerudes vähendavad selle aktiivset toimet. Nii näiteks võib väike hulk CO «mürgistada» vaskkatalüsaatori. Plaatinakatalüsaatoritele avaldavad eriti tugevat mürgistavat toimet arseen ja seleen (isegi jälgedena). Väävelhappe tootmise kontaktimeetodi puhul tuleb plaatinakatalüsaatoriga kokkupuutuvad gaasid SO_2 ja O_2 seetõttu hoolikalt puhastada As ja Se jälgedest.

Katalüüsi teooria on tänapäeval kujunenud füüsikalise keemia tähtsaks osaks. Olulise ja põhjapaneva tähtsusega uurimistööd selles valdkonnas kuuluvad vene teadlastele Zelinskile, Balandinile, Roginskile, Kobozevile ja teistele.

Katalüüs — nii anorgaaniline kui ka fermentatiivne — on laialdaselt levinud looduses ja tööstuses. Katalüsaatorite osavõtul saadakse tänapäeval paljusid rahvamajandusele väga tähtsaid aineid. Nendest võiks nimetada õhulämmastikust toodetavaid ühendeid, väävelhapet, sünteetilist bensiini, alkohole, sünteetilist kautšukit, rasvade hüdrogeenimise produkte, plastmasside lähteaineid ja paljusid teisi. Kõik elusloodused toimuvad biokeemilised protsessid on põhiliselt fermentatiivset laadi. Sama võib öelda ka paljude taimse ja loomse tooraine ümbertöötamise protsesside kohta. Inimorganismis toimuvate seedimisprotsesside aluseks on samuti biokatalüüs.

Fermente kasutatakse ka toiduainete tööstuse tehnoloogias, eriti leivaküpsetamisel, mitmesuguste käärimisprotsesside teostamisel jne.

§ 5. AKTIVATSIOONI TEOORIA. Massitoimeseaduse kehtivuse põhitingimus seisab selles, et keemilise reaktsiooni tekkimiseks ainete vahel on vajalik molekulide tihe kokkupuutumine (kokkupõrkamine).

Aktivatsiooni teooria kohaselt võtavad keemilisest reaktsioonist osa üksnes aktiivsed molekulid, mille energiavaru vastab antud reaktsiooni iseloomustavale energia hulgale või ületab seda.

Molekulide kokkupõrked kestavad väga lühikest aega, mitte rohkem kui 10^{-13} sekundit. See on reageerivate ainete üksikute aktiivsete molekulide vahelise elementaarse keemilise akti kestus. Kui nimetatud ajavahemikus ei toimu kokkupõrganud molekulide vahel keemilist reaktsiooni, siis eemalduvad nad üksteisest muutumatul kujul.

Et molekulid üksteisega kokku põrgates viibivad üksteise vahetus läheduses äärmiselt lühikest aega, siis on selge, miks suurest hulgast kokkupõrkavatest molekulidest astuvad keemilisse reaktsiooni ainult vähesed — need, millel on eriti suur kineetilise energia varu, s. o. aktiivsed molekulid. Suuremal osal molekulidest puudub vajalik kineetilise energia varu ja kokkupõrke korral nende vahel reaktsiooni ei toimu. Need on mitteaktiivsed, «normaalsed» molekulid.

Keemilise reaktsiooni kiiruse konstant k ei olene süsteemi ruumalaühikus leiduvate molekulide üldarvust, vaid ainult aktiivsete mole-

kulide hulgast. Mida suurem on süsteemis aktiivsete molekulide kontsentratsioon, seda suurem on kiiruse konstant k ja seda kiiremini kulgeb antud keemiline reaktsioon.

Aktiivsed on

a) suhteliselt suure kineetilise energiaga molekulid (kiiremad molekulid on aktiivsemad kui aeglasemad);

b) ergastatud molekulid; sellistes molekulides on üks või mitu elektroni oma normaalselt energeetiliselt tasemelt üle läinud tuumast kaugemal asetsevale energeetilisele tasemele, mida iseloomustab suurem energiavaru; ka võivad aatomite tuumade vahelised kaugused erineda kõige püsivamast olekust ning molekulis võivad esineda aatomite tavalisest tugevamad võnkliikumised.

Mitteaktiivseid molekule saab aktiivseks muuta. Selleks tuleb mitteaktiivsele molekulile anda teatav hulk lisaenergiat, et tema reageerimisvõime suureneks. Seda nimetatakse molekulide aktiveerimiseks.

Molekulide aktiveerumise tähtsamad võimalused on järgmised.

1. Molekulide kineetilise energia suurenemine (näiteks süsteemi temperatuuri tõusmisel). Eksotermilistes reaktsioonides aktiveerib eralduv soojus lähteainete molekule.

2. Molekulisisese energia suurenemine. See võib toimuda molekulide ergastamisel sobiva lainepikkusega kiirgusenergia abil.

3. Vabade aatomite moodustumine termilise dissotsiatsiooni tulemusel või suure energiaga kiirguse toimel. Sellistel aatomitel on väga suur reageerimisvõime.

4. Vabade ioonide moodustumine dissotsiatsiooni tulemusel, kiirguse toimel jne. Ioonilist olekut võib vaadelda kui aktiveeritud olekut. Sellega on muide seletatav ioonireaktsioonide ebatavaliselt suur kiirus.

5. Aktiveerumine adsorptsiooni protsessis seisneb reageerivate ainete molekulisiseste jõudude nõrgenemises, mis on tingitud nende ainete aatomite ja adsorbendi aatomite vahelisest toimest. Molekulisisene aktiveerumine adsorptsiooni protsessis etendab tähtsat osa heterogeenses katalüüsis.

Energiahulka, mida tuleb anda reageerivate ainete ühele moolile (N molekulile), et muuta kõiki molekule aktiivseks, nimetatakse antud reaktsiooni a k t i v a t s i o o n i e n e r g i a k s. Viimase tähiseks on A (või E_a) ja mõõtühikuks J/mool või cal/mool, mistõttu aktivatsioonienergiat tihti nimetatakse ka a k t i v a t s i o o n i s o o j u s e k s.

Allpool toome mõnede reaktsioonide aktivatsioonienergiad:

Reaktsioon	A (cal/mool)
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	44 400
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	40 000
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	58 500
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	32 000
$2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$	21 000
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$	32 000
sahharoos — glükoos — fruktoos	

Aktiivsete ja mitteaktiivsete molekulide vahel kehtib igas antud keemilises süsteemis liikuv tasakaal, mis oleneb temperatuurist ja muudest tingimustest.

Aktiivsete molekulide hulka antud keemilises süsteemis võimaldab määrata valem

$$N_a = \frac{N_0}{\sqrt[RT]{e^A}} = N_0 e^{-A/RT}, \qquad (69)$$

kus N_a — aktiivsete molekulide arv;
N_0 — molekulide üldarv;
e — naturaallogaritmide alus (e=2,71828);
A — aktivatsioonienergia cal/mool;
R — universaalne gaasikonstant ($R \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{deg} \cdot \text{mool}}$);[1]
T — absoluutne temperatuur.

Valemist (69) tulenevad järeldused:

1) mida suurem on aktivatsioonienergia, seda vähem on süsteemis aktiivseid molekule ja seda aeglasemalt kulgeb antud keemiline protsess (suurus A on murru nimetajas astmenäitajaks), ning vastupidi — mida väiksem on A, seda rohkem on süsteemis aktiivseid molekule ja seda suurem on reaktsiooni kiirus;

2) temperatuuri tõusmisel suureneb aktiivsete molekulide hulk süsteemis ja järelikult ka reaktsiooni kiirus [mida suurem on T, seda väiksem on valemis (69) murru nimetaja].

Katalüsaatori manulus suurendab aktiivsete molekulide sisaldust keemilises süsteemis, vähendab aktivatsioonienergiat ja suurendab reaktsiooni kiirust.

Näide. Sahharoosi hüdrolüüsi aktivatsioonienergia on 32 000 cal/mool. Vesinikioonide (katalüsaatori) manulusel A=25 600 cal/mool. Kui aga protsess toimub ferment sahharaasi manulusel, siis on aktivatsioonienergia ainult 9400 cal/mool.

Aktivatsiooni teooria käsitleb peamiselt homogeenseid reaktsioone gaasilises keskkonnas. Vedelas keskkonnas kulgevad nähtused tunduvalt keerukamalt, kuid ka siin saab edukalt rakendada aktivatsiooni teooria põhiseisukohti.

Aktivatsiooni kõrval avaldavad reaktsioonide kulgemisele sageli mõju ka mitmesugused teised tegurid, mis omalt poolt kas kiirendavad või aeglustavad reaktsioone. Näiteks molekulide eriline kuju ja reaktsiooni kulgemine ainult nende teatava kindla ruumilise paigutuse korral võib mõnel juhul protsessi aeglustada. Selliste juhtude hulka kuulub näiteks esterifikatsiooni kiiruse vähenemine üleminekul primaarsetelt alkoholidelt sekundaarsetele ja tertsiaarsetele.

---

[1] SI süsteemis on A mõõtühikuks J/mool; $R = 8{,}315 \frac{\text{J}}{\text{deg} \cdot \text{mool}}$.

§ 6. AHELREAKTSIOONID. Ahelreaktsioonideks nimetatakse reaktsioone, mis kulgevad üle mitme omavahel seotud elementaarse protsessi. Iga sellise protsessi kutsub esile vastav aktiivne osake.

Aktiivne osake (ergastatud molekul, vaba aatom, küllastumata valentsiga vaba radikaal või elektriliselt laetud ioon) moodustab aktiivse tsentri. Selline osake reageerib lähteaine molekuliga, kusjuures lisaks reaktsiooniprodukti molekulile moodustub uus aktiivne osake, millel on sama või teistsugune keemiline loomus. Viimane reageerib lähteaine järgmise molekuliga, tekib veel üks reaktsiooniprodukti molekul ja järjekordne aktiivne osake jne.

Näide. Fotokeemiline reaktsioon kloori ja vesiniku vahel kulgeb järgmiselt:

a) kloori ja vesiniku segule langev valgusenergia neeldub teatavas hulgas kloori molekulides, kusjuures viimased satuvad keemiliselt aktiivsesse ergastatud olekusse:[1]

$$Cl_2 + \varepsilon \rightarrow Cl_2^* \text{ ehk } Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl_2^*;$$

b) kloori ergastatud molekulid, mis oma suhteliselt suure energiavaru tõttu on ebapüsivad, lagunevad üksikuteks aatomiteks:

$$Cl_2^* = Cl + Cl;$$

c) tekkinud kloori aatomid pole suutelised pikemat aega iseseisvalt eksisteerima; nad võtavad vesiniku molekulidelt ära üksikuid aatomeid, moodustades vesinikkloriidi molekule ja tekitades vabu vesiniku aatomeid:

$$H_2 + Cl = HCl + H;$$

d) tekkinud vesiniku aatomid pole samuti suutelised iseseisvalt eksisteerima; nad reageerivad kloori ergastamata molekulidega vastavalt võrrandile

$$Cl_2 + H = HCl + Cl;$$

e) kloori aatomid reageerivad edasi uute vesiniku molekulidega jne. kuni vesiniku või kloori lõppemiseni.

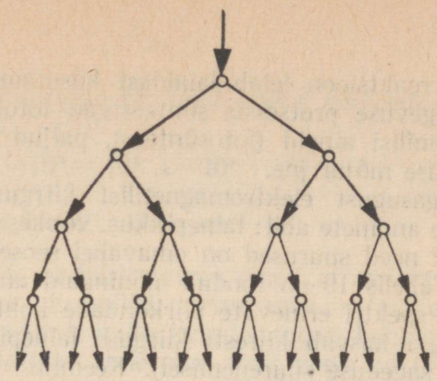
Ahela pikkuse määrab kindlaks nende omavahel seoses olevate elementaarsete keemiliste protsesside hulk, mille initsiaatoriks on üks aktiivne tsenter. Erinevate keemiliste reaktsioonide puhul võib ahela pikkus olla mitmesugune, ulatudes 2. . .3 lülist mitme tuhande lülini. Ahela katkemine toimub siis, kui osake kaotab oma aktiivsuse (näiteks anuma seina vastu põrgates).

Mõnel juhul tekitab üks aktiivne osake keemilise reaktsiooni käigus kaks või rohkem uut aktiivset osakest, millest igaüks võib omakorda muutuda aktiivseks tsentriks ja anda alguse uuele ahelale (joon. 40). Sel juhul on tegemist hargneva ahelreaktsiooniga, mille kiirus järsult suureneb. Sageli lõpeb selline reaktsioon plahvatusega.

Ahelreaktsioonid võivad toimuda nii gaasilises kui ka vedelas keskkonnas (gaasifaasiline või vedelafaasiline ahelprotsess).

Näiteid ahelreaktsioonide kohta: a) vesiniku ja kloori vaheline fotokeemiline reaktsioon (vt. eespool); b) süsivesinike katalüütiline oksüdeerumine, mille käigus tekivad atsetoon ja teised produktid (homogeen-

[1] Tärnikesega märgitakse ergastatud osakesi (molekule või aatomeid); ε ehk $h\nu$ on energiakvant (h — Plancki konstant, ν — kiirguse sagedus).



Joon. 40. Hargneva ahelreaktsiooni kiiruse laviinitaoline kasvamine.

seks katalüsaatoriks on HBr); c) polümerisatsiooniprotsessid, mille puhul aktiivne tsenter (radikaal) jääb kasvava polümeeriahela koostisse (sünteetilise kautšuki, polüetüleeni jt. saamine); d) ^{235}U tuumade lõhustumine.

Ahelreaktsioonidele ja nende üksikutele elementaarlülidele avaldavad mõju mitmesugused tegurid, mis kutsuvad esile uute ahelate tekkimist, ahelate pikenemist, hargnemist ja katkemist. Selliste tegurite hulka kuuluvad:

a) ahelreaktsioonide katalüsaatorid — ained, mis põhjustavad uute aktiivsete tsentrite tekkimist; viimased panevad aluse uutele ahelatele; selle tulemusel suureneb ahelreaktsiooni kiirus;

b) ahelreaktsioonide inhibiitorid — aktiivseid tsentreid lämmatavad ja elementaarseid vaheprotsesse tõkestavad lisandid; nende lisandite mõjul osa ahelaid katkeb ning ahelreaktsioon aeglustub;

c) ahelreaktsiooni enese käigus tekkivad ained, mis võivad lämmatada üksikuid aktiivseid tsentreid ja pidurdada seega reaktsiooni;

d) heterogeensuse tegur; see tegur etendab ahelreaktsioonide käigus tähtsat osa; nii avaldavad ahelreaktsioonidele tugevat mõju reaktori maht, seinte materjal ja pinna seisund, tahke katalüsaatori manulus jne.

N. M. Emanuel tõestas, et ahelreaktsioonide esilekutsumiseks saab kasutada mitmesuguseid radioaktiivseid aineid ja kiirguse toimet.

Nõukogude Liidus on silmapaistvateks ahelreaktsioonide uurijateks N. N. Semjonov ja tema koolkond. Semjonovi koolkond on välja töötanud ahelreaktsioonide teooria, mida on edukalt rakendatud mitmesuguste keemiliste protsesside, eriti põlemis- ja plahvatusprotsesside uurimisel. Nendel uurimistöödel on suur praktiline tähtsus.

Ahelreaktsioonid etendavad tähtsat osa ka bioloogilistes protsessides.

§ 7. FOTOKEEMILISED REAKTSIOONID. Fotokeemilisteks reaktsioonideks nimetatakse kiirgusenergia, peamiselt nähtava elektromagnetilise kiirguse energia mõjul toimuvaid reaktsioone. Näiteks vesinikust ja fluorist koosnev gaaside segu plahvatab valgustamisel, hõbebromiid laguneb valguse käes ja temast eraldub metalliline hõbe

(see reaktsioon leiab laialdast kasutamist fotograafias), taimed oma elutegevuse protsessis sünteesivad fotokeemiliselt paljusid keerukaid orgaanilisi aineid (fotosüntees), paljud värvained pleegivad päikesevalguse mõjul jne.

Igasugust elektromagnetilist kiirgust saab iseloomustada järgmiste andmete abil: lainepikkus, võnkesagedus, footoni mass ja energia. Kõik need suurused on omavahel seoses.

Tabelis 19 on toodud mõningaid andmeid elektromagnetilise kiirguse spektri erinevate piirkondade kohta. Tabelist selgub, et footoni energia kasvab kiiresti kiirguse lainepikkuse vähenemisel (ja vastavalt sageduse suurenemisel). Keemilise sideme energia asub enamikul juhtudest vahemikus 30...100 kcal/mool. Seega vastab ühele sidemele ligikaudu 1...10 eV. On selge, et aine keemilist olekut saab mõjustada ainult selline kiirgus, mille footonite energia ei ole väiksem ülaltoodud suurustest.

Tabel 19

ELEKTROMAGNETILISE KIIRGUSE SPEKTRI PIIRKONDADE ISELOOMUSTUS

Kiirguse liik	λ cm	ν s^{-1}	$\varepsilon = h\nu$		Footoni mass g
			ergi	eV	
Infrapunane kiirgus	10^{-2}	$3 \cdot 10^{12}$	$1{,}99 \cdot 10^{-14}$	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1 \cdot 10^{-35}$
	$7{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{14}$	$2{,}61 \cdot 10^{-12}$	1,63	$2{,}8 \cdot 10^{-33}$
Nähtav kiirgus	$7{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{14}$	$2{,}61 \cdot 10^{-12}$	1,63	$2{,}8 \cdot 10^{-33}$
	$4 \cdot 10^{-5}$	$7{,}58 \cdot 10^{14}$	$4{,}96 \cdot 10^{-12}$	3,12	$5{,}5 \cdot 10^{-33}$
Ultraviolettkiirgus	$4 \cdot 10^{-5}$	$7{,}58 \cdot 10^{14}$	$4{,}96 \cdot 10^{-12}$	3,12	$5{,}5 \cdot 10^{-33}$
	$2 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{17}$	$9{,}9 \cdot 10^{-10}$	619,6	$1{,}1 \cdot 10^{-30}$
Röntgenikiirgus	$2 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{17}$	$9{,}9 \cdot 10^{-10}$	619,6	$1{,}1 \cdot 10^{-30}$
	$6 \cdot 10^{-10}$	$4{,}8 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}97 \cdot 10^{5}$	$3 \cdot 10^{-28}$
γ-kiirgus*	$6 \cdot 10^{-10}$	$4{,}8 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}97 \cdot 10^{5}$	$3 \cdot 10^{-28}$
	$7{,}4 \cdot 10^{-12}$	$4{,}1 \cdot 10^{21}$	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	$1{,}67 \cdot 10^{7}$	$2{,}8 \cdot 10^{-26}$

* Radioaktiivsusprotsessides on võimalikud ka suuremad γ-kiirguse energia väärtused, kui käesolevas tabelis märgitud.

Footoneid, mille energia asub ülaltoodud piirides, võib nimetada fotokeemilisteks. Fotokeemilised footonid on suutelised olulisel määral mõjustama keemiliste sidemete (valentssidemete) seisundit kiiritatava aine molekulides: nõrgendama neid sidemeid (molekuli ergastama), esile kutsuma muudatusi molekuli sisestruktuuris ja isegi lõhkuma molekulisiseseid sidemeid, kusjuures tekivad väiksemad (mõnikord ka suuremad) molekulid, jne. Mõnel juhul lagundavad fotokeemilised footonid molekuli üksikuteks aatomiteks või radikaalideks, millel on suur reageerimisvõime.

Eespool toodust järeldub, et fotokeemilistele footonitele vastab

üsna kitsas elektromagnetilise kiirguse piirkond (mida sisuliselt puudutabki fotokeemia), ja nimelt

$$\lambda = 10^{-5}...10^{-4}\ \text{cm} = 10^{3}...10^{4}\ \text{Å} = 10^{5}...10^{6}\ \text{pm}$$

ehk

$$\varepsilon = 1{,}2...12\ \text{eV/footon}.$$

Ühtlasi tuleb silmas pidada, et kiiritatavale ainele ei avalda keemilist toimet igasugune kiirgus. Keemilisi muundumisi on suutelised esile kutsuma ainult sellised kiired, mille kvante antud keha vastu võtab (neelab). Peale selle pole igasugune aine poolt neelatud (absorbeeritud) kiirgusenergia kvant veel suuteline esile kutsuma keemilist protsessi — selleks peab tal olema teatav minimaalne energiavaru.

Aineosakeste poolt neelatud kiirgusenergia hulga ja keemilise ühendi fotokeemiliselt reageerinud molekulide arvu vahel kehtib kindel seos, mida väljendab Einsteini seadus:

Iga aines neeldunud footon on suuteline esile kutsuma ainult ühte elementaarset fotoreaktsiooni, s. o. ainult ühe molekuli keemilist muundumist:

$$\gamma = \frac{\text{reageerinud molekulide arv}}{\text{neeldunud footonite arv}} = 1, \qquad (70)$$

kus γ on nn. fotokeemilise reaktsiooni kvantsaagis.[1]

Paljudel juhtudel pole kvantsaagis tegelikult võrdne ühega. Eespool mainitud vesiniku ja kloori vahelise reaktsiooni puhul näiteks tuleb ühe neeldunud footoni kohta kuni 100 000 reageerinud molekuli. See on tingitud sekundaarsetest protsessidest. Teiselt poolt on teada juhtumeid, kus energiamahuka fotokeemilise reaktsiooni toimumiseks peab lähteaine ühte molekuli koonduma mitme footoni energia (fotosüntees taimedes, vt. allpool).

Fotokeemilise reaktsiooni kvantsaagist on võimalik suurendada reaktsioonisegu temperatuuri tõstmise teel.

Fotokeemilistel reaktsioonidel on palju ühist tavaliste «pimereaktsioonidega» (reaktsioonidega, millest valgus osa ei võta). Mõlemal juhul on eelkõige vajalik aktivatsioon, s. o. reaktsioonisüsteemi molekulide ergastamine. Alles siis astuvad ergastatud molekulid omavahel keemilisse reaktsiooni. Erinevus seisab ainult selles, et fotokeemiliste reaktsioonide puhul ergastatakse molekule valgusenergia abil, tavaliste reaktsioonide puhul aga kasutatakse selleks teisi viise, näiteks soojendamist. H_2 ja Cl_2 segu plahvatab valguse käes, kusjuures toimub reaktsioon $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. Samasugune reaktsioon ja samuti plahvatusega toimub ka nimetatud gaaside segu süütamisel.

Fotokeemilistel protsessidel on tohutu tähtsus nii looduses kui ka tehnikas. Vaatleme siin põhjalikumalt ainult kolme sellist protsessi.

1. Fotosüntees taimedes. Rohelises taimelehes toimub

[1] Siin on silmas peetud primaarset fotokeemilist protsessi.

päikesekiirguse energia mõjul terve kompleks fotosünteesi protsesse, mille lähteaineiks on vesi, süsihappegaas (süsinikdioksiid) ja mineraalsoolad. Lõppsaadusteks on tärklis, tselluloos, valgud, rasvad ja teised keeruka ehitusega orgaanilised ained. Fotosünteesist võtab vahetult osa tähtsaim looduslik fotokatalüsaator — klorofüll[1]. Sellele protsessile avaldavad mõju ka paljud teised biokatalüsaatorid.

Lihtsaima süsivesiku — glükoosi $C_6H_{12}O_6$ — fotosünteesi kujutab järgmine summaarne võrrand:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{klorofüll}]{\text{valgus}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 - 674 \text{ kcal}$$

ehk

$$6CO_2 + 6H_2O + 674 \text{ kcal} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2.$$

Igal aastal sünteesivad taimed sadu miljardeid tonne orgaanilisi aineid. On arvutatud, et õhus leiduvast süsihappegaasist omastatakse aastas fotosünteesi teel ligikaudu $1{,}75 \cdot 10^{11}$ tonni süsinikku (selline hulk süsinikku võiks moodustada kümmekond maailma suurimat kivisöe leiukohta).[2] Ühtlasi pöördub atmosfääri tagasi umbes $4{,}7 \cdot 10^{11}$ tonni gaasilist hapnikku (kokku on õhus $1{,}3 \cdot 10^{15}$ tonni O_2, kusjuures arvatakse, et kogu see mass on biogeense päritoluga, s. o. tekkinud fotosünteesi protsessis).

Fotosünteesi protsessis muundub päikesekiirguse energia keemiliseks energiaks. Viimane asub potentsiaalse energiana fotosünteesi produktides — taimede orgaanilises massis. On arvutatud, et aasta jooksul seotakse roheliste taimede elutegevuse tulemusel niisugune hulk energiat, mida suudaksid pideva töötamise korral anda 200 000 sellist võimsat hüdroelektrijaama, nagu näiteks Kuibõševi HEJ, mille võimsus on 10^9 kWh aastas.

Päikesekiirguse maksimaalse kasutamise seisukohast on väga tähtis põllumajanduslike kultuuride lehestiku kogupindala suurus. Näiteks kartulilehtede pindala moodustab 30 000. . .40 000 ruutmeetrit hektari kohta. Lehestiku suurele pindalale vaatamata ei kasuta taimed fotosünteesi aparaati kaugeltki täielikult ära. Päikesekiirguse kasutegur taimede fotosünteesis on äärmiselt väike, ainult 1...2%. Fotosünteesi aparaadi kasutegurit saab teiste agrotehniliste võtete rakendamise kõrval suurendada lehestiku kogupindala tõstmise ja õhu CO_2-sisalduse suurendamise teel. Süsihappegaasi sisaldust õhus taimede elutegevuse piirkonnas saab suurendada näiteks orgaaniliste väetiste — sõnniku — pinnasesse viimise teel.

---

[1] Klorofüll (kreeka k. *khloros* — roheline, *füllon* — leht) on keerukas magneesiumorgaaniline ühend, millest on tingitud taimelehtede roheline värvus. Keemiliselt koostiselt kujutab klorofüll endast peaaegu alati kahe modifikatsiooni segu: klorofüll a on sinirohelise värvusega ja tema koostisele vastab valem $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$; klorofüll b on helerohelise värvusega ja tema koostisele vastab valem $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$. Tööstuses kasutatakse klorofülli rohelise toiduvärvina.

[2] Kivisöe leiukohta loetakse rikkaks leiukohaks, kui ta sisaldab 5 ...7 miljardit tonni kivisütt.

Fotosünteesi protsessi olemus on seni veel lõplikult selgitamata. Selle küsimuse lahendamine on väga tähtis suurte ja püsivate viljasaakide saamise seisukohast.

Klassikalised uurimistööd fotosünteesi valdkonnas kuuluvad silmapaistvale vene teadlasele K. A. Timirjazevile (1843...1920).

2. Maapinna fotokeemiline kaitse. Atmosfääri ülakihtides toimub päikesekiirguse lühilainelise osa arvel osooni tekkimise fotokeemiline protsess:

$$O_2 \xrightarrow{h\nu} O_2^*; \quad O_2 + O_2^* \rightarrow O_3 + O.$$

Selle tulemusel moodustub atmosfääris osooni poolest võrdlemisi rikas tsoon, mis neelab kiiri lainepikkusega $\lambda = 2500...2600$ Å. Need kiired, mis on inimesele hävitava toimega, ei jõua seetõttu maapinnani.

3. Fotograafia. Fotografeerimisprotsess põhineb hõbehalogeniidide (peamiselt AgBr) valgustundlikkusel. Fotomaterjalide (filmi, fotopaberi jt.) valgustundlikus kihis sisaldub tohutu hulk AgBr (või mingi teise hõbehalogeniidi) mikrokristalle, mille läbimõõt on 0,1...3 μm. Valgustundliku pinna 1 cm² kohta tuleb selliseid terakesi $10^9...10^{10}$. Terakeste suur summaarne pindala tagab fotomaterjali hea valgustundlikkuse ja saadava kujutise selguse.

Nimetame veel mõningaid fotokeemiaga otseselt seotud nähtusi.

Luminestsents (ladina k. *lumen* — valgus) — mõningate ainete helendamine seoses elektronide üleminekuga kõrgemalt energeetiliselt tasemelt madalamale (normaalsele) tasemele. Helendamine on tingitud footonite eraldumisest.

Kemiluminestsents — ainete helendamine keemiliste reaktsioonide tulemusel.

Näiteid. Valge fosfor helendab õhu käes. See on tingitud fosfori aeglasest oksüdeerumisest õhuhapniku toimel. Reaktsiooni produktiks on P_2O_5, kusjuures vähesel määral tekib ka osooni. Mõningad küllastumata räniühendid helendavad oksüdeerudes. Kiirgus võib olla ka nähtamatu. Näiteks H_2SO_3 ja selle soolade lahuste oksüdeerumisel õhuhapniku toimel tekib ultraviolettkiirgus lainepikkusega umbes 2200 Å.

Fotoluminestsents (fotoluminestsentsi nimetatakse tihti ka lihtsalt luminestsentsiks) — mitmesuguste (tahkete, vedelate või gaasiliste) ainete helendamine mingist välisest allikast pärineva kiirguse, näiteks valguse toimel (valgust neelav aine hakkab ise helendama).

Nähtuse olemus seisab selles, et kiiritatava aine osakesed (molekulid, aatomid) neelavad footoneid ning lähevad üle ergastatud olekusse. Pöördudes seejärel tagasi normaalolekusse, annavad osakesed ergastamisel saadud energia ära valguse footonitena ja kiiritatav aine hakkab ise helendama.

Kiirituse lakkamisel kustub luminestsentshelendus teatava kindla ajavahemiku jooksul, mis eri ainetel kõigub 10^{-8} sekundi suurusjärgust kuni mitme tunnini.

Luminestsentsvalguse kustumise kestusest olenevalt tehakse vahet fluorestsentsi ja fosforestsentsi vahel.

F l u o r e s t s e n t s i puhul lakkab kiiritatava aine helendamine praktiliselt kohe pärast kiiritamise lõppu. Fluorestseerivaid aineid on palju. Nende hulka kuuluvad näiteks petrooleum, mõningad mineraalid (rubiin, smaragd, fluoriit, kaltsiit ja teised), rida orgaanilisi ühendeid jne.

F o s f o r e s t s e n t s i puhul kestab kiiritatud aine helendamine veel mõnda aega pärast kiiritamise lõppu.

F o s f o o r i d e k s (l u m i n o f o o r i d e k s) nimetatakse fosforestseerivaid segusid (helendavaid masse). Neid kasutatakse helendavate värvide valmistamiseks. Nõndanimetatud fosforestsentsi aktivaatorite (näiteks radioaktiivsete ainete) lisamine võimaldab saada püsivalt helendavaid segusid. Vajalik aktivaatori hulk on tavaliselt väga väike (umbes 10^{-2}...10^{-4}% fosfoori kaalust).

Fosfoore saadakse harilikult põhiaine (näiteks CaS, ZnS, SrS jt.), aktivaatori (CuS, MnS, Bi_2S_3, radioaktiivse lisandi jt.) ning räbusti (NaCl, CaF_2, Li_2CO_3 jt.) segu kokkusulatamisel.

§ 8. KIIRGUSKEEMIA. Röntgenikiired, mitmesuguse energiaga («tugevusega») γ-kvandid ja elementaarosakesed (α- ja β-osakesed, neutronid jt.) on suutelised kiiritatavas aines esile kutsuma ulatuslikke keemilisi muundumisi. Kiirguskeemia ülesandeks ongi mitmesugustes ainetes suure energiaga kiirguse mõjul toimuvate keemiliste nähtuste uurimine. Kiirgusallikatena kasutatakse röntgeniseadmeid, samuti mitmesuguseid tuumaprotsesse, sealhulgas nii looduslikul kui ka kunstlikul radioaktiivsusel põhinevaid protsesse. Näiteks rakendatakse praktikas sageli kunstliku radioaktiivse isotoobi ^{60}Co γ-kiirgust.

Kiirguskeemias kasutatava kiirgusenergia suurusjärguks on tavaliselt 10^5...10^6 eV. Tuntakse aga ka väiksema energiaga kiirguse keemilist toimet (niisugust toimet avaldavad näiteks prootonid energiaga 200...800 eV). Teiselt poolt uuritakse 20-megaelektronvoldise ja suurema energiaga kiirguse toimet («tugevad» γ-kiired, suure kiirusega α- ja β-osakesed, neutronid jne.).

Siit järeldub, et kiirguskeemilisi reaktsioone tekitav kiirgusenergia on palju kordi suurem fotokeemilisi reaktsioone põhjustavate valguse footonite energiast (1...12 eV). Sellest on tingitud ka kiirguskeemiliste reaktsioonide iseärasused. Nende reaktsioonide käigus toimub kiirgusenergia muundumine keemiliseks energiaks. Kiirguskeemia on üks aatomienergia keemiliseks otstarbeks kasutamise valdkondi.

Tänapäeva tuumatehnika avab võimaluse kasutada suure energiaga kiirgusi ning nende abil teostada olulise praktilise tähtsusega kiirguskeemilisi protsesse, millest mõningaid käsitleme allpool.

1. K i i r i t u s p o l ü m e r i s a t s i o o n. Paljude kiiritusprotsessides tekkivate ainete ergastatud molekulid on suutelised lagunema vabadeks radikaalideks (näiteks —CH_3, —CH_2— jt.). Sellistel aatomirühmadel (või ka üksikutel aatomitel) on tänu paaristumata elektronide olemasolule suur reageerimisvõime. Sobivate tingimuste puhul

võivad vabad radikaalid tööstuslikus ulatuses esile kutsuda keemilisi ahelreaktsioone, mille tulemuseks on polümeeri makromolekulide moodustumine. Sel viisil on võimalik polümeriseerida mitmeid orgaanilisi ühendeid, kusjuures polümerisatsiooni protsess toimub väga kiiresti ja annab häid saagiseid. Nii näiteks on eteenist (etüleenist) kiirituspolümerisatsiooni teel saadud polüetüleeni.

Kiirituspolümerisatsiooni meetodil on see eelis, et protsessi on võimalik teostada ka tahkes faasis. Ühtlasi võimaldab nimetatud meetod saada aktiivseid radikaale ka sellistest ainetest, mis teistsugustes tingimustes (fotokeemiliste reaktsioonide puhul, soojendamisel jne.) jäävad inertseks.

2. Radiatsiooniline vulkaniseerimine. Kõrgmolekulaarsete ainete struktuur teeb kiirguse mõjul läbi ulatuslikke muutusi, kusjuures molekulid muutuvad väiksemaks (destruktsiooni protsess). Teatavates tingimustes võib kiiritamisel tekkida hargnenud struktuuriga ruumiline polümeer, s. o. toimuda polümeeri vulkaniseerumine (polümeeri osalisel destrueerumisel vabanevad valentssidemed «õmblevad» polümeeri molekule kokku).

Selline nähtus esineb polüetüleeni, polüvinüülkloriidi, kautšukite ja mitmete teiste kõrgmolekulaarsete ühendite doseeritud töötlemisel γ-kiirtega.

Kautšukite ja teiste polümeeride radiatsiooniline vulkaniseerimine võimaldab saada väga väärtuslike füüsikalis-mehhaaniliste ja keemiliste omadustega materjale.

3. Radiatsiooniline destruktsioon.[1] Kiiritusdooside suurendamisel kasvab töödeldavas polümeeris põiksidemete hulk. See võib põhjustada polümeeri omaduste järsu muutumise: polümeer kõveneb, rabestub ja kaotab lahustumisvõime. Samal ajal väheneb ka polümeeri kristallilisus.

Polümeeri radiatsioonilise destruktsiooni tulemuseks on ahelataoliste makromolekulide lõhustumine, kusjuures molekulmass väheneb ja polümeer võib muutuda isegi väikese molekulmassiga lenduvateks produktideks. Näiteks polüetüleeni tugeval kiiritamisel algab intensiivne gaaside eraldumine, kusjuures eralduvate gaaside hulgas on rohkesti süsivesinikke.

Gaaside eraldumist polümeeride radiatsioonilise destruktsiooni tulemusel kasutatakse ära poorsete materjalide saamiseks. Sellised materjalid leiavad kasutamist paljudes tehnikaharudes.

4. Kiirguskeemia teisi rakendusalasid. Kiirguskeemiliselt sünteesitakse lihtsatest gaasidest (NO_2, HCN jt.) mitmesuguseid ühendeid. Väljatöötamisel on meetodid tuumakiirguse laialdaseks kasutamiseks atmosfääri lämmastiku keemilise sidumise prot-

[1] Ladina k. *destructio* — purustamine, lõhkumine. Destruktsiooni protsess toimub polümerisatsioonile vastupidises suunas ja on esialgu seotud depolümerisatsiooniga. Sellele vaatamata pole mõisted «destruktsioon» ja «depolümerisatsioon» identsed.

sessides. Naftaproduktide radiolüüsi teel on võimalik saada väärtuslikke orgaanilisi ühendeid.

Kiirguskeemia erineb fotokeemiast järgmiste asjaolude poolest.

1. Kiirguskeemiliste reaktsioonide puhul ergastuvad aatomid ja molekulid tugevama kiirituse tõttu suuremal määral ning ergastusproduktid on keemiliselt aktiivsemad kui fotokeemiliste reaktsioonide puhul.

2. Fotokeemiline ergastus ei põhjusta alati molekulide ja aatomite ionisatsiooni; radiatsiooni kiirguskeemiline toime on alati seotud kiiritatavate osakeste ionisatsiooniga.

3. Fotokeemias on võimalik valida sellise lainepikkusega valgust, mis ergastab ainult teatavat kindlat keemilist sidet ja teatavat kindlat molekulide liiki, kutsudes esile soovitava keemilise reaktsiooni. Kiirguskeemias kasutatakse tunduvalt suurema energiaga footoneid või elementaarosakesi, mis ei anna kogu oma energiat ära ühekordses keemilises aktis, vaid kulutavad seda järk-järgult oma liikumisel antud keskkonnas, kusjuures ergastuvad ja ioniseeruvad igasugused molekulid, mis kiiritatavas keskkonnas jäävad footoni või elementaarosakese liikumisteele. Seetõttu on kiirguskeemiliste reaktsioonide tulemusel saadavate ainete mitmekesisus väga suur. Kui näiteks kiiritada röntgenikiirtega etanooli (etüülalkoholi), siis moodustuvad etanaal (atseetaldehüüd), vesi, vesinik, süsinikoksiid, metaan ja süsinikdioksiid (N. A. Bahh).

4. Kiirguskeemiliste reaktsioonide puhul on võimalik esialgselt neeldunud energia ümberjaotumine mitmekomponendilist süsteemi moodustavate ainete vahel. Fotokeemiliste reaktsioonide puhul seda ei esine.

6. PEATÜKK

KEEMILINE TASAKAAL

§ 1. TASAKAALUSTUNUD SÜSTEEMID. Oletame, et suletud anumasse juhitakse teataval kindlal temperatuuril, näiteks 445 °C, võrdsetes ruumalades gaasilist joodi ja vesinikku. Sel juhul kulgeb nende vahel reaktsioon $H_2+I_2 \rightarrow 2HI$. Antud temperatuuril toimub aga ka vesinikjodiidi osaline lagunemine vastavalt võrrandile $2HI \rightarrow H_2+I_2$. Seega näeme, et joodi ja vesiniku vaheline reaktsioon on antud tingimustes pöörduv ning teda tuleb väljendada võrrandiga

$$H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

Kui reaktsiooni käigus mõõta reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioone, siis selgub, et algul H_2 ja I_2 kontsentratsioon väheneb ning HI kontsentratsioon suureneb. Teatava aja pärast aga saabub olukord, kus kõigi kolme komponendi hulk vaadeldavas keemilises süsteemis jääb muutumatuks.

Näiteks temperatuuril 445 °C saabub niisugune olukord siis, kui vesinikjodiidi ruumalaline kontsentratsioon on 79%, kuna ülejäänud 21% reaktsioonisegust moodustavad vesinik ja jood. Me võiksime süsteemi sellel temperatuuril hoida ükskõik kui kaua — komponentide kvantitatiivne vahekord seejuures ei muutuks. Sellepärast öeldakse, et antud süsteem on saavutanud tasakaaluseisundi. See on niisugune seisund, mille puhul teatavas ajavahemikus omavahel reageerivate vesiniku ja joodi molekulide arv võrdub samas ajavahemikus lagunevate vesinikjodiidi molekulide arvuga, s. t. süsteem on keemilises tasakaalus. Kui süsteemi tasakaalu tingimused edaspidi ei muutu, siis ei muutu ka H_2, I_2 ja HI molekulide keskmine arv selles süsteemis. Sellepärast ongi tasakaalustunud süsteemile iseloomulik komponentide teatav kindel kvantitatiivne vahekord. Keemilise tasakaalu seisundit iseloomustavad järgmised põhitunnused.

1. Pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on omavahel võrdsed.

2. Keemiline tasakaal on liikuv. See tähendab seda, et süsteem reageerib tundlikult tasakaalutingimuste igasugusele muutumisele, kusjuures komponentide tasakaalukontsentratsioonid nihkuvad teatavas kindlas suunas. Eriti tugevat mõju avaldab temperatuuri muutumine, mõnedes süsteemides ka rõhu muutumine. Ühe komponendi juurdetulek väljastpoolt nihutab samuti süsteemi tasakaalu. Keemilise tasakaalu liikuvusele (dünaamilisusele) on iseloomulik see, et uutes tingimustes kujuneb uus, eelmisest erinev tasakaal, mis vastab nendele uutele tingimustele.

3. Püsivates tingimustes, s. o. konstantsel temperatuuril, rõhul jne. ei muutu komponentide kontsentratsioonid tasakaalustunud süsteemis ükskõik kui pika ajavahemiku vältel.

4. Antud keemilise tasakaalu seisundini võib jõuda nii-öelda mõlemalt poolt. Nii näiteks võime saada teataval kindlal temperatuuril kolmest komponendist (H_2, I_2 ja HI) koosneva tasakaalustunud keemilise süsteemi kahel viisil: a) võime võtta ainult H_2 ja I_2, kuna HI moodustub keemilise reaktsiooni käigus, ja vastupidi, b) võime võtta ainult HI, kusjuures tasakaaluseisundile vastavad H_2 ja I_2 hulgad tekivad selleks vajaliku hulga HI lagunemisel. Nii ühel kui ka teisel juhul sisaldab süsteem tasakaaluseisundis kõiki kolme komponenti antud temperatuurile vastavates kvantitatiivsetes vahekordades (sõltumatult sellest, missugusel viisil me tasakaaluseisundini jõudsime).

Näiteid füüsikaliste tasakaalustunud süsteemide kohta.

a) Vedelik $\rightleftarrows$ selle vedeliku küllastunud aur.
Vedeliku aurustumise ja auru kondenseerumise kiirused on võrdsed.

b) Sade $\rightleftarrows$ sama aine küllastunud lahus.
Aine lahustumise ja küllastunud lahusest sadestumise kiirused on võrdsed.

Näiteid keemiliste tasakaalustunud süsteemide kohta.

1. Homogeensed süsteemid:

a) $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ (termilise dissotsiatsiooni tasakaal kõrgel temperatuuril).
Vee vesinikuks ja hapnikuks lagunemise kiirus antud temperatuuril võrdub nimetatud gaasidest H_2O tekkimise kiirusega.

b) $HCl \rightleftarrows H' + Cl'$ (elektrolüütilise dissotsiatsiooni tasakaal).
HCl molekulide ioonideks lagunemise kiirus võrdub nende molekulide vesinik- ja kloriidioonidest tekkimise kiirusega (ionisatsiooni ja molarisatsiooni kiirused on võrdsed).

2. Heterogeenne süsteem: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$.

Tasakaalu eriti tugeval nihkumisel mingis suunas võib süsteemi mõne komponendi kontsentratsioon muutuda väga väikeseks. Seetõttu võib pöörduv protsess muutuda praktiliselt pöördumatuks. Näiteks reaktsiooni $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ puhul on vastassuunaline protsess takistatud, sest NH_4Cl on toatemperatuuril praktiliselt mittedissotsieeruv aine.

Pöörduvate ja pöördumatute protsesside vahel puudub terav piir.

§ 2. TASAKAALUKONSTANT. Pöörduvat reaktsiooni võime üldkujul kirjutada järgmiselt:

$$mA+nB \rightleftarrows pC+qD. \tag{71}$$

Vastavalt valemile (65) saame pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused avaldada järgmisel kujul:

a) pärisuunalise reaktsiooni kiirus $v_1=k_1\cdot[A]^m\cdot[B]^n$;

b) vastassuunalise reaktsiooni kiirus $v_2=k_2\cdot[C]^p\cdot[D]^q$.

Tasakaaluseisundi tekkimisel kiirused võrdsustuvad ($v_1=v_2$). Järelikult sel juhul

$$k_1\cdot[A]^m\cdot[B]^n=k_2\cdot[C]^p\cdot[D]^q.$$

Viime kiiruskonstandid k_1 ja k_2 ühele poole ja kontsentratsioonide avaldised teisele poole võrdsusmärki:

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{[C]^p\cdot[D]^q}{[A]^m\cdot[B]^n}.$$

Kahe konstandi suhe $\frac{k_1}{k_2}$ on samuti püsiv suurus. Seda nimetatakse tasakaalukonstandiks ja tähistatakse tähega K $\left(K=\frac{k_1}{k_2}\right)$. Seega

$$K=\frac{[C]^p\cdot[D]^q}{[A]^m\cdot[B]^n}, \tag{72}$$

kus K — antud pöörduva reaktsiooni tasakaalukonstant;

[A], [B], [C], [D] — reaktsioonist osavõtvate ainete tasakaalukontsentratsioonid;

m, n, p, q — stöhhiomeetrilised koefitsiendid.

Igale liikuvale keemilisele tasakaalule on iseloomulik teatav kindel konstant (antud temperatuuril), mis ei olene reageerivate ainete kontsentratsioonidest.

Allpool toome mõningate tasakaalustunud keemiliste süsteemide tasakaalukonstandid:

1) $CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2$; $K=\frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]}=1$; ($t=850$ °C)

2) $N_2+3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$; $K=\frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3}=0{,}507$; ($t=400$ °C)

3) $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$; $K=\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}=50{,}04$; ($t=448$ °C).

Süsteemi temperatuuri muutumisel muutub ka tasakaalukonstant, sest päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruskonstandid k_1 ja k_2 muutuvad seejuures erinevalt. Kiiruskonstantide k_1 ja k_2 väärtused suurenevad alati temperatuuri tõusmisel, $K=\frac{k_1}{k_2}$ väärtus aga võib kas

suureneda või väheneda. See oleneb sellest, kumb kahest suurusest — kas k_1 või k_2 — kasvab temperatuuri tõusmisel kiiremini. Tasakaalusüsteemi $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$ temperatuuri tõusmisel näiteks suureneb reaktsiooni $H_2+I_2 \rightarrow 2HI$ kiiruskonstant k_1 tunduvalt aeglasemalt kui reaktsiooni $2HI \rightarrow H_2+I_2$ kiiruskonstant k_2, mistõttu pöörduva reaktsiooni $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$ tasakaalukonstant väheneb. Paljude reaktsioonide puhul muutuvad kiiruskonstandid k_1 ja k_2 temperatuuri muutumisel enam-vähem ühesugusel määral. Sel juhul oleneb tasakaalukonstant K temperatuurist vähe.

§ 3. KEEMILISE TASAKAALU NIHKUMINE. Eespool selgus, et keemiline tasakaal on liikuv tasakaal. See tähendab seda, et kas või üheainsagi tasakaalutingimuse (näiteks temperatuuri) muutumisel muutub kogu süsteemi tasakaaluseisund: toimuvad protsessid, mille tulemusel kujuneb uus tasakaaluseisund, mis on vastavuses uute tingimustega.

Missuguses suunas nihkub tasakaal ühe või teise tingimuse muutumisel? Sellele küsimusele annab vastuse Le Chatelier' printsiip (1884).

Kui muuta ühte neist tingimustest, mis määravad antud süsteemi tasakaaluseisundi, siis nihkub tasakaal selle protsessi suunas, mis toimib vastu tekitatud muutusele, vähendades selle kvantitatiivset efekti.

Keemilise tasakaalu seisundi tähtsaimateks tingimusteks on 1) reageerivate ainete kontsentratsioon, 2) temperatuur ja 3) rõhk (gaasiliste ja aurutaoliste süsteemide puhul).

1. Kontsentratsiooni muutumise mõju. Keemilise tasakaalustunud süsteemi ühe komponendi kontsentratsiooni suurenemisel nihkub tasakaal selle reaktsiooni suunas, mille tulemuseks on nimetatud komponendi kontsentratsiooni vähenemine, ja vastupidi — süsteemi ühe komponendi kontsentratsiooni vähenemine nihutab tasakaalu selle komponendi tekkimise suunas. Järelikult

a) reaktsiooni ühe lähteaine kontsentratsiooni suurenemisel nihkub tasakaal paremale (tugevneb pärisuunaline reaktsioon), ühe reaktsiooniprodukti kontsentratsiooni suurenemisel aga nihkub tasakaal vasakule (tugevneb vastassuunaline reaktsioon);

b) reaktsiooni ühe lähteaine kontsentratsiooni vähenemisel nihkub tasakaal vasakule, ühe reaktsiooniprodukti kontsentratsiooni vähenemisel aga nihkub tasakaal paremale.

2. Temperatuuri muutumise mõju. Ammoniaagi protsentuaalne sisaldus lämmastiku ja vesiniku tasakaalustunud segus väheneb temperatuuri tõusmisel. Kõrvutame seda fakti lämmastikust ja vesinikust ammoniaagi moodustumise termodünaamilise võrrandiga:[1]

[1] Juhime lugeja tähelepanu sellele, et kui pöörduva reaktsiooni $A+B \rightleftarrows C$ puhul pärisuunaline reaktsioon ($\rightarrow$) on eksotermiline, siis vastassuunaline reaktsioon ($\leftarrow$) on alati endotermiline. See tuleneb energia jäävuse seadusest.

$$\xrightarrow[\text{(jahutamine)}]{\text{eksotermiline protsess}}$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22 \text{ kcal}$$

$$\xleftarrow[\text{endotermiline protsess}]{\text{(soojendamine)}}$$

Siit nähtub, et ammoniaagi sünteesi protsess ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) on eksotermiline, kusjuures temperatuuri tõus tõrjub seda protsessi tagasi. Ammoniaagi dissotsiatsiooni protsess ($2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$) on endotermiline ja intensiivistub temperatuuri tõusmisel.

Eespool toodust järeldub, et soojendamine nihutab tasakaalu endotermilise protsessi suunas, mis just nagu avaldab vastupanu temperatuuri toimele, jahutamine aga nihutab tasakaalu eksotermilise protsessi suunas, mis püüab temperatuuri tõsta, toimides seega jahutamisele vastupidises suunas. Niisiis soodustab temperatuuri tõstmine endotermilisi reaktsioone, temperatuuri alandamine aga eksotermilisi reaktsioone.[1]

Reaktsioonide puhul, millega soojusefekti praktiliselt ei kaasne (näiteks esterifikatsiooni reaktsioon), ei põhjusta temperatuuri muutumine tasakaalu nihkumist. Niisugusel juhul temperatuuri tõus ainult kiirendab tasakaalu saabumist, mis antud süsteemis toimuks ka ilma selleta, kuid pikema ajavahemiku vältel.

3. R õ h u m u u t u m i s e m õ j u. NH_3 protsentuaalne sisaldus süsteemis suureneb rõhu kasvamisel. Nimetatud seaduspärasus kehtib igasuguse temperatuuri puhul. Seega soodustab rõhu suurendamine ammoniaagi sünteesi.

Kõrvutame seda järeldust molekulide hulga muutumisega gaasisegus:

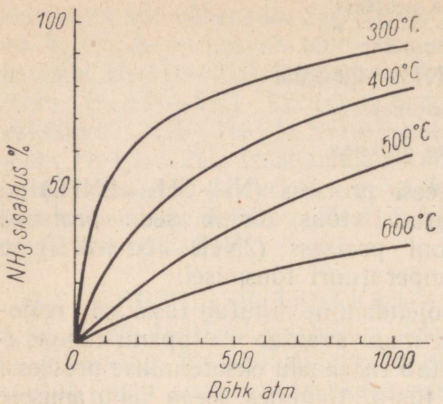
$$\xrightarrow[\text{välisrõhu suurenemine (süsteemi kokkusurumine)}]{\text{molekulide hulga vähenemine tasakaalustunud süsteemis}}$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$\xleftarrow[\text{molekulide hulga suurenemine samas süsteemis}]{\text{välisrõhu vähenemine (süsteemi paisumine)}}$$

Võrrandi vasakpoolses osas on kokku neli mooli gaasi, parempoolses osas aga ainult kaks. Nelja mooli gaasi ruumala on antud rõhul ja temperatuuril vastavalt Avogadro seadusele kaks korda suurem kui kahe mooli gaasi ruumala. Ammoniaagi sünteesi protsessis väheneb molekulide hulk ja järelikult väheneb ka süsteemi ruumala (toimub süsteemi «keemiline kokkusurumine»). Nagu nägime, intensiivistub see protsess rõhu suurenemisel.

[1] Sellest reeglist ei järeldu, et kõrgetel temperatuuridel toimuvad ainult endotermilised reaktsioonid, madalatel temperatuuridel aga ainult eksotermilised reaktsioonid. Nii madalal kui ka kõrgel temperatuuril võivad toimuda mõlemat liiki reaktsioonid. Le Chatelier' printsiip räägib vaid nende protsesside tasakaalu nihkumisest temperatuuri muutumisel.



Joon. 41. Rõhu ja temperatuuri mõju reaktsioonisegu tasakaaluseisundile ammoniaagi sünteesi korral.

Rõhu vähenemine mõjub vastavalt joonise 41 andmeile vastupidises suunas, intensiivistades ammoniaagi dissotsiatsiooni protsessi ja soodustades seega molekulide hulga suurenemist süsteemis (vastavalt võrrandile $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ tekib kahest ammoniaagi molekulist neli osakest).

Esitatud materjali üldistades saame formuleerida järgmise reegli. *Kui reaktsiooni käigus molekulide hulk suureneb* (näiteks dissotsiatsiooni puhul), *siis rõhu suurendamine takistab, rõhu vähendamine aga soodustab reaktsiooni kulgemist.*

Kui reaktsiooni käigus molekulide hulk väheneb (näiteks ammoniaagi sünteesi puhul), *siis rõhu suurendamine soodustab, rõhu vähendamine aga takistab reaktsiooni kulgemist.*

Tuleb märkida, et rõhu muutumise mõju keemilisele tasakaalule on seda efektiivsem, mida rohkem muutub molekulide arv süsteemis antud reaktsiooni käigus.

Joonisel 41 toodud andmed iseloomustavad keemilist tasakaalu pöörduvas protsessis $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ olenevalt rõhust ja temperatuurist.

Tuleb veel lisada, et Le Chatelier' printsiip võimaldab kindlaks teha ammoniaagi sünteesiks kõige soodsamaid tingimusi, milleks on kõrgete rõhkude kasutamine võimalikult madalal temperatuuril.

Kui pöörduva keemilise reaktsiooni tulemusel molekulide hulk ei muutu, siis ei avalda rõhk süsteemi tasakaaluseisundile mingisugust mõju.

N ä i d e. Reaktsiooni $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ käigus molekulide hulk ei muutu. Ka HI dissotsiatsiooniaste jääb püsivaks, kui näiteks temperatuuril 445 °C muudetakse rõhku 22,5 korda. Täpselt samuti ei nihku tasakaal rõhu muutmisel järgmiste reaktsioonide puhul: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$(aur), $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ jt.

§ 4. TASAKAAL HETEROGEENSETES SÜSTEEMIDES.

Le Chatelier' printsiip kehtib mitte ainult homogeensete (ühtlike), vaid ka heterogeensete (mitteühtlike) süsteemide puhul. Toome näi-

tena CO_2 redutseerumise reaktsiooni, mis kulgeb küttekolletes, gaasigeneraatorites ja kõrgahjudes:

$$C+CO_2 \rightleftarrows 2CO-41{,}22 \text{ kcal.} \qquad (a)$$

Vaadeldav keemiline süsteem koosneb tahkest faasist (kütuse süsinikust) ja gaasilisest faasist (CO_2 ja CO segust). Seega on tegemist heterogeense süsteemiga. Lähtudes Le Chatelier' printsiibist, vaatleme rõhu ja temperatuuri muutumise mõju süsteemi olekule. Et CO_2 redutseerumine on endotermiline protsess, siis temperatuuri tõus nihutab tasakaalu CO tekkimise suunas, temperatuuri alanemine aga avaldab vastupidist mõju (tasakaal nihkub vasakule).

Reaktsiooniga *(a)* kaasneb molekulide hulga suurenemine gaasilises faasis.[1] Sellest järeldub, et rõhu suurenemine takistab pärisuunalise protsessi kulgemist, rõhu vähenemine aga soodustab seda. Seega nihutab rõhu suurenemine vaadeldava süsteemi tasakaalu C ja CO_2 tekkimise suunas.

Kui heterogeenses süsteemis gaasilise faasi moolide arv ei muutu, siis ei avalda rõhu muutumine süsteemi tasakaaluseisundile mingisugust mõju. Selliste reaktsioonide hulka kuuluvad näiteks $FeO+CO \rightleftarrows Fe+CO_2$, $MnO+CO \rightleftarrows Mn+CO_2$ jne.

Mis puutub massitoimeseadusse, siis selle mõjupiirkond hõlmab ainult homogeenseid süsteeme. Heterogeensete süsteemide puhul on seda seadust võimalik rakendada ainult teatavatel eeldustel.

Näitena vaatleme kaltsiumkarbonaadi dissotsiatsiooni suletud anumas kõrgel temperatuuril:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO+CO_2. \qquad (b)$$

Süsteem on heterogeenne, sest $CaCO_3$ ja CaO on tahked ained, CO_2 aga gaas. Selleks, et toodud reaktsiooni suhtes rakendada massitoimeseadust, eeldame, et teatav väga väike hulk $CaCO_3$ ja CaO esineb samuti gaasilises faasis. Sel juhul võime vaadeldava süsteemi gaasilise faasi tasakaalukonstandi avaldada järgmisel kujul:

$$K=\frac{[CaO]\cdot[CO_2]}{[CaCO_3]}. \qquad (c)$$

Gaasiliste süsteemide puhul asendatakse molaarsed kontsentratsioonid tavaliselt süsteemi komponentide partsiaalrõhkudega (osarõhkudega), mis on nimetatud kontsentratsioonidega võrdelised. Sel juhul omandab valem *(c)* järgmise kuju:

$$K=\frac{p_{CaO}\cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}},$$

kus p_{CaCO_3}, p_{CaO} ja p_{CO_2} on vastavate komponentide partsiaalrõhud.

$CaCO_3$ ja CaO küllastunud aurude partsiaalrõhke vastavate tahkete faaside kohal võib lugeda konstantseteks suurusteks. Oletame, et

[1] Heterogeensete süsteemide puhul, kus tasakaalus on erineva agregaatolekuga ained, omab rõhu mõju arvestamisel praktilist tähtsust ainult gaasiliste komponentide moolide arvu muutumine.

$$\frac{p_{CaO}}{p_{CaCO_3}} = K'.$$

Sel juhul

$$K = K' \cdot p_{CO_2},$$

millest

$$p_{CO_2} = \frac{K}{K'} = \text{const.} \qquad (73)$$

Saadud avaldis näitab, et igale temperatuurile vastab teatav kindel CO_2 partsiaalrõhk. Seda rõhku nimetatakse $CaCO_3$ dissotsiatsioonirõhuks.

$CaCO_3$ dissotsiatsioonirõhk süsteemis $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ moodustab temperatuuril 500 °C ainult 0,11 mm Hg. Temperatuuril 880 °C aga $p_{CO_2} = 760$ mm Hg. Sellel temperatuuril algab kaltsiumkarbonaadi intensiivne lagunemine.

§ 5. FAASIDE TASAKAAL. Faaside tasakaal kujutab endast heterogeenset tasakaalu aine üleminekul ühest faasist teise, mille puhul faaside keemiline koostis ei muutu.

Faasideks nimetatakse antud heterogeense süsteemi osasid, millel on ühesugune keemiline koostis ja ühesugused omadused ning mis on üksteisest lahutatud füüsikaliste eralduspindadega.[1] Viimastest läbiminekul toimub antud heterogeenset süsteemi moodustavate ainete omaduste hüppeline muutumine.

Lihtfaasi (ehk puhta faasi) moodustab teatav individuaalne keemiline ühend. Puhtaks faasiks on näiteks benseen vesiemulsioonis.

Segafaas koosneb mitmest individuaalsest keemilisest ühendist (näiteks gaaside segu, alkoholi vesilahus, mitmesugused tahked ja vedelad lahused jne.).

Antud faas kujutab endast kas teatavat ühtlast massi (näiteks vesi suspensioonis savi+vesi) või mingite suuremate või väiksemate osakeste kogumit. Nii näiteks moodustavad kõik õhus uduna esinevad veepiisakesed kokku ühe faasi.

Süsteemi koostisaineteks loetakse aineid, millel on individuaalne keemiline koostis (s. o. puhtaid aineid).

Keemilises süsteemis on ühed koostisained «ette antud», teised aga tekivad süsteemis kulgeva keemilise protsessi tulemusel. Vastavalt sellele jaotatakse süsteemi koostisaineid sõltumatuteks ja sõltuvateks.

Süsteemi sõltumatute koostisainete ehk komponentide hulka kuuluvad keemiliselt individuaalsed ained, mis on vajalikud ja küllaldased süsteemi kui terviku ja selle üksikute faaside koostise määramiseks.

Süsteemi üksikute komponentide kvantitatiivset sisaldust saab teatavais piires vabalt muuta, ilma et muutuks antud süsteemi faaside arv ja loomus.

[1] Siin peetakse silmas ainete termodünaamilisi omadusi, s. o. selliseid omadusi, mis sõltuvad rõhust või ruumalast ja temperatuurist.

Süsteemi komponentide hulka kuuluvat ainet on võimalik süsteemist eraldada, kusjuures ta on suuteline pikemat aega isoleeritult eksisteerima. Naatriumiooni NaCl lahuses näiteks ei saa pidada komponendiks, sest teda pole võimalik lahusest isoleerida.

Süsteemi sõltuvate koostisainete hulka kuuluvad keemiliselt individuaalsed ained, mis tekivad süsteemi sõltumatute koostisainete omavahelise reageerimise tulemusel.

Füüsikalistes süsteemides võrdub komponentide arv süsteemi koostisainete arvuga, sest viimaste vahel ei toimu keemilisi reaktsioone.

Keemilistes süsteemides on komponentide arv koostisainete arvust väiksem nende keemiliste võrrandite arvu võrra, mille järgi süsteemi moodustavad ained antud tingimustes omavahel reageerivad.

Näiteid. 1. Tasakaalustunud heterogeenne süsteem: kristalliline NaCl$\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$NaCl küllastunud lahus H_2O ja C_2H_5OH segus.

Tegemist on füüsikalise süsteemiga. Koostisaineid on kolm: NaCl, H_2O ja C_2H_5OH. Süsteem on kolmekomponendiline.

2. Tasakaalustunud heterogeenne süsteem: $CaO+CO_2\rightleftarrows CaCO_3$.

Tegemist on keemilise süsteemiga. Koostisaineid on kolm. Keemiliste võrrandite arv süsteemis on üks. Komponentide arv on 3—1=2. Järelikult on süsteem kahekomponendiline.

Põhiparameetriteks, millest oleneb faasidevahelise tasakaalu seisund heterogeensetes süsteemides, on temperatuur, kontsentratsioon ja gaasilis-aurutaolise faasi olemasolu korral ka rõhk.

Kondenseeritud süsteemide[1] puhul on rõhu mõju väga väike. Neis süsteemides avaldavad tasakaaluseisundile praktiliselt mõju ainult temperatuur ja faaside koostis (kontsentratsioon).

Süsteemi sõltumatuteks parameetriteks nimetatakse selliseid parameetreid, mida on võimalik teatavates piirides vabalt muuta, ilma et seejuures muutuks antud tasakaalustunud süsteemi faaside arv ja loomus.

Sõltumatute parameetrite arvu nimetatakse süsteemi vabadusastmete arvuks.

§ 6. FAASIDE REEGEL. Faaside reegel väljendab kvantitatiivset vahekorda tasakaalustunud süsteemi faaside arvu, süsteemi koostise ja süsteemi oleku määramiseks vajalike sõltumatute parameetrite arvu vahel.

Oletame, et tasakaalustunud süsteemi olek on määratav kolme parameetri — temperatuuri, rõhu ja kontsentratsiooni abil. Sel juhul saame tuletada järgmise avaldise, mis väljendab mitmefaasilise ja mitmekomponendilise süsteemi tasakaalu tingimust:

$$F+V=K+2, \tag{74}$$

kus F — faaside arv;
V — vabadusastmete arv;
K — komponentide arv.

[1] Kondenseeritud süsteemid koosnevad ainult tahkest ja vedelast faasist.

Avaldis (74) kujutab endast faaside reeglit. Seda reeglit saab sõnastada järgmiselt.

Heterogeenses tasakaalustunud süsteemis võrdub faaside ja vabadusastmete arvude summa komponentide arvuga, mida on suurendatud kahe võrra.

Võrrandist (74) saame

$$F=(K+2)-V=(K-V)+2. \qquad (75)$$

Seega on maksimaalselt võimalik faaside arv tasakaalustunud süsteemis kahe võrra suurem süsteemi komponentide arvu ja vabadusastmete arvu vahest. Näiteks selline tasakaalus olev süsteem nagu soola küllastunud lahus sisaldab kahte komponenti — soola ja vett. Tegemist on füüsikalise süsteemiga. Vabadusastmeid on üks — temperatuur. Seega $K=2$, $V=1$.

Vastavalt valemile (75) $F=(2-1)+2=3$. Maksimaalne faaside arv antud süsteemis on järelikult kolm, mis vastab ka tegelikkusele (soola sade — tahke faas, vesilahus — vedel faas ja aur — gaasiline faas).

Faaside reeglit kasutatakse sageli selleks, et komponentide ja faaside arvu teades arvutada süsteemi vabadusastmete arvu. Võrrandit (74) teisendades saame

$$V=(K+2)-F, \qquad (76)$$

s.t. tasakaalus oleva süsteemi vabadusastmete arv võrdub komponentide arvu ja kahe summaga, millest on lahutatud süsteemi faaside arv.

Näiteks süsteemi «vesi⇄aur» puhul $F=2$ (vedelik, aur), $K=1$ (vesi) ja $V=(1+2)-2=1$. Järelikult on antud süsteemil ainult üks vabadusaste. See tähendab seda, et süsteemi olekut määravatest parameetritest (temperatuur, rõhk) on sõltumatu ainult üks — kas rõhk või temperatuur. Tegelikult ongi nii, et igale antud temperatuurile vastab teatav kindel veeauru rõhu väärtus ja vastupidi — igale veeauru rõhu väärtusele vastab teatav kindel temperatuur.

Vabadusastmete arv määrab süsteemi nn. v a r i a n t s u s e. Kui vabadusastmeid on üks, siis nimetatakse süsteemi monovariantseks; bivariantsel süsteemil $V=2$, trivariantsel süsteemil $V=3$ jne. Mõnikord puuduvad heterogeensel süsteemil üldse vabadusastmed ($V=0$). Sellist süsteemi nimetatakse invariantseks ehk nonvariantseks.

Tabelis 20 on näidatud mitmesuguste süsteemide vabadusastmete arvud sõltuvalt faaside ja komponentide arvudest.

Faaside reeglist ja tabeli 20 andmetest saab teha järgmised järeldused.

1. Mida suurem on antud faaside arvu juures süsteemi komponentide arv, seda rohkem on süsteemil vabadusastmeid.

2. Mida rohkem faase on antud komponentide arvu juures omavahel tasakaalus, seda väiksem on süsteemi vabadusastmete arv.

Faaside reeglit, mille esimesena sõnastas J. W. Gibbs 1876. aastal, kontrollis 1901. aastal igakülgselt väga mitmekesiste süsteemide puhul

Tabel 20

SÜSTEEMI VABADUSASTMETE ARVU OLENEVUS KOMPONENTIDE JA FAASIDE ARVUST VASTAVALT FAASIDE REEGLILE

Süsteem	Komponentide arv K	Faaside arv F	Vabadusastmete arv V	Näiteid
Ühekomponendiline	1	1	2	Jää, vesi või aur
	1	2	1	Vesi⇄aur; jää⇄aur; jää⇄vesi
	1	3	0	Jää⇄vesi⇄aur
Kahekomponendiline	2	1	3	Kahe gaasi segu
	2	2	2	Küllastumata lahus⇄aur
	2	3	1	Küllastunud lahus (sade⇄⇄lahus⇄aur)
	2	4	0	Krüohüdraatsed (eutektilised) süsteemid: sool+vesi (kaks tahket faasi⇄lahus⇄aur)
Komekomponendiline	3	1	4	Kolme gaasi segu
	3	2	3	Alkoholi lahus atsetoonis ja vees (vedel faas⇄aur)
	3	3	2	NaCl küllastunud lahus H_2O ja C_2H_5OH segus tahke faasi (NaCl) manulusel (sade⇄lahus⇄aur)
	3	4	1	Kahe aine küllastunud vesilahus, mille sade sisaldab mõlemaid aineid (kaks tahket faasi sademes⇄lahus⇄aur)

Roozeboom. N. S. Kurnakov ja tema koolkond on faaside reegli baasil rajanud iseseisva teadusharu — füüsikalis-keemilise analüüsi.

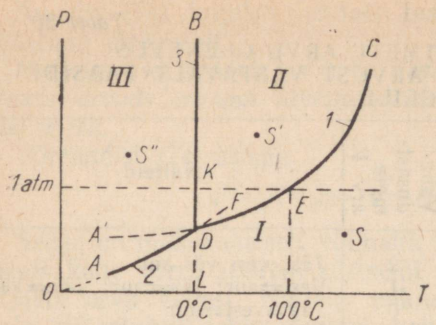
Tänapäeval on faaside reegel heterogeensete süsteemide klassifitseerimise ja uurimise põhialuseks. Ta etendab tähtsat osa süsteemide tasakaaluseisundi kriteeriumina ja aitab lahendada mitmesuguseid tööstuslike protsessidega seotud ülesandeid mitmefaasiliste keemiliste süsteemide puhul.

Faaside reegel on omandanud suure praktilise tähtsuse paljudes keemiaharudes, keemilises tehnoloogias ja eriti metallurgias (maakide redutseerimise protsessid, sulamite teooria jne.), samuti ka halurgias (soolade saamisel).

§ 7. VEE OLEKU DIAGRAMM. Heterogeense süsteemi tasakaalu tingimusi saab kujutada graafiliselt. Selliseid graafikuid nimetatakse o l e k u d i a g r a m m i d e k s ehk f a a s i d e d i a g r a m m i d e k s.

Heterogeensete süsteemide uurimise graafilise meetodiga tutvumiseks vaatleme lihtsaimat ühekomponendilist süsteemi, mis koosneb ainult veest.

Katseandmete alusel joonestatakse p,T-koordinaadistikus kõverad, mis kujutavad tingimusi suletud anumasse paigutatud vee erinevate faaside üheaegseks eksisteerimiseks (vesi asub anumas, millest



Joon. 42. Vee oleku diagramm: **Faasid:** *I* — **aurufaas;** *II* — **vedel faas;** *III* — **tahke faas. Kõverad:** *1* — vee aururõhk; *2* — jää aururõhk; *3* — **vee külmumine.**

on kõrvaldatud õhk; sel juhul avaldab veele rõhku ainult tema enda küllastunud aur).[1] Nii saadakse joonisel 42 kujutatud diagramm. Vaatleme selle diagrammi iga kõverat eraldi.

Kõver *DC* kujutab vee küllastunud auru rõhu olenevust temperatuurist. Ta näitab, et vee aururõhk kasvab temperatuuri tõusmisel kiiresti. Ühtlasi väljendavad kõik kõvera *DC* punktid vedela vee ja tema küllastunud auru vahelise tasakaalu tingimusi. Vesi ja aur on omavahel antud temperatuuril tasakaalus ainult teatava kindla rõhu korral. Näiteks temperatuuril 100 °C on mõlemad faasid tasakaalus üksnes siis, kui rõhk on 760 mm Hg (punkt *E* kõveral *DC*). Igal teistsugusel rõhul (ja antud temperatuuril) üks faasidest kaob. Kui $p > 760$ mm (see vastab kõverast *DC* ülalpool olevale piirkonnale), siis kondenseerub aur veeks. Kui $p < 760$ mm (see vastab kõverast *DC* allpool olevale piirkonnale), siis muutub vesi auruks.

Kui tahaksime muuta küllastunud auru rõhku puhta vee kohal ja säilitada seejuures süsteemi «vesi⇄aur» mõlemat faasi, siis oleks seda võimalik teha ainult ühel viisil — muutes temperatuuri. Süsteemil «vedelik⇄aur» on ainult üks vabadusaste. See selgub ka faaside reeglist: kui $K=1$ ja $F=2$, siis $V=(K+2)-F=(1+2)-2=1$. Kui on teada temperatuur T, siis leitakse p ordinaatteljelt kõvera *DC* vastava punkti kaudu. Kui aga on antud rõhk p, siis leitakse temperatuuri T väärtus analoogilisel viisil abstsisstelgelt.

Kõver *DA* näitab jää küllastunud auru rõhu olenevust temperatuurist.

Seda, et jääl on olemas aururõhk (ehkki üsna väike), on võimalik katseliselt tõestada. Igapäevastest kogemustest näiteks on teada, et pesu kuivab ka talvel külma käes, seega temperatuuril, mille puhul jää sulamine pole mõeldav; talvel võib täheldada lume aurustumist jne.

[1] Selle süsteemi ainukeseks komponendiks on vesi. Kui me uuriksime vee faaside tasakaalu lahtises anumas, siis oleks meil tegemist veel teise komponendi — õhuga. Vesi oleks sel juhul mitte ainult oma auru, vaid ka atmosfääri rõhu all. Süsteem «vesi⇄õhk» on binaarne süsteem, tal on kolm vabadusastet ja tema oleku graafiliseks kujutamiseks läheks vaja ruumilist koordinaatide süsteemi (C,p,T-diagrammi).

Üldse on iga suletud ruumis oleva tahke aine samuti nagu vedelikugi kohal vastava aine aur, mis küllastab ruumi. Selle auru rõhk võib temperatuurist olenevalt laiades piirides muutuda.[1]

Kõver *DA* väljendab seega tingimusi kahefaasilise süsteemi «jää⇄⇄aur» eksisteerimiseks. Nimetatud süsteemil on üks vabadusaste (vabalt saab muuta ainult rõhku või temperatuuri).

Jää aururõhu kõverat *DA* ei saa vaadelda vee aururõhu kõvera *DC* pikendusena. Nende kahe kõvera vahel asetseb murdepunkt *D*, mis vastab vee üleminekule vedelast olekust tahkesse (kõvera *DA* langus on järsem kui kõvera *DC* langus).

Kõvera *DB* suhtes tuleb märkida järgmist. Katsetest on teada, et kui jääle temperatuuril alla 0 °C avaldada küllalt suurt rõhku, siis ta hakkab sulama. See näitab, et vee külmumistemperatuur rõhu suurenemisel (kuni 2000 atmosfäärini) alaneb. Kõveral *DB*, mis näitab jää sulamistemperatuuri olenevust rõhust, esineb seetõttu väike kalle ordinaattelje suunas: mida madalam on jää temperatuur, seda suuremat rõhku tuleb kasutada tema sulatamiseks.[2]

Rõhu mõju jää sulamistemperatuurile on üldiselt väike: rõhu suurenemine 140 atm võrra alandab jää sulamistemperatuuri 1° võrra. Seetõttu on ka kõvera *DB* kalle väike.[3]

Kõver *DB* väljendab tingimusi, mille puhul jää ja vesi on omavahel tasakaalus (erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel). Kui näiteks rõhk on 1 atm, siis eksisteerib nimetatud tasakaal temperatuuril 0 °C (punkt *K* kõveral *DB*). Rõhu muutumisel muutub ka temperatuur, mille puhul on võimalik tasakaal «jää⇄vesi». Kõver *DB* kujutab järelikult samuti ühe vabadusastmega süsteemi (sõltumatuid muutujaid on ainult üks — kas *p* või *T*).

Kõverad *DA*, *DB* ja *DC* jaotavad vee oleku diagrammi kolmeks piirkonnaks, millest igaüks vastab ühefaasilise süsteemi eksisteerimise tingimustele:

I — auru piirkond; kõverad *DA* ja *DC* piiravad rõhkude ja temperatuuride ala, mille ulatuses vesi saab eksisteerida ainult auruna;

II — vedela vee piirkond; kõverad *DB* ja *DC* piiravad rõhkude

---

[1] Tahke aine aururõhk oleneb suurel määral selle aine loomusest. Näiteks joodi aururõhk temperatuuril 16 °C on 0,15 mm Hg ja jää aururõhk temperatuuril —15 °C vastavalt 1,24 mm Hg. Tahked ained, mille aururõhud on küllalt suured, võivad sublimeeruda (s. o. aurustuda üle minemata vedelasse olekusse).

[2] Kõvera *DB* kalle oleneb aine loomusest, samuti vedela ja kristallilise faasi ehitusest. Sellistel ainetel, nagu vesi, malm, vismut, hõbe ja mõned teised, suureneb tahkumisel ruumala (tihedus väheneb). Nende ainete sulamistemperatuurid alanevad rõhu suurenemisel (rõhu suurenemisel sulavad nad kergemini), mistõttu kõver *DB* kaldub vasakule. Enamikul ainetel aga väheneb tahkumisel ruumala (tihedus suureneb). Nende ainete sulamistemperatuurid tõusevad rõhu suurenemisel (rõhu suurenemisel sulavad nad raskemini). Selliste ainete puhul kaldub kõver *DB* paremale.

[3] Diagrammil pole kinni peetud täpsetest mõõtmetest — näitlikkuse huvides on antud skemaatiline joonis.

ja temperatuuride ala, mille ulatuses vesi saab eksisteerida ainult vedelikuna (aurufaas ja tahke faas puuduvad);

III — jää piirkond; kõverad *DA* ja *DB* piiravad rõhkude ja temperatuuride ala, mille ulatuses on võimalik ainult jää eksisteerimine ilma ühegi teise faasita.

Iga punkt ühes nimetatud kolmest piirkonnast vastab ühefaasilisele bivariantsele süsteemile. Tähistame näiteks piirkonna *I* mingi suvalise punkti tähega *S* (vt. joon. 42). Selle punkti mõlemaid koordinaate (*p* ja *T*) saame täiesti vabalt ja teineteisest sõltumatult muuta, ilma et seejuures muutuks f a a s i d e arv. Temperatuuri ja rõhu muutmise piiriks on kõver *DC*. Kui punkt *S* jõuab sellele kõverale, siis ilmub uus faas — vedel vesi. Süsteem muutub ühefaasilisest (aur) kahefaasiliseks (vesi⇄aur), kusjuures vabadusastmete arv väheneb ühe võrra. Bivariantse süsteemi asemel saame monovariantse. Nagu eespool selgus, on selline olukord iseloomulik igale kõveral *DC* asetsevale punktile.

Kui punkt *S* lõikab kõverat *DC* ja läheb üle piirkonda *II*, näiteks asendisse *S'*, siis muutub süsteem uuesti ühefaasiliseks (antud juhul on tegemist vedela faasiga). Et vabadusastmeid on nüüd jälle kaks, siis saame üheaegselt ja teineteisest sõltumatult muuta nii rõhku kui ka temperatuuri, ilma et seejuures muutuks süsteemi loomus ja faaside arv (vedel faas jääb püsima). Kui punkt *S'* jõuab kõverale *DB*, siis muutub süsteem järjekordselt kahefaasiliseks (vesi⇄jää) ja kaotab ühe oma kahest vabadusastmest.

Lõpuks, muutes koordinaate *p* ja *T* selliselt, et saame mingi piirkonnas *III* asetseva punkti *S''*, loome tingimused, mille puhul vesi läheb täielikult üle tahkesse olekusse. Sel juhul on jälle tegemist ühefaasilise süsteemiga, millel on kaks vabadusastet.

Kõverad *DA*, *DB* ja *DC* lõikuvad punktis *D*. Selles punktis puutuvad üksteisega kokku kõik kolm faasi: *I* — aurufaas, *II* — vedel faas ja *III* — tahke faas. Punkti *D* koordinaadid vastavad rõhu ja temperatuuri sellistele väärtustele, mille puhul välisrõhust isoleeritud ruumis on võimalik vee kõigi kolme faasi — veeauru, vedela vee ja jää — pikemaajaline kooseksisteerimine. Seda erandlikku punkti nimetatakse k o l m i k p u n k t i k s. Kolmikpunktis on meil tegemist ühekomponendilise kolmefaasilise süsteemiga, millel vastavalt faaside reeglile pole ühtki vabadusastet (vabadusastmete arv võrdub nulliga):

$$K=1;\ F=3;\ V=(K+2)-F=(1+2)-3=0.$$

Kolmikpunktile vastab seega invariantne süsteem. Selle punkti koordinaadid on rangelt fikseeritud ja mingit valikuvabadust parameetrite osas siin pole. Näiteks vee puhul võivad antud heterogeenses süsteemis kõik kolm faasi pikemat aega eksisteerida ainult siis, kui $p=4{,}579$ mm Hg[1] ja $T=+0{,}0098$ °C.

Igasugune kõrvalekaldumine kolmikpunktile vastavatest tempera-

[1] Punkt *D* kujutab endast vee külmumispunkti mitte atmosfääri rõhul, vaid õhuta ruumis sulava jää aururõhul. Viimati mainitud rõhu väärtuseks on 4,579 mm Hg.

tuuri ja rõhu väärtustest põhjustab otsekohe faaside arvu muutumise. Kui näiteks rõhku muutmata tõsta temperatuuri, siis muutuvad tahke ja vedel faas auruks.[1] Kui aga samal rõhul temperatuuri alandada, siis lähevad vedel faas ja aurufaas üle tahkesse olekusse, jne.

Samasuguseid oleku diagramme, nagu on toodud joonisel 42 vee puhul, võib koostada ka igasuguste teiste keemiliselt individuaalsete ainete jaoks. Kõigis sellistes diagrammides väljendavad pinnaosad, jooned ja punktid faaside tasakaalu tingimusi olenevalt temperatuurist ja rõhust.

Lõpuks märgime, et tavalise jää kõrval, mille eksisteerimise tingimusi peegeldab joonisel 42 toodud oleku diagramm (kuni $p=2000$ atm), esinevad veel teised jää modifikatsioonid, mis on püsivad ainult väga kõrgetel rõhkudel. Kõik need modifikatsioonid, mida tähistatakse rooma numbritega (jää II, jää III jne. kuni jää VI), sulavad erinevatel temperatuuridel (olenevalt rõhust). Kui näiteks rõhk on 20 670 atm, siis sulab jää VI temperatuuril 76,35 °C.

Viimasel ajal on kindlaks tehtud veel jää VII olemasolu. Jää VII eksisteerimist on jälgitud rõhuni 39 000 atm, mille puhul ta sulab temperatuuril +192 °C. Nimetatud jää tihedus on ligikaudu 1,5. Vee üleminekul jääks VII väheneb süsteemi ruumala (tihedus suureneb). Sel juhul ei soodusta rõhu suurendamine jää sulamist, vaid vee külmumist (analoogiliselt enamiku ainetega).

Süsteemi «jää VI⇄jää VII⇄vedel vesi» kolmikpunkti koordinaatideks oleku diagrammil on $T=+82$ °C ja $p=22\,000$ atm.

---

[1] Kui rõhk on väiksem kolmikpunkti rõhust, siis pole ainet võimalik soojendamise teel sulatada: aine muutub sel juhul vahetult auruks (sublimeerub). Seda võib näha ka jooniselt. Tavalisel rõhul ($p=1$ atm) sublimeeruv tahke aine on näiteks kuiv jää ehk süsihappelumi (tahke CO_2).

7. PEATÜKK

LAHUSED JA SEGUD

§ 1. GAASISEGUD. Kui gaasid omavahel keemilisi ühendeid ei moodusta, siis segunevad nad igasuguses ruumalalises vahekorras, kusjuures tekivad homogeensed süsteemid. Gaasisegu füüsikalisi omadusi (tihedust, erisoojust jne.) on võimalik arvutada üksikute koostisosade vastavate omaduste põhjal. Järelikult on gaasisegude füüsikalised omadused aditiivsed. Üheks selliseks omaduseks on gaasisegu rõhk, mis võrdub segu moodustavate üksikute gaaside partsiaalrõhkude summaga. Kui segu üldrõhk on P ja partsiaalrõhud p_1, p_2, p_3 jne., siis võime vastavalt Daltoni seadusele kirjutada

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots$$

Gaasisegu allub gaaside seadustele võrdsel määral üksikute gaasidega.

§ 2. GAASIDE LAHUSED VEDELIKES. Kui gaas viiakse kokkupuutesse vedelikuga, siis hakkab ta selles lahustuma (absorbeeruma). Suletud anumas saabub seejuures teatava aja möödumisel vedela ja gaasilise faasi dünaamiline tasakaal: ajaühikus absorbeerub vedelikus niisama palju gaasi, kuipalju seda eraldub vedelikust sama ajavahemiku vältel.

Gaasi võimet lahustuda vedelikus iseloomustab absorptsioonitegur, mis näitab lahusti ruumalaühikus lahustuva (absorbeeruva) gaasi ruumala temperatuuril 0 °C ja lahustuva gaasi partsiaalrõhul 760 mm Hg. Hapniku absorptsioonitegur vee suhtes näiteks on $4{,}89 \cdot 10^{-2}$. See tähendab seda, et 1 liiter vett on nimetatud tingimustes suuteline lahustama $4{,}89 \cdot 10^{-2}$ l = 48,9 ml hapnikku.

Mitmesuguste gaaside lahustuvus vees kõigub laiades piirides.

Antud gaasi lahustuvus sõltub rõhust ja temperatuurist.

Gaaside lahustuvuse olenevust rõhust käsitlevad Henry'-Daltoni seadused.

1. Vedeliku teatavas ruumalas lahustuva gaasi mass on võrdeline gaasi poolt vedelikule avaldatava rõhuga.

2. Vedeliku teatavas ruumalas lahustuva gaasi ruumala ei olene rõhust.

Näiteks 100 g vees lahustub temperatuuril 20 °C ja rõhul 760 mm Hg 0,169 g süsinikdioksiidi. Rõhu kahekordistumisel kahekordistub ka lahustuva gaasi mass, moodustades sel juhul 0,338 g, tema ruumala aga ei muutu. Selle põhjuseks on asjaolu, et ruumalaühikus sisalduva gaasi mass suureneb võrdeliselt rõhuga. Seetõttu ongi 0,338 g süsinikdioksiidil kahekordistunud rõhul samasugune ruumala nagu 0,169 g gaasil esialgsel rõhul.

3. Gaasisegu iga koostisosa lahustub vedelikus võrdeliselt oma partsiaalrõhu ja lahustuvusega.

Lahustuva gaasi kontsentratsioon gaasilises faasis c_1 oleneb selle gaasi partsiaalrõhust. Kui aga võrrelda c_1 väärtust sama gaasi tasakaalukontsentratsiooniga vedelas faasis c_2, siis selgub, et suhe $\frac{c_1}{c_2}$ moodustab antud gaasi ja antud vedeliku puhul kindla suuruse, mis ei olene gaasi partsiaalrõhust gaasilises faasis:

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const.} \qquad (77)$$

Seega *antud gaasi kontsentratsioonide suhe gaasilises faasis ja vedelikus on antud temperatuuril püsiv suurus.*

Eespool toodud suhted kehtivad mitte eriti kõrgete rõhkude puhul ja siis, kui gaas ja lahusti omavahel ei reageeri.

Temperatuuri tõusmisel gaaside lahustuvus väheneb (tahkete ainete puhul võib harilikult täheldada vastupidist nähtust). See seaduspärasus kehtib kõikide gaaside suhtes.

Gaasi lahustuvus oleneb ka lahusti loomusest. Näiteks temperatuuril 0 °C ja rõhul 760 mm Hg lahustub 100 g lahustis järgmine kogus ammoniaaki: vees 89,5 g, etanoolis 25 g ja metanoolis 42 g. Olulist osa etendab siin lahustuva aine ja lahusti osakeste vastastikune toime. Ammoniaagi suur lahustuvus vees on seletatav sellega, et NH_3 molekulid hüdratiseeruvad hästi. Gaaside lahustuvus lahustes on teistsugune kui puhtas lahustis. Näiteks naatriumkloriidi lisamine veele vähendab kloori lahustuvust.

§ 3. VEDELAD SEGUD. Vedelad segud erinevad olulisel määral gaasisegudest. Nii näiteks pole vedelate segude omadused rangelt aditiivsed. Ainult üksikutel juhtudel on võimalik segu komponentide omadustest lähtudes arvutada vedela segu mõningaid omadusi, näiteks tihedust, erisoojust, murdumisnäitajat jt. Paljude omaduste puhul aga on selliste arvutuste tulemused ebatäpsed ja kasutuskõlbmatud, sest nad erinevad tugevasti katselisel teel saadavatest andmetest. Teiseks oluliseks erinevuseks vedelate segude ja gaasisegude vahel on asjaolu, et vedelikud on üksteise suhtes väga erineva segunemisvõimega (vastastikuse lahustuvusega), alates täielikust lahustumatusest

(vesi ja elavhõbe) ning lõpetades segunemisega igas vahekorras (vesi ja etanool).

Tavaliselt on tegemist vedelike piiratud lahustuvusega. Kui näiteks segame vett pentanooliga (amüülalkoholiga) ja laseme segul seista, siis moodustub kaks kihti, milleks on vee küllastunud lahus pentanoolis (ülemine kiht) ja pentanooli küllastunud lahus vees (alumine kiht).

Piiratud lahustuvusega vedelike vastastikune lahustuvus [o]leneb temperatuurist, kusjuures temperatuuri muutumisel võib piiratud lahustuvus üle minna piiramatuks lahustuvuseks ja vastupidi. Tabelis 21 on näitena toodud andmed aniliini veega segunemisel tekkivate kihtide koostise kohta sõltuvalt temperatuurist.

Tabel 21

ANILIINI LAHUSTUVUS VEES

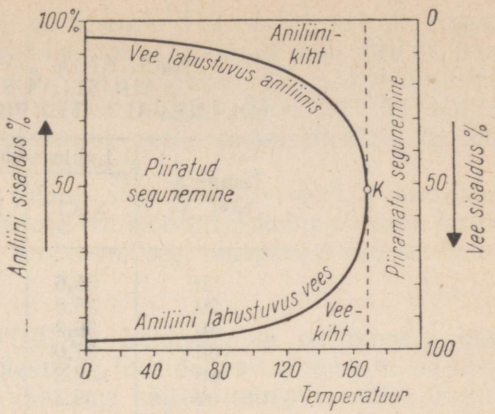
Temperatuur °C	Sisaldus g 100 g segus	
	vett aniliinikihis	aniliini veekihis
20	5,0	3,3
40	6,0	3,8
60	7,8	4,8
80	8,6	5,7
100	11,0	7,2
120	14,9	9,1
140	20,3	14,3
160	28,8	24,9
168	51,4	48,6

Tabel 22

Temperatuur °C	Aniliini sisaldus g 100 g segus	
	veekihis	aniliinikihis
20	3,3	95,0
40	3,8	94,0
60	4,8	92,8
80	5,7	91,4
100	7,2	89,0
120	9,1	85,1
140	14,3	79,7
160	24,9	71,2
168	48,6	48,6

Seega temperatuuri tõusmisel küllastub aniliinikiht (vee lahus aniliinis) järk-järgult veega ja veekiht (aniliini lahus vees) aniliiniga. Temperatuuril 168 °C muutub mõlema kihi koostis ühesuguseks (51,4 % vett ja 48,6 % aniliini).

Lähtudes tabelist 21, toome välja aniliini protsentuaalse sisalduse



Joon. 43. Aniliini ja vee vastastikune lahustuvus.

mõlemas kihis (tabel 22) ja kujutame saadud andmeid graafiliselt. Selleks kanname abtsisteljele temperatuuri ja ordinaatteljele aniliini protsentuaalse sisalduse segus. Saame joonisel 43 kujutatud kõvera. Punktile *K* vastab temperatuur, mille puhul mõlema kihi koostis muutub ühetaoliseks ja kihte eraldav menisk kaob. Seda temperatuuri nimetatakse kriitiliseks segunemistemperatuuriks (kriitiliseks lahustumistemperatuuriks). Nimetatud temperatuurist (168 °C) allpool on aniliini ja vee vastastikune lahustuvus piiratud, ülalpool aga piiramatu.

Analoogilist nähtust võib tähele panna ka fenooli ja vee puhul. Nende ainete kriitiliseks segunemistemperatuuriks on 66 °C. Segu koosneb sellel temperatuuril 30,8% fenoolist ja 69,2% veest. Täpselt samuti on süsinikdisulfiidi ja metanooli vastastikune lahustuvus allpool temperatuuri 40,5 °C (kriitilist temperatuuri) piiratud, ülalpool nimetatud temperatuuri aga piiramatu. Segu koostiseks kriitilisel temperatuuril on 19,5% CS_2 ja 80,5 % CH_3OH.

Kriitilised lahustumistemperatuurid võimaldavad mõnel juhul teostada praktiliselt tähtsaid analüütilisi määramisi. Nii näiteks saab sellel viisil vahet teha margariini ja koorevõi vahel, sest viimaste kriitilised lahustumistemperatuurid erinevad teineteisest tunduvalt.

§ 4. TAHKETE AINETE LAHUSED VEDELIKES. Lahustite lahustamisvõime on enamasti piiratud. See tähendab seda, et antud hulk lahustit on suuteline lahustama tahket ainet ainult teatavas piiratud koguses. Tahke aine lahustuvuseks nimetatakse aine hulka grammides, mis küllastab 100 g lahustit. Antud temperatuuril sõltub tahke aine lahustuvus nii selle aine enese kui ka lahusti loomusest. Näiteks vees lahustub suur hulk suhkrut, alkoholis aga suhkur praktiliselt ei lahustu. Naftaleen seevastu ei lahustu vees, küll aga lahustub alkoholis. Peale selle oleneb antud tahke aine lahustuvus temperatuurist: enamiku tahkete ainete lahustuvus suureneb temperatuuri tõusmisel. Esineb aga ka erandeid. Tabelis 23 on toodud näiteid nii ühtede kui ka teiste ainete kohta.

Tabel 23

NaCl, KNO_3 JA $CaCrO_4$
LAHUSTUVUS VEES
OLENEVALT TEMPERATUURIST

Temperatuur °C	Lahustuvus g 100 g vees		
	NaCl	KNO_3	$CaCrO_4$
0	35,6	13,5	1,54
20	35,8	31,5	1,33
40	36,3	62,0	1,16
60	37,0	107,0	1,00
80	38,2	169,0	0,84
100	39,3	247,0	0,71

§ 5. MOLEKULAARSED JÕUD JA LAHUSTUVUS. Ainete lahustumisel eraldub või neeldub peaaegu alati soojust. On kujunenud arvamus, mille kohaselt lahustumise protsess pole lihtsalt lahustuva aine molekulide jaotumine lahustis, vaid kujutab endast omapärast füüsikalis-keemilist toimet lahustuva aine ja lahusti molekulide vahel. Tuntakse kahte põhilist lahuste teooriat — füüsikalist ja keemilist teooriat.

L a h u s t e f ü ü s i k a l i n e t e o o r i a. Nimetatud teooria kvantitatiivse külje töötasid mööda nud sajandi teisel poolel välja van't Hoff ja Arrhenius. Selle teooria kohaselt käsitletakse lahustit teatava indiferentse keskkonnana, mille kogu ruumalas jaotuvad ühtlaselt lahustuva aine molekulid. Seejuures eeldatakse, et igasugune vastastikune toime nii lahustuva aine enda osakeste kui ka viimaste ja lahusti molekulide vahel puudub.

L a h u s t e k e e m i l i n e t e o o r i a. Selle teooria, mida täpsemalt nimetatakse solvatatsiooniteooriaks (hüdratatsiooniteooriaks), töötas laialdaste uurimistööde tulemusel välja Mendelejev (1887).

Solvatatsiooniteooria kohaselt moodustavad lahustuva aine ja lahusti molekulid lahustumise protsessis ebapüsivaid keemilisi ühendeid. Neid ühendeid nimetatakse üldjuhul s o l v a a t i d e k s (ladina k. *solvere* — lahustama), vesilahuste korral aga h ü d r a a t i d e k s (kreeka k. *hüdor* — vesi). Nii õnnestus Mendelejevil kindlaks teha, et väävelhappe lahused sisaldavad hüdraate $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ jt. Vastavates lahustes on avastatud ka selliseid molekulaarseid komplekse nagu $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 6H_2O$ jt. Analoogilised ühendid (solvaadid) võivad tekkida mittevesilahustes.

Mendelejevi solvatatsiooniteooria on etendanud tähtsat osa lahuste (eriti vesilahuste) sisestruktuuri mõistmisel. Nimetatud teooria on aluseks kaasaegsele lahuste teooriale, mis toetub puhaste (ühekomponendiliste) vedelike ehituse teooriale ja molekulidevaheliste jõudude teooriale, kujutades endast sisuliselt mõlema teooria sünteesi. Nii näiteks on soolade vesilahuste puhul kindlaks tehtud, et lahjendatud

lahuste struktuur oleneb vee struktuurist,[1] kontsentreeritud lahuste struktuur aga sõltub tunduval määral lahustunud aine struktuurist. Vahepealsete kontsentratsioonide puhul esinevad mõlemad struktuurid koos. Kontsentratsiooni muutumisel muutub järelikult ka lahuse sisestruktuur. Olukord komplitseerub veelgi seoses tiheduse ja kontsentratsiooni fluktuatsiooni nähtustega.

Üldiselt tuleb öelda, et lahuse struktuur on märksa keerukam lahuse üksikute (tahkete, vedelate või gaasiliste) komponentide struktuurist. Seetõttu pole lahuste probleemi isegi tänapäeval veel suudetud täielikult lahendada.

§ 6. LAHUSTUMISPROTSESS. Lahustumine on erineva keemilise loomusega osakeste (molekulide, ioonide) vastastikuse toime kõige eredamaid avaldumisvorme. Vaatleme näiteks mingi ioonilise ühendi (NaCl) lahustumist tüüpilises polaarses vedelikus — vees. Ioonide Na^+ ja Cl^- vahel eksisteerib iooniline side, vee molekulide vahel mõjuvad van der Waalsi jõud ning vesinikside, naatrium- ja kloriidioonide ning polaarsete vee molekulide vahel aga moodustub ioonilis-dipoolne side. Kõik need sidemed on just nagu omavahelises konkurentsis.

Ioonilisi kristalle iseloomustab intensiivse väliselektrivälja olemasolu. Nii on näiteks arvutatud, et elektrivälja tugevus 1 Å kaugusel NaCl ioonivõre pinnast on ligikaudu $1{,}3 \cdot 10^9$ V/cm. Selline elektriväli on suuteline energiliselt ligi tõmbama polaarseid vee molekule (ioonilis-dipoolne toime), samuti esile kutsuma pehmete mittepolaarsete molekulide polarisatsiooni.

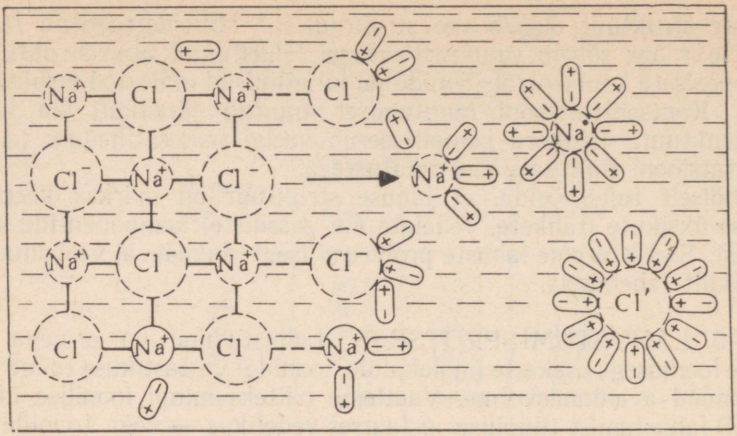
Kaugustel üle 10 Å ioonidevahelist elektrostaatilist toimet ja ioonilis-dipoolset toimet praktiliselt enam ei esine.

NaCl kristalli pinnal asetsevad ioonid Na^+ ja Cl^- reageerivad vee dipoolidega selliselt, et viimased pöörduvad oma negatiivse poolusega ioonide Na^+ suunas, positiivse poolusega aga ioonide Cl^- suunas (joon. 44). Ioonilis-dipoolse sideme arvel toimub *ioonide hüdratiseerumine*. Ioonilis-dipoolne side osutub tugevamaks ioonidevahelisest sidemest Na+—Cl. Selle tulemusel nõrgeneb side kristalli pinnal asetsevate ioonide vahel. Naatrium- ja kloriidioonid eenalduvad kristallist, hüdratiseeruvad täielikult ja difundeeruvad lahustisse. Selleks aitab kaasa lahusti molekulide soojusliikumine. Lõpptulemuseks on NaCl kristalli lagunemine üksikuteks hüdratiseerunud ioonideks, mis veega moodustavad homogeense süsteemi — tõelise lahuse.

Lahustumisprotsessi, mis oma olemuselt on küllaltki keerukas, võib üldiselt vaadelda kahest küljest: lahustumise kineetika ja lahustumise soojusefekti seisukohast.

Lahustumise kineetikat käsitledes tuleb erilist tähelepanu pöörata olulisele osale, mida lahustumisprotsessi mehhanismis etendab entroopiline tegur, mis avaldub osakeste püüdes ühtlaselt jaotuda kogu süsteemi ruumala ulatuses. See toimub difusiooni teel tänu molekulaarkineetilisele liikumisele (seoses termodünaamika teise seadusega

[1] Lahjendatud lahustes seovad lahustunud aine molekulid või ioonid tegelikult väga väikest osa lahustist. Kogu ülejäänud lahusti on seotud entroopiliselt.



Joon. 44. NaCl kristalli lahustumine vees (heteropolaarse kristalli lagunemine hüdratiseerunud ioonideks).

juba mainisime, et lahustumisel ja difusiooniprotsessis süsteemi entroopia kasvab).

Tahkete ainete sublimeerumisel, s. t. lahustumisel õhus (või mõnes teises gaasis või vaakuumis), on entroopiline tegur ainumäärav. Lahustumisel mingis vedelikus lisandub entroopilisele tegurile solvatatsiooni mõju. Kui aga soojusefekt on negatiivne (s. t. kui lahustumisprotsess on endotermiline), siis etendab ka siin peamist osa entroopiline tegur.

Lahustumise soojusefekt koosneb põhiliselt kahest osast:

a) hüdratatsiooni (solvatatsiooni) energiast q,

b) kristallivõreenergiast c.

Et hüdratatsioon (solvatatsioon) on eksotermiline protsess, millega kaasneb soojuse eraldumine, siis on q väärtus alati positiivne. Kristallivõreenergia väärtus c on antud juhul alati negatiivne, sest kristalli lahustumisel toimub aine lagunemine üksikuteks molekulideks või ioonideks analoogiliselt kristalli aurustumisega (sublimeerumisega), mis on endotermiline protsess.

Lahustumise summaarset soojusefekti (võimaldab seega arvutada valem

$$Q = q + (-c). \qquad (78)$$

Kui $q > c$, siis $Q > 0$: lahustumise summaarne soojusefekt on positiivne. Lahustumisel eralduv soojus tõstab lahuse temperatuuri. Näiteks väävelhappe lahustumisel on c väärtus väga väike, q väärtus aga suur. Seetõttu toimub kontsentreeritud väävelhappe segunemisel veega intensiivne soojuse eraldumine.

Kristalliliste ainete (näiteks NaCl) lahustumisel vees on sageli $q < c$ ja $Q < 0$. Kristallivõre lõhkumiseks kuluv energia ületab siin hüdratatsioonienergiat. Nagu juba märgitud, toimub lahustumine sel juhul entroopilise teguri arvel, kusjuures lahuse temperatuur alaneb.

Eriti iseloomulik on lahustumise negatiivne soojusefekt sellistele kristallilistele ainetele, mis on juba kristallivõres endas täielikult hüdratiseerunud. Selliste ainete hulka kuuluvad näiteks $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ jt.

Gaaside lahustumise puhul tuleb arvestada soojushulka *s*, mis kulub gaasi kokkusurumiseks lahuse ruumalani. Vees mittedissotsieeruvate gaaside lahustumise soojusefekti võimaldab arvutada valem

$$Q = q + s. \tag{79}$$

Selliste gaaside nagu HCl, H_2S jt. lahustumisel vees toimub nende ainete polaarsete molekulide dissotsieerumine ioonideks (näiteks $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl'$).

Vees dissotsieeruvate gaaside lahustumise soojusefekti väljendab valem

$$Q = q + (-d) + s, \tag{80}$$

kus suurus *d* kujutab tööd, mis kulub gaasi molekulide dissotsieerimiseks. Et tegemist on energiakuluga, siis on valemis (80) *d* võetud miinusmärgiga.

Mõnede ainete lahustumissoojused on toodud tabelis 16.

Mittepolaarsed vedelikud tavaliselt polaarsetes vedelikes ei lahustu, sest kohesioonijõud polaarsete molekulide vahel osutuvad tugevamateks adhesioonijõududest polaarsete ja mittepolaarsete molekulide vahel, mille tõttu mittepolaarne aine ei hüdratiseeru. Selline on olukord näiteks benseeni ja vee puhul.

Eespool toodust selgub hüdratatsiooni suur tähtsus vesilahuste puhul. Hüdratatsioon on vajalik tingimus antud aine lahustumiseks vees. Lahustuva aine ja lahusti vaheliste adhesioonijõudude suurusest oleneb aine lahustuvus ja dissotsieerumine ioonideks. Sellest sõltuvad ka lahuse omadused (viskoossus, soojusjuhtivus, tihedus jne.).

Mõningatel juhtudel võivad ioonide hüdratiseerumisel tekkida küllaltki püsivad kompleksid. Näiteks kroomi puhul on tuntud kompleks $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Analoogiliste moodustiste hulka kuulub ka eespool juba mainitud oksooniumioon H_3O^+.

Lõpuks peatume veel kahel lahuste teooria seisukohast olulisel nähtusel.

1. Kontraktsiooni nähtus. Paljude ainete lahustumisel vees esineb süsteemi kokkutõmbumine (kontraktsioon): tekkiva lahuse ruumala on veidi väiksem lahustuva aine ja lahusti ruumalade summast. Näiteks 500 ml etanooli ja 500 ml vee segamisel saadakse lahus, mille ruumala ei ole 1000 ml, vaid 940 ml. Selline kokkutõmbumine on tingitud lahustuva aine ja lahusti molekulide ruumilise paigutuse tihenemisest. Teatavat osa etendab ka hüdraatsete vee molekulide paigutuse tihenemine lahustuva aine molekulide juures.

2. Lahustuva aine molekulide assotsiatsiooni nähtus. Polaarsetest molekulidest koosnevate ainete lahustumisel mittepolaarses keskkonnas võivad lahustuva aine osakesed assotsiee-

ruda. Kui näiteks sellised ained nagu C_6H_5COOH (benseenkarboksüülhape), CH_3OH (metanool), C_2H_5OH (etanool) jt. lahustuvad benseenis (mittepolaarses vedelikus), siis toimub suuremal või väiksemal määral nende molekulide assotsieerumine, kusjuures tekivad kahest või rohkemast molekulist koosnevad moodustised.

§ 7. TAHKETE AINETE KRISTALLISEERUMINE LAHUSTEST. Lahustunud kristallaineid on võimalik uuesti eraldada tahkel kujul.

a) Kui lahus on küllastunud kuumalt, siis piisab tahke faasi eraldamiseks sageli lahuse lihtsast jahutamisest. Sellisel viisil on võimalik lahustest kristalliseerida niisuguseid soolasid nagu KNO_3, $AgNO_3$, NaCl jt.

On aga olemas aineid, mis kalduvad moodustama *üleküllastunud lahuseid*. Kui näiteks valmistada naatriumetanaadi CH_3COONa kuum küllastunud vesilahus ja seda jahutada, siis ei toimu lahustunud soola kristalliseerumist omaette tahke faasina ja lahus jääb püsima ühefaasilise vedela süsteemina. Sellistel juhtudel visatakse soola üleküllastunud lahusesse väga väike sama aine kristallike, mis kutsub tavaliselt kiiresti esile lahustunud soola kristallisatsiooni. Naatriumetanaadi kõrval moodustavad üleküllastunud lahuseid ka naatriumsulfaat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, naatriumtiosulfaat $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, suhkur $C_{12}H_{22}O_{11}$ ja mitmed teised ained.

b) Kui lahus on küllastunud toatemperatuuril, siis saab lahustunud ainet kristalliseerida lahusti järkjärgulise aurustamise teel.

Tahke kristallilise faasi eraldamiseks kasutatakse ka teisi meetodeid. Kui näiteks NaCl küllastunud lahusele lisatakse kanget soolhapet HCl, siis eralduvad lahusest naatriumkloriidi kristallid. Kristallisatsiooni saab esile kutsuda ka lahusti asendamisega. Kui näiteks suhkru küllastunud lahusele lisatakse alkoholi, siis algab suhkru sadestumine lahusest.

Lahusest eralduvad kristallid on tasakaalus emalahusega:

$$\left[\begin{array}{c}\text{tahket faasi moodustav aine} \\ \text{(kristallid)}\end{array}\right] \rightleftarrows \left[\begin{array}{c}\text{sama aine lahuses (vedel} \\ \text{faas)}\end{array}\right]$$

Sellises antud temperatuuril küllastunud tasakaalulises lahuses võrdub tahke kristallilise faasi lahustumise kiirus tahke faasi tekkimise (s. o. kristalliseerumise) kiirusega.

Paljud ained moodustavad kristalle, mis sisaldavad teataval hulgal lahustit. Kui lahustiks on vesi, siis nimetatakse niisuguseid kristallilisi moodustisi kristallhüdraatideks. Kristallhüdraadid on näiteks $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (tavaline maarjas) ja $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (kristallsooda).

Mõningaid näiteid ainete kohta, mis kristalliseeruvad ilma kristallisatsiooniveeta: $AgNO_3$, $BaSO_4$, $HgCl_2$, $KMnO_4$, KNO_3, K_2SO_4, enamik ammooniumi soolasid [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ jt.], $PbSO_4$, $ZnCO_3$.

Mitmesuguste ainete vesilahustest eralduvate kristallide koostis oleneb temperatuurist, millel toimub tahke faasi moodustumine. Nii näiteks eralduvad naatriumkloriidi küllalt kontsentreeritud lahustest temperatuuridel alla —5 °C kristallid valemiga $NaCl \cdot 2H_2O$, temperatuuridel üle +5 °C aga kristallid valemiga NaCl. Temperatuurivahemikus —5...+5 °C tekib mõlemat liiki kristallide segu. Toatemperatuuril on püsivad veevabad NaCl kristallid.

Lahustunud ainete kristalliseerumisel küllastunud lahustest võib esineda kaks tüüpilist juhtumit:

a) uute kristallisatsioonitsentrite moodustumise kiirus on suurem kristallide kasvamise kiirusest; sel juhul tekivad väikesed kristallid;

b) kristallide kasvamine toimub kristallisatsioonitsentrite moodustumisest kiiremini; sel juhul tekivad suured kristallid.

Nimetatud seaduspärasused kehtivad ka sulatiste kristalliseerumisel, samuti metallide elektrolüütilisel sadestumisel nende lahustest.

Kristallhüdraatide struktuuri uurimine on näidanud, et vee molekulide ja kristalliosakeste vaheline side võib nendes olla erinev:

a) side soola elektriliselt laetud ioonidega moodustub nende ioonide ja polaarsete vee molekulide vahelise toime tulemusel (ioonilis-dipoolne toime);

b) paljude kristallhüdraatide anioonidega on vee molekulid seotud vesiniksideme abil;

c) vee molekulid võivad paikneda kristallivõres soola ioonide vahel, püsides seal tänu polarisatsioonijõudude toimele.

Lahjendatud lahuse, näiteks naatriumkloriidi lahjendatud vesilahuse jahutamisel küllalt madala temperatuurini eralduvad algul puhta lahusti (vee) kristallid, kusjuures lahuse kontsentratsioon pidevalt suureneb. See protsess kestab seni, kuni NaCl kontsentratsioon omandab väärtuse 22,42%. Nimetatud kontsentratsioon kujuneb temperatuuril —21,2 °C. Lahuse edasisel jahutamisel kristalliseeruvad (tahkuvad) üheaegselt mõlemad komponendid, moodustades jää ja soola peente kristallikeste tiheda segu. Sellel segul on täiesti kindel kvantitatiivne koostis ning talle vastab kõige madalam sulamis- ja tahkumistemperatuur, mis on võimalik antud soola erineva kontsentratsiooniga vesilahuste puhul.

Kui alglahus sisaldab üle 22,42% NaCl, siis eralduvad tema jahutamisel algul NaCl kristallikesed, kusjuures lahuse kontsentratsioon pidevalt väheneb, lähenedes süsteemile, mis sisaldab 22,42% NaCl ja 77,58% vett. Selline kontsentratsioon kujuneb jälle temperatuuril —21,2 °C. Allpool nimetatud temperatuuri tahkub kogu segu ka sel juhul tervikuna.

22,42% naatriumkloriidi ja 77,58% vett sisaldava lahuse tahkumisel tekkivat süsteemi nimetatakse *eutektikumiks* ja selle segu tekkimise temperatuuri *eutektiliseks punktiks*. Eutektiline punkt kujutab endast ühtlasi eutektikumi sulamistemperatuuri. Eutektilises punktis on omavahel tasakaalus kaks tahket faasi ja üks vedel faas:

$$[NaCl \cdot 2H_2O + jää](t) \rightleftarrows [NaCl,\ H_2O](v).$$

eutektikum (kaks tahket faasi) — lahus (üks vedel faas)

Seega võib öelda, et

a) eutektikumi moodustavad kaks tahket faasi — $NaCl \cdot 2H_2O$ kristallid ja H_2O kristallid;

b) eutektikumiga tasakaalus olev lahus koosneb kahest komponendist (NaCl ja H_2O), moodustades homogeense (ühefaasilise) vedela süsteemi;

c) eutektikumi ja sellega tasakaalus oleva lahuse protsentuaalsed koostised on ühesugused.

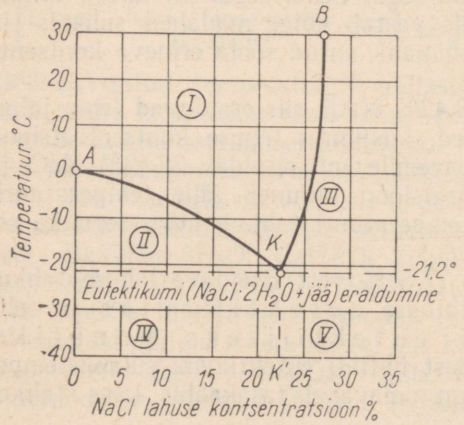
Eespool toodut kujutab graafiliselt joonis 45. Kõveral *AK* asetsevad temperatuurid, mille puhul algab tahke lahusti (jääkristallide) eraldumine. Ühtlasi kujutab kõver *AK* ka järelejääva lahuse tasakaalukontsentratsioone. Kõver *KB* vastab soola kristallisatsiooni alguse temperatuuridele ja näitab ühtlasi ka vastavate lahuste tasakaalukontsentratsioone.

Niisiis väljendab kõver *AK* tasakaaluseisundit «puhta jää kristallid⇄lahus» erinevatel temperatuuridel (naatriumkloriidi lahjendatud lahuste puhul), kõver *KB* aga tasakaaluseisundit «soola kristallid⇄⇄lahus» (naatriumkloriidi kontsentreeritud lahuste puhul).

Punktile *K* vastavad süsteemi «eutektikum⇄lahus» tasakaalutingimused: lahuse 22,42%-line kontsentratsioon ja $t = -21{,}2$ °C.

Piirkond *I* (joon. 45) vastab ühefaasilisele süsteemile (homogeensele lahusele, milles tahke faas puudub), piirkond *II* lahuse ja jääkristallide tasakaalusegudele, piirkond *III* lahuse ja soolakristallide tasakaalusegudele. Piirkonnas *IV* asetsevad jää kristallid ja eutektikum, piirkonnas *V* soola kristallid ja eutektikum.

Eespool tooduga analoogiliselt kulgevad mitmesuguste teiste ainete lahuste tahkumise (külmumise) protsessid. Kui sool moodustab kristall-



Joon. 45. Süsteemi NaCl—H_2O tahkumisdiagramm.

hüdraate, siis on lahuse tahkumisdiagramm keerukama kujuga. Kui lahustiks on vesi, siis nimetatakse eutektilist segu sageli ka krüohüdraatseks seguks, eutektilist punkti aga krüohüdraatseks punktiks (kreeka k. *krüos* — külm, *hüdor* — vesi). Tabelis 24 on antud mõnede soolade lahuste krüohüdraatsed punktid.

Tabel 24

KRÜOHÜDRAATSED PUNKTID

Sool	t °C	Soola sisaldus %
NaCl	—21,2	22,42
KCl	—11,1	19,8
NH_4Cl	—16	19,4
NaBr	—24	41,3
KBr	—13	32,1
Na_2SO_4	— 1,2	3,85

§ 8. TAHKED LAHUSED. SULAMID. Analoogiliselt vedelikega võivad lahustiteks olla ka tahked ained. Vastavaid süsteeme nimetatakse tahketeks lahusteks. Tahkete lahuste hulka kuuluvad paljud metallide sulamid.

Metallid moodustavad omavahel tahkeid lahuseid sel juhul, kui nende aatomid on suutelised üksteist kristallivõres asendama, rikkumata selle struktuuri. Tekivad segakristallid, mis sisaldavad mõlema metalli aatomeid. Selliseid sulameid moodustavad näiteks kuld ja hõbe, nikkel ja vask.

Sulamite ehitus võib olla ka teistsugune. Paljud sulamid osutuvad lähtemetallide mikroskoopiliste kristallide segudeks. Selliseid sulameid moodustavad näiteks plii ja tina. Mõnede metallide kokkusulatamisel tekivad teatava kindla koostisega keemilised ühendid, mis lahustuvad liiana võetud metallis. Intermetallilisi ühendeid (metallidevahelisi keemilisi ühendeid) moodustavad näiteks vask ja tina, naatrium ja kaadmium, naatrium ja plii, kuld ja tsink ning paljud teised metallipaarid.

Seega võib eristada kolme lihtsaimat binaarsete metallisulamite tüüpi:

1) tahked lahused (moodustavad segakristalle);
2) komponentide kristallide segud;
3) komponentide intermetalliliste ühendite tahked lahused liiana võetud metallis.

Mõned metallid, näiteks plaatina ja pallaadium, on suutelised neelama tunduval hulgal vesinikku. Sellist nähtust nimetatakse oklusiooniks (ladina k. *occludo* — sulen, lukustan). Peenestatud pallaadium näiteks suudab oklueerida kuni 940-kordse ruumala vesinikku. Seejuures tekkivat produkti vaadeldakse pallaadiumi ja

pallaadiumhüdriidi Pd_2H sulamina. Raud okludeerib süsinikoksiidi. Enamikul juhtudel on oklusioon seotud okludeeritava gaasi ja okludeeriva metalli vahelise ühendi tekkimisega. Vesiniku puhul tekivad hüdriidid, Fe ja CO moodustavad kompleksühendeid, mida nimetatakse karbonüülideks [näiteks $Fe(CO)_5$ — raudpentakarbonüül], jne.

8. PEATÜKK

MITTEELEKTROLÜÜTIDE LAHJENDATUD LAHUSTE TEOORIA

Mitteelektrolüütide küllalt lahjendatud lahustes on lahustunud aine molekulide vastastikune mõju, samuti nimetatud molekulide toime lahusti molekulidesse peaaegu märkamatu (analoogiliselt ideaalsete gaasidega). On teada, et selliste lahuste mõningad omadused ei olene lahustunud mitteelektrolüüdi loomusest, vaid ainult lahuse molekulaarsest kontsentratsioonist, s. o. lahustunud aine molekulide arvust lahuse ruumalaühikus. Et aga kõigi ainete gramm-molekulid sisaldavad võrdset arvu molekule ($N_A = 6 \cdot 10^{23}$), siis on molaarne kontsentratsioon mitte ainult kaaluline, vaid ühtlasi ka molekulaarne kontsentratsioon. Nii näiteks ületab antud mitteelektrolüüdi molaarse lahuse molekulaarne kontsentratsioon 10 korda mistahes teise mitteelektrolüüdi detsimolaarse lahuse molekulaarse kontsentratsiooni.

Allpool käsitleme mitteelektrolüütide lahjendatud lahuste selliseid omadusi, mis olenevad nende molekulaarsest (ja vastavalt ka molaarsest) kontsentratsioonist.

§ 1. DIFUSIOON JA OSMOOS. Valame kõrgesse silindrisse algul mingit kontsentreeritud lahust, näiteks suhkru lahust, ja seejärel ettevaatlikult (et kihid ei seguneks) puhast vett. Kui jätame saadud süsteemi seisma, siis tungivad kaootiliselt liikuvad suhkru molekulid puhta vee kihti, vee molekulid aga suhkru lahuse kihti, viimast lahjendades. Protsess kestab seni, kuni suhkru kontsentratsioon on kogu süsteemi ruumalas täielikult ühtlustunud. Sellist ühe aine osakeste tungimist teise ainesse nimetatakse *difusiooniks*.

Difusiooni nähtus etendab tähtsat osa suhkrutööstuses. Varem eraldati suhkur peetidest mahla väljapressimise teel. Sellega läks kaduma suur hulk suhkrut. Tänapäeval kasutatakse suhkru eraldamiseks peedilõikudest difusioonil

põhinevat meetodit, mis on võimaldanud suhkru kadusid tootmisprotsessis mitmekordselt vähendada. Selle meetodi praktilise tähtsuse illustreerimiseks võib öelda, et kui olemasolevates peedisuhkrutehastes õnnestub suhkru saagist kas või ühe protsendigi võrra suurendada, siis annab see riigile täiendavalt sadu tuhandeid tsentnereid suhkrut.

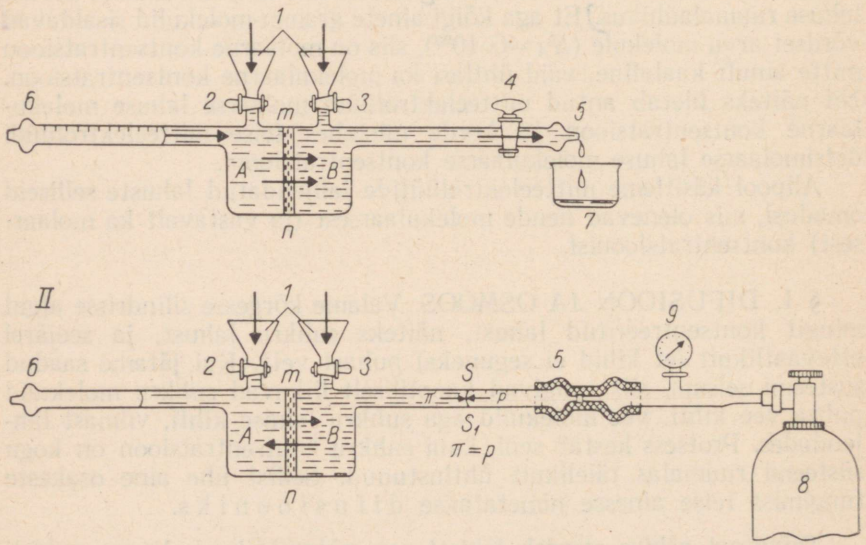
Lahustunud aine osakeste püüe ühtlaselt jaotuda kogu süsteemi ruumalas meenutab gaaside püüet levida kogu anuma ruumalas. Mõlemal juhul on põhjuseks osakeste kaootiline soojusliikumine kõikvõimalikes suundades, kusjuures suurema kontsentratsiooniga kohtadest läheb väiksema kontsentratsiooniga kohtadesse rohkem osakesi kui vastupidises suunas.

Lahust on võimalik eraldada puhtast lahustist või kontsentreeritumat lahust lahjemast lahusest, kui nende vahele asetada eriline vahesein — membraan, mis laseb vabalt läbi lahusti osakesi, kuid tõkestab lahustunud aine osakeste läbiminekut. Selliseid membraane nimetatakse *poolläbilaskvateks*.

Poolläbilaskvad membraanid võivad olla loomse või taimse päritoluga (soolte ja põite seinad, mitmesugused taimekoed jne.). Neid on võimalik ka kunstlikult valmistada (pärgamentpaber, tsellofaan, kolloodiumkiled). Tihti kasutatakse poolläbilaskvate membraanide valmistamiseks keemilisi vahetusreaktsioone. Üks paremaid seda liiki membraane, mille koostisele vastab valem $Cu[Fe(CN)_6]$, saadakse järgmise reaktsiooni teostamisel glasuurimata poorses plaadikeses:

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4.$$

kaaliumheksatsüanoferraat(II) — vask(II)heksatsüanoferraat(II)



Joon. 46. Seadis osmoosi uurimiseks:
I — osmoosi nähtus; *II* — osmootse rõhu mõõtmine.

Sellisel viisil on võimalik saada küllalt suure tugevusega poolläbilaskvaid membraane.

Vaatleme joonisel 46, *I* kujutatud seadist. Selle anum on tugeva poolläbilaskva membraaniga *mn* jaotatud sektsioonideks *A* ja *B*. Täidame sektsiooni *A* lehtri *1* abil puhta veega, sektsiooni *B* aga suhkru vesilahusega. Kraanid *2* ja *3* suleme, kraan *4* jääb avatuks. Seadis peab olema täpselt horisontaalasendis ja temperatuur püsiv. Teatava aja möödumisel märkame, et torust *5* hakkab tilkuma vedelikku, menisk torus *6* aga nihkub vastavalt paremale.

Kirjeldatud katsest selgub, et vesi tungib sektsioonist *A* ühepoolselt läbi poolläbilaskva membraani *mn* sektsiooni *B*. Lahus lahjeneb seejuures, tema ruumala suureneb ja liigne hulk lahust, mis enam ei mahu sektsiooni *B*, tungib sellest läbi kraani *4* anumasse *7*. See kestab seni, kui lahuse kontsentratsioon muutub nulliks.

Kui poolläbilaskev membraan *mn* puuduks, siis toimuks suhkru molekulide difundeerumine vette ja vastupidi — vee molekulide difundeerumine suhkru lahusesse kogu anuma ulatuses. Sel viisil ühtlustuksid täielikult mõlema vedeliku kontsentratsioonid, torudes *5* ja *6* ei toimuks mingit vedelike liikumist ning torust *5* ei tungiks lahust välja.

Poolläbilaskva membraani asetamine suhkru lahuse ja vee vahele muudab olukorda tunduvalt. Sel juhul on võimalik ainult väiksemate vee molekulide ühepoolne difundeerumine läbi membraani lahusesse. Suuremate suhkru molekulide difundeerumine vette on raskendatud poolläbilaskva membraani sõelataolise toime tõttu.

Lahusti ühepoolset difusiooni poolläbilaskva membraani kaudu mingi aine lahusesse nimetatakse o s m o o s i k s (kreeka k. *osmos* — tõuge, rõhk).

Kui lisaks kraanidele *2* ja *3* sulgeda ka kraan *4*, s. o. mitte lasta lahuse liial torust *5* välja voolata, siis tekib sektsioonis *B* kõrgendatud rõhk, mida nimetatakse o s m o o t s e k s r õ h u k s ja tähistatakse enamasti tähega π. Kui katseks kasutatakse suhkru kontsentreeritud lahust ja seadise seinad pole küllalt tugevad, siis võib tekkiv osmootne rõhk seadise isegi purustada. Katseliselt on kindlaks tehtud, et π väärtus ulatub mõnel juhul kümnete või isegi sadade atmosfäärideni.

Osmootset rõhku saab mõõta selle vasturõhu abil, mida tuleks väljastpoolt rakendada lahusele, et täielikult tagasi tõrjuda lahusti molekulide difusiooni läbi poolläbilaskva membraani (s. o. peatada osmoosi protsessi).

Joonisel 46, *II* on toodud ühe sellise seadise põhimõtteline skeem. Seadise iseärasus seisab selles, et toruga *5* on ühendatud suruõhuballoon *8*. Suruõhu abil reguleeritakse rõhku torus *5* selliselt, et meniski SS_1 asend ei muutuks. Manomeetri *9* näit *p* ongi uuritava lahuse osmootse rõhu π väärtuseks antud temperatuuril.

Osmootse rõhu mõõtmiseks kasutatavaid seadiseid nimetatakse o s m o m e e t r i t e k s. Lihtsaim osmomeeter (joon. 47) kujutab enesest klaastoru *1*, mille alumise, laiendiga otsa ümber on tihedasti pingutatud mingi poolläbilaskev kile *mn* (näiteks härjapõis või tsello-

faan). Torusse valatakse uuritav lahus *B* (näiteks suhkru vesilahus), misjärel toru paigutatakse puhta lahustiga *A* (veega) täidetud keeduklaasi, nii et vedeliku nivoo torus ja keeduklaasis oleks ühel kõrgusel. Sellises asendis toru kinnitatakse.

Varsti hakkab vedeliku nivoo torus *l* osmoosi tõttu kerkima. Teatava aja möödumisel jääb see nivoo püsima kõrgusele SS_1, mis vastab süsteemi tasakaaluseisundile. See tähendab seda, et kiirus, millega lahusti difundeerub läbi membraani *mn* lahusesse, võrdub sama lahusti vastassuunalise difusiooni kiirusega. Uuritava vedeliku osmootne rõhk π võrdub antud juhul vedelikusamba hüdrostaatilise rõhuga *h*.

Ehkki vee molekulid on suutelised tungima läbi poolläbilaskva membraani pooride mõlemas suunas, liiguvad nad osmoosi korral puhtast lahustist lahusesse kiiremini kui vastupidises suunas.[1] Siin on tegemist täiesti seaduspärase nähtusega. Nimelt kulgevad looduses spontaanselt sellised protsessid, mille tulemuseks on temperatuuride, rõhkude, elektriliste potentsiaalide, kontsentratsioonide jne. ühtlustumine süsteemis. See on täielikus kooskõlas termodünaamika teise seadusega ja entroopia mõistega.

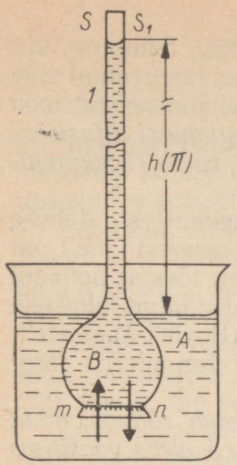
Osmoosi nähtuse puhul on vee molekulide hulk lahusti ruumalaühikus suurem kui lahuse ruumalaühikus, sest osa lahuse ruumalast võtavad enda alla lahustunud aine molekulid. Teiste sõnadega, lahusti kontsentratsioon on sektsioonis *A* (vt. joon. 46) suurem kui sektsioonis *B* ja lahusti voolamine on suunatud lahuse poole. Poolläbilaskev membraan ei takista oluliselt seda liikumist.

Entroopilisest tegurist tingitud vee kontsentratsiooni ühtlustumine kogu süsteemis toimub nagu teatava kindla surve all, mis põhjustabki sellise omapärase rõhu, nagu seda on osmootne rõhk. Sama surve paneb ka vedeliku liikuma vertikaalsuunas ülespoole, nagu on näidatud joonisel 47. Teatavat osa etendab osmoosi protsessides ka lahustunud aine molekulide hüdratatsioon (tõenäoliselt selles mõttes, et ta vähendab veelgi vaba lahusti kontsentratsiooni lahuses).

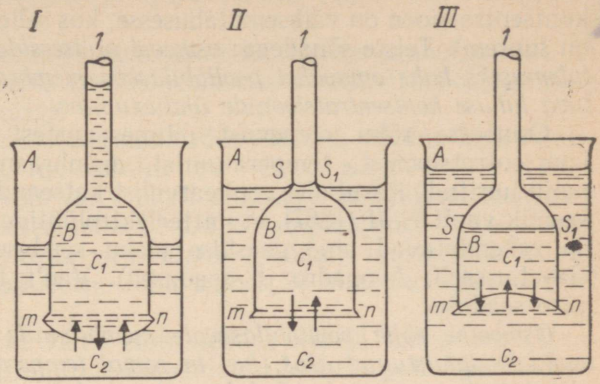
Jälgime joonisel 48 kujutatud katset. Anum *B* on varustatud elastse poolläbilaskva membraaniga *mn* (mis on valmistatud näiteks härjapõiest) ja täidetud suhkru lahusega, mille kontsentratsioon on c_1. Nimetatud anum on paigutatud keeduklaasi *A*, milles pole puhas vesi, vaid samuti suhkru lahus, kusjuures viimase kontsentratsioon on c_2. Siin on olemas kolm võimalust.

1) $c_1 > c_2$, s. o. lahusti kontsentratsioon on anumas *B* väiksem kui anumas *A*. Selle tulemusel läbib membraani *mn* ajaühikus alt ülespoole rohkem vee molekule kui vastupidises suunas. Lahuse ruumala anumas *B* suureneb, anumas *A* aga väheneb (süsteemi üldmaht ei muutu). Vedeliku nivoo SS_1 tõuseb. Anumas *B* tekib osmootne rõhk ja elastne

[1] Seda ei põhjusta mingid molekulidevahelise sideme jõud, vaid ainult entroopiline tegur — mõlema komponendi püüe soojusliikumise tulemusel ruumis ühtlaselt jaotuda, kusjuures vee molekulide puhul toimub see piiramatult ja suhkru molekulide puhul piiratult (poolläbilaskva membraani mõjul).



Joon. 47. Lihtsaim osmomeeter.



Joon. 48. Lahusti liikumine läbi poolläbilaskva membraani.

membraan *mn* kumerdub väljapoole (joon. 48, *I*). Seetõttu nimetatakse anumas *B* sisalduvat suurema kontsentratsiooniga lahust anumas *A* sisalduva väiksema kontsentratsiooniga lahuse suhtes h ü p e r t o o n i l i s e k s (kreeka k. *hüper* — üle-, liig-, *tonos* — pinge, antud juhul rõhk).

Osmoosi tulemusel muutuvad membraani kaudu omavahel kokkupuutuvate lahuste kontsentratsioonid: c_1 väheneb, c_2 suureneb. Kui need kontsentratsioonid võrdsustuvad, siis lakkab lahusti tungimine anumast *A* anumasse *B* ja süsteem läheb üle liikuva tasakaalu seisundisse.

2) $c_1 = c_2$, s. o. lahusti kontsentratsioon anumas *B* võrdub lahusti kontsentratsiooniga anumas *A*. Vee molekulid tungivad läbi membraani *mn* mõlemas suunas ühesuguse kiirusega ja süsteem viibib oma tekkimise momendist alates liikuva tasakaalu seisundis. Membraani kaudu kokkupuutuvate lahuste ruumalad ei muutu, vedeliku nivoo SS_1 torus *1* seisab paigal ja painduv membraan ei deformeeru (joon. 48, *II*). Sel juhul nimetatakse võrreldavaid lahuseid teineteise suhtes isotoonilisteks (kreeka k. *isos* — sama).

3) $c_1 < c_2$, s. o. lahusti kontsentratsioon on anumas *B* suurem kui anumas *A*. Membraani *mn* läbib ajaühikus ülalt allapoole rohkem vee molekule kui vastupidises suunas. Lahuse ruumala anumas *B* väheneb, anumas *A* aga suureneb. Vedeliku nivoo SS_1 alaneb ja elastne membraan *mn* tõmbub anumasse *B* (joon. 48, *III*). Anumas *B* sisalduvat väiksema kontsentratsiooniga lahust nimetatakse anumas *A* sisalduva suurema kontsentratsiooniga lahuse suhtes h ü p o t o o n i l i s e k s (kreeka k. *hüpo* — ala-, all-).

Kirjeldatud katsed näitavad, et osmoosi nähtuste puhul liigub

lahusti lahusest, kus tema kontsentratsioon on suurem, lahusesse, kus tema kontsentratsioon on väiksem (s. o. lahusest, kus lahustunud aine kontsentratsioon on väiksem, lahusesse, kus selle aine kontsentratsioon on suurem). Teiste sõnadega: *osmoosi protsessides on lahusti difusiooni tulemuseks kahe omavahel poolläbilaskva membraani kaudu kokkupuutuva lahuse kontsentratsioonide ühtlustumine.*

Osmootse rõhu olenevust mitmesugustest tingimustest (lahuse kontsentratsioonist, temperatuurist, membraani loomusest jne.) on palju uuritud. Kasutades rohkearvulisi katseandmeid, tõestas hollandi keemik van't Hoff (1887), et mitteelektrolüütide lahjendatud lahustele on rakendatavad aine gaasilise oleku seadused (Boyle'i-Mariotte'i, Gay-Lussac'i, Avogadro jt. seadused). Van't Hoff formuleeris järgmise seaduse.

Osmootne rõhk poolläbilaskvale membraanile võrdub rõhuga, mida avaldaks lahustunud aine, kui ta samal temperatuuril oleks gaasilises olekus ja tema ruumala võrduks seejuures lahuse ruumalaga.

Eespool toodut aluseks võttes võime mitteelektrolüütide lahjendatud lahustele rakendada ka Clapeyroni-Mendelejevi võrrandit, mis ühendab gaaside põhiseadusi. Asendades gaasi rõhu p osmootse rõhuga π, saame nimetatud võrrandi järgmisel kujul:

$$\pi V = nRT, \tag{81}$$

kus V — lahuse ruumala;
n — lahustunud mitteelektrolüüdi moolide arv;
R — universaalne gaasikonstant, mille arvuline väärtus on siin samasugune nagu gaaside puhul.

Viime V paremale poole võrdsusmärki:

$$\pi = \frac{n}{V} RT, \tag{82}$$

kus $\frac{n}{V}$ on lahuse kontsentratsioon moolides liitri kohta, mille tähistame tähega C. Seda tähistust kasutades saame van't Hoffi võrrandi, mis kujutab enesest Clapeyroni-Mendelejevi võrrandit mitteelektrolüütide lahjendatud lahuse osmootse rõhu arvutamiseks:

$$\pi = CRT. \tag{83}$$

N ä i d e. On olemas 200 ml glükoosi lahust, mis sisaldab 7,2 g $C_6H_{12}O_6$. Lahuse tempeatuur on 27 °C. Arvutada osmootne rõhk.

L a h e n d u s. $T = 273 + 27 = 300$ °K; 1 mool = 180 g; $V = 0{,}2$ l; $n = 7{,}2 : 180 = 0{,}04$ mooli.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0{,}04}{0{,}2} = 0{,}2 \text{ mool/l}; \quad R = 0{,}082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{deg} \cdot \text{mool}};$$

$$\pi = 0{,}2 \cdot 0{,}082 \cdot 300 = 4{,}92 \text{ atm}.$$

Ülesande lahendus SI süsteemis:

$$n = 0{,}04 \text{ mooli}; \quad V = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3; \quad C = \frac{0{,}04}{2 \cdot 10^{-4}} = 200 \text{ mool/m}^3;$$

$$R = 8{,}315 \frac{\text{J}}{\text{deg} \cdot \text{mool}} = 8{,}315 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{deg} \cdot \text{mool}};$$

$$\pi = 200 \cdot 8{,}315 \cdot 300 = 498\,900 \text{ N/m}^2.$$

Seos (83) näitab, et mitteelektrolüütide lahuste osmootne rõhk on võrdeline lahuse molaarse (ja molekulaarse) kontsentratsiooniga ning absoluutse temperatuuriga.

Lahuseid, mille võrdsetes ruumalades sisaldub võrdne hulk lahustunud aine molekule, nimetatakse *ekvimolekulaarseteks lahusteks*. Vastavalt van't Hoffi seadusele on kõik mitteelektrolüütide ekvimolekulaarsed lahused antud temperatuuril isotoonilised.

Lahuste osmootne rõhk võib ulatuda küllalt suurte väärtusteni. Mereveel näiteks on osmootne rõhk umbes 20 atm, soolajärvede veel 200 atm ja üle selle.

Lõpuks märgime, et van't Hoffi seadus kehtib küllaldase täpsusega ainult mitteelektrolüütide lahjendatud lahuste puhul, mille omadused lähenevad ideaalsete lahuste omadustele (§ 7). Näiteks suhkru vesilahuste puhul, mis etendasid silmapaistvat osa van't Hoffi lahuste teooria väljatöötamisel, kehtib nimetatud seadus praktiliselt kontsentratsioonideni kuni 1 mool/l. Suuremate kontsentratsioonide korral esinevad kõrvalekaldumised van't Hoffi seadusest, kusjuures kontsentratsiooni suurenemisel muutuvad need kõrvalekaldumised järjest märgatavamateks. Näiteks 2,2-molaarse suhkrulahuse katseliselt määratud osmootne rõhk on 133,74 atm, arvutamine annab aga osmootse rõhu väärtuseks ainult 49,28 atm.

On teada, et ka gaaside seadused kehtivad täpselt ainult väikeste kontsentratsioonide, s. o. hõrendatud gaaside puhul, mille olek on lähedane ideaalsele. Kontsentratsiooni suurenemisel täheldatakse ka gaaside korral suuremaid või väiksemaid kõrvalekaldumisi ideaalsete gaaside seadustest. Aine gaasilise ja lahustunud oleku vahel on järelikult analoogia olemas (kõrvalekaldumised on mõlemal juhul tingitud ühest ja samast põhjusest — molekulidevaheliste van der Waalsi jõudude tugevnemisest).

Osmoosi nähtused etendavad olulist osa taim- ja loomorganismide elutegevuses. Osmootne rõhk reguleerib organismides tähtsaid füsioloogilisi protsesse, nagu toitainete imendumist, niiskuse eraldumist, janu kustutamist jne.

Osmootne rõhk taimerakus kutsub esile nn. *turgori* (taimekudede pinguloleku nähtuse). Selle tulemusel omandavad taimed vastupidavuse ja elastsuse. Põua saabumisel ületab taimest auruva vee hulk juurdetuleva vee hulga, mille tõttu turgor alaneb ja taim närbub. Kui närbunud taim saab vajaliku koguse vett, siis turgor taastub ja taim omandab uuesti värske ilme.

§ 2. RAOULT'I SEADUS. Vedeliku aurustumine toimub igasugusel temperatuuril. Küllastunud auru rõhk on antud temperatuuril täiesti kindel suurus. Temperatuuri tõusmisel vedeliku ururõhk kasvab.

Kui vedelikus lahustada mingit ainet, siis muutub lahusti aurustumine raskemaks, sest lahustuva aine ja lahusti molekulide vahel tekivad külgetõmbejõud. Lahuse ururõhk on alati väiksem puhta lahusti küllastunud auru rõhust (antud temperatuuril). Ururõhu alanemine (depressioon) on seda suurem, mida suurem on lahuse kontsentratsioon. Näitena toome andmed väävelhappe mitmesuguse kontsentratsiooniga lahuste kohta (tabel 25).

Tabel 25

VÄÄVELHAPPE LAHUSTE AURURÕHK
(t=0 °C)

H_2SO_4 hulk g/100 g H_2O	Küllastunud veeauru rõhk mm		Ururõhu alanemine puhta veega võrreldes mm
	happe lahuse kohal	puhta vee kohal	
0 (puhas vesi)	—	4,579	—
10	4,396	4,579	0,183
20	4,149	4,579	0,430
30	3,850	4,579	0,729
40	3,503	4,579	1,076
50	3,119	4,579	1,460
60	2,713	4,579	1,866
70	2,325	4,579	2,254

Veevaba (tavaliselt 98%-lise) väävelhappe ururõhk on praktiliselt võrdne nulliga. Sellel põhineb kontsentreeritud väävelhappe kasutamine eksikaatorites: väävelhape absorbeerib happe kohal olevast ruumist veeauru. Kui eksikaatorisse asetada leiba, jahu või mingeid teisi hügroskoopsusvett sisaldavaid aineid, siis ei toimu ruumi küllastumist veeauruga. Süsteem pole antud juhul tasakaalus, sest ainetest aurub pidevalt vett, eralduva auru aga absorbeerib väävelhape. See kestab seni, kuni võetud ained muutuvad praktiliselt veevabaks. Selliselt toimub ainete kuivatamine eksikaatorites väävelhappe kohal tavalisel temperatuuril.

Raoult tegi kindlaks, et lahuse ururõhu alanemine ei olene lahustunud mitteelektrolüüdi loomusest, vaid ainult lahustunud aine ja lahusti osakeste arvude suhtest. Raoult'i valem on järgmine:

$$\frac{p_0-p}{p_0} = \frac{n}{N+n} \approx \frac{n}{N}, \qquad (84)$$

kus p_0 — puhta lahusti aururõhk;
p — lahusti aururõhk antud kontsentratsiooniga lahuse kohal;
n — lahustunud mitteelektrolüüdi moolide arv;
N — lahusti moolide arv.

Suurus $\frac{p_0-p}{p_0}$ kujutab endast lahuse aururõhu suhtelist alanemist.

Murdu $\frac{n}{N+n}$ nimetatakse lahustunud aine moolimurruks. Kasutades neid mõisteid, võime Raoult'i valemi sõnastada järgmiselt.

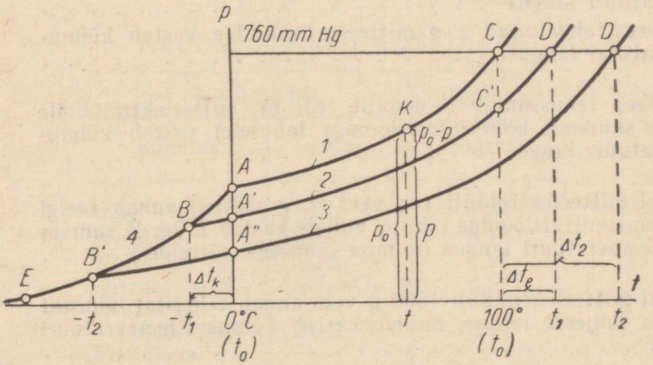
Lahuse aururõhu suhteline alanemine võrdub lahustunud aine moolimurruga.

Lahuse aururõhu väärtus avaldab olulist mõju lahuse külmumis- ja keemistemperatuurile. Lahuse külmumistemperatuuri all mõeldakse temperatuuri, mille puhul vedelikus algab tahke faasi eraldumine. Et me siin käsitleme lahjendatud vesilahuseid, siis on selleks tahkeks faasiks väikesed jääkristallid.

§ 3. KRÜOSKOOPIA. Krüoskoopia (kreeka k. *krüos* — külm) on füüsikalise keemia osa, mis käsitleb lahuste külmumise (tahkumise) tingimusi. Nagu eespool mainitud, on tähtsaimaks neist tingimustest lahuse aururõhk tasakaaluseisundis.

Joonisel 49 on kujutatud puhta lahusti (kõver *1*) ja lahuse (kõver *2*) aururõhu muutumine olenevalt temperatuurist. Vastavalt Raoult'i seadusele asetseb teine kõver esimesest allpool (lahuse aururõhk on kõigil temperatuuridel madalam puhta lahusti aururõhust). Mida suurem on lahuse kontsentratsioon, seda suurem on aururõhu alanemine ja seda madalamal asetseb kõver *3*. Samal joonisel on toodud jää aururõhu kõver *4*.

Vedelik hakkab külmuma sellisel temperatuuril, mille puhul tema



Joon. 49. Jää, vee ja erineva kontsentratsiooniga vesilahuste aururõhu olenevus temperatuurist:
1 — puhas lahusti (vesi); *2* — lahus I; *3* — lahus II; *4* — jää.

aururõhk muutub võrdseks sama aine kristallide aururõhuga. Joonisel 49 selgub, et punktis A on puhta vee ja jää aururõhud võrdsed (selles punktis lõikuvad kõverad *1* ja *4*). Punktile A vastab temperatuur 0 °C. See ongi puhta vee külmumistemperatuur.

Lahuse aururõhk temperatuuril 0 °C on madalam puhta vee aururõhust (punkt A' joonisel 49) ega võrdu jää aururõhuga samal temperatuuril (punkt A). Alles teataval temperatuuril $-t_1$, mis asetseb allpool nulli, muutub lahuse aururõhk võrdseks jää aururõhuga samal temperatuuril. Joonisel 49 vastab sellele punkt B, milles lõikuvad kõverad *2* ja *4*. Temperatuur $-t_1$ ongi antud kontsentratsiooniga lahuse külmumistemperatuur. Sellel temperatuuril algab tahke faasi — peente jääkristallikeste — eraldumine. Sellega on ühtlasi seletatav, miks lahused külmuvad alati madalamal temperatuuril kui puhas lahusti. Nii näiteks külmub lahus, mis sisaldab 100 g vee kohta 10 g NaCl, temperatuuril —13,6 °C, merevesi külmub temperatuuril —2,5 °C jne.

Olgu lahuse külmumistemperatuuri langus puhta lahusti külmumistemperatuuriga võrreldes Δt_k. Võttes näiteks 1000 g vee kohta 1 mooli mitteelektrolüüti (suhkrut, glükoosi, glütseriini, karbamiidi jne), näeme, et Δt_k väärtus on kõigi nende lahuste puhul ühesugune. Teiste sõnadega: kõik need lahused külmuvad ühesugusel temperatuuril. Selle põhjuseks on asjaolu, et nimetatud lahustel on ühesugune molekulaarne kontsentratsioon: 1000 g vett sisaldab N $(6 \cdot 10^{23})$ lahustunud aine molekuli. Vastavalt valemile (84) on aururõhu alanemine sellistel lahustel ühesugune. Seetõttu on ka Δt_k väärtus püsiv ega olene sellest, missugust mitteelektrolüüti kasutada 1000 g vees 1 mooli lahustunud ainet sisaldava lahuse valmistamiseks.

Võtame lahuse, mis koosneb L g lahustist ja m g lahustunud ainest (mitteelektrolüüdist). Olgu selle lahuse katseliselt leitav külmumistemperatuuri alanemine Δt_k. Teostame nende andmete põhjal järgmise arvutuse:[1]

L g vees lahustunud m g mitteelektrolüüdile vastab külmumistemperatuuri langus . . . . . Δt_k

L g vees lahustunud 1 g mitteelektrolüüdile vastab külmumistemperatuuri langus . . . . . $\frac{\Delta t_k}{m}$

L g vees lahustunud 1 moolile (M g) mitteelektrolüüdile (M korda suurema kontsentratsiooniga lahusele) vastab külmumistemperatuuri langus . . . . . $\frac{\Delta t_k M}{m}$

1 mool mitteelektrolüüti 1 g vees (L g asemel) annab veelgi suurema kontsentratsiooniga lahuse, millele vastab L korda suurem külmumistemperatuuri langus (eelmise lahusega võrreldes) . . . . $\frac{\Delta t_k M L}{m}$

1 mool mitteelektrolüüti 1000 g vees annab eelmisest lahusest 1000 korda lahjema lahuse, millele vastab külmumistemperatuuri langus . . . . . $\frac{\Delta t_k M L}{m \cdot 1000}$

[1] Eeldades seejuures, et kõigil vaadeldavatel juhtudel säilib lahuse kontsentratsiooni ja külmumistemperatuuri languse võrdelisus.

Selliselt leitud suurust tähistatakse sümboliga K_k ja nimetatakse krüoskoopiliseks konstandiks ehk lahuse molaalseks külmumistemperatuuri languseks. Järelikult

$$K_k = \frac{\Delta t_k M L}{1000\, m}. \qquad (85)$$

Krüoskoopiline konstant on suurus, mis näitab, mitme kraadi võrra puhtast lahustist madalamal temperatuuril külmub lahus, mis koosneb 1 moolist mitteelektrolüüdist ja 1000 grammist lahustist.

Näide. Katseliselt leiti, et 0,38 g suhkrust ja 20 g-veest koosnev lahus külmub 0,1035° võrra madalamal temperatuuril kui puhas vesi. Arvutada krüoskoopilise konstandi väärtus.

Antud juhul $m=0{,}38$ g; $L=20$ g; $M=342$ ($C_{12}H_{22}O_{11}$); $\Delta t=0{,}1035$. Asetades need andmed valemisse (85), saame

$$K_k = \frac{0{,}1035 \cdot 342 \cdot 20}{1000 \cdot 0{,}38} = 1{,}86.$$

Vee krüoskoopiline konstant on seega 1,86°. Samasuguse tulemuse saaksime ka teiste mitteelektrolüütide (glükoosi, karbamiidi, glütseriini, atsetooni jne.) vesilahuste korral.

1 moolist lahustunud ainest ja 1000 grammist lahustist koosnevat lahust nimetatakse molaalseks lahuseks. Järelikult võime öelda, et kõigi mitteelektrolüütide molaalsete vesilahuste külmumistemperatuuri langus on püsiv suurus. Samasugune on olukord ka teiste lahustite puhul.

Antud lahusti molaalne külmumistemperatuuri langus on püsiv suurus, mis ei olene lahustunud mitteelektrolüüdi loomusest.

Tabelis 26 on toodud mõningate lahustite krüoskoopilised konstandid.

Tabel 26

KRÜOSKOOPILISI KONSTANTE

Lahusti		Krüoskoopiline konstant
nimetus	valem	
Vesi	H_2O	1,86°
Benseen . . .	C_6H_6	5,1°
Naftaleen . . .	$C_{10}H_8$	6,9°
Nitrobenseen .	$C_6H_5NO_2$	6,9°
Etaanhape (äädikhape) .	CH_3COOH	3,9°
Fenüülamiin (aniliin) . . .	$C_6H_5NH_2$	5,87°

§ 4. EBULLIOSKOOPIA. Ebullioskoopia (ladina k. *ebullire* — keema hakkama) on füüsikalise keemia osa, mis käsitleb lahuste keemise tingimusi. Analoogiliselt krüoskoopiaga on ka siin tähtsaimaks tingimuseks lahuse aururõhk.

Selleks, et vedelik hakkaks keema, peab tema aururõhk olema vähemalt võrdne välisrõhuga. Baromeetrilisel rõhul 760 mm Hg keeb vesi temperatuuril 100 °C. Nimetatud temperatuuril on ka vee aururõhk 760 mm Hg. See selgub joonisest 49 (punkt *C* kõveral *1*). Lahuse aururõhk aga on temperatuuril 100 °C madalam kui 760 mm Hg (punkt *C'* kõveral *2*). Seetõttu lahus temperatuuril 100 °C veel keema ei hakka. Selleks, et lahus keema hakkaks, tuleb temperatuuri tõstes viia tema aururõhk väärtuseni 760 mm Hg (punkt *D* kõveral *2*). See saavutatakse teataval temperatuuril t_1, kusjuures $t_1 > 100$ °C. Sellega ongi seletatav, miks lahused keevad kõrgemal temperatuuril kui puhas lahusti.[1] Näiteks 40% H_2SO_4 sisaldav väävelhappe lahus keeb temperatuuril 114 °C, NaCl küllastunud lahus keeb temperatuuril 108,8 °C jne.

Raoult'i uurimistööde kohaselt on lahuse keemistemperatuuri tõus nagu külmumistemperatuuri languski võrdeline lahuse molekulaarse (ja vastavalt ka molaalse) kontsentratsiooniga.

Analoogiliselt krüoskoopilise konstandi K_k mõistega kasutatakse ka ebullioskoopilise konstandi K_e mõistet.

Ebullioskoopiline konstant on suurus, mis näitab, mitme kraadi võrra puhtast lahustist kõrgemal temperatuuril keeb lahus, mis koosneb 1 moolist mitteelektrolüüdist ja 1000 grammist lahustist.

Samuti nagu tuletasime valemi (85), saame ka ebullioskoopilise konstandi valemi

$$K_e = \frac{\Delta t_e M L}{1000\, m}, \qquad (86)$$

kus Δt_e — katseliselt leitav keemistemperatuuri tõus, mis vastab m grammist mitteelektrolüüdist ja L grammist lahustist koosnevale lahusele;

M — mitteelektrolüüdi molekulmass.

Vee ebullioskoopiline konstant on 0,516°. See tähendab seda, et kõigi mitteelektrolüütide (glükoosi, suhkru, glütseriini, karbamiidi jt.) molaalsed vesilahused keevad 0,516° võrra kõrgemal temperatuuril kui puhas vesi. Teiste sõnadega: rõhul 760 mm Hg on kõigi mitteelektrolüütide molaalsete vesilahuste keemistemperatuur 100+0,516= =100,516 °C.

Järelikult ei olene ebullioskoopilise konstandi (samuti nagu krüoskoopilise konstandi) väärtus lahustunud mitteelektrolüüdi loomusest. See konstant iseloomustab ainult lahustit, mitte lahustunud ainet.

Ebullioskoopilise konstandi väärtusi mõningate lahustite puhul:

[1] See on kehtiv ainult mittelenduvate ainete lahuste puhul, s. o. sel juhul, kui puhta lahustunud aine keemistemperatuur on lahusti keemistemperatuurist vähemalt 150° võrra kõrgem. Nii näiteks keevad kõik etanooli vesilahused (etanool on lenduv aine) madalamal temperatuuril kui puhas vesi.

benseen C_6H_6 — 2,57°; dietüüleeter $(C_2H_5)_2O$ — 2,12°; etanool C_2H_5OH — 1,16°; atsetoon $(CH_3)_2CO$ — 1,48°.

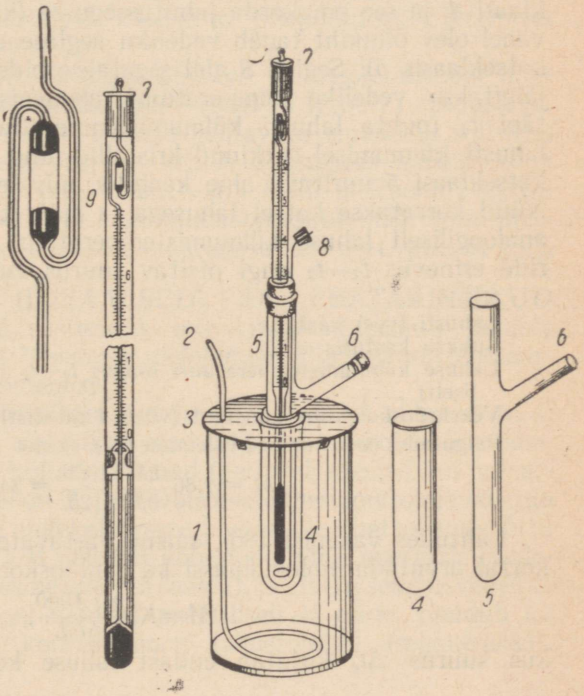
Krüoskoopilist ja ebullioskoopilist meetodit kasutatakse lahustuvate ainete molekulmassi katseliseks määramiseks. Nimetatud meetodid leiavad rakendamist ka elektrolüütilise dissotsiatsiooni astme määramisel, millest lähemalt räägime järgmises peatükis.

§ 5. AINE MOLEKULMASSI MÄÄRAMINE KRÜOSKOOPILISEL JA EBULLIOSKOOPILISEL MEETODIL. Kui antud lahusti krüoskoopiline konstant K_k on teada, siis on võimalik katseliselt määrata lahustunud aine molekulmassi M, kasutades valemit

$$M = K_k \frac{1000\, m}{\Delta t_k L}. \qquad (87)$$

Krüoskoopilisteks määramisteks kasutatavat seadist kujutab joonis 50. Laia paksuseinalisse klaasanumasse *1*, mis on väljastpoolt isoleeritud vildi või vatiga ja varustatud segistiga *2*, paigutatakse lumest (või peenestatud jääst) ja keedusoolast koosnev jahutussegu. Jahutussegusse pistetakse läbi kaane *3* lai katseklaas *4*, milles asetseb teine, veidi kitsam katseklaas *5*. Viimane on varustatud külgtoruga *6*, mille kaudu viiakse sisse uuritava aine kaalutis. Katseklaas *5* suletakse korgiga, mida läbivad termomeeter *7* ja segisti *8*.

Katse käigus pole vaja määrata lahuse külmumistemperatuuri,



Joon. 50. Seadis krüoskoopilisteks määramisteks (vasakul Beckmanni diferentsiaaltermomeeter).

vaid ainult selle l a n g u s t, s. o. puhta lahusti ja uuritava lahuse külmumistemperatuuride erinevust Δt_k. Selleks on konstrueeritud eriline diferentsiaaltermomeeter (Beckmanni termomeeter), mis võimaldab määrata temperatuuride vahet täpsusega kuni kaks tuhandikku kraadi. Diferentsiaaltermomeetri skaala on jaotatud ainult 5. . .6 kraadiks, iga kraad aga omakorda suureks hulgaks peenemateks alajaotusteks. Lugemite täpsuse suurendamiseks jälgitakse termomeetri skaalat luubi abil. Termomeetri kapillaari ülaosas on spetsiaalne reservuaar *9*, mis sisaldab teatavat hulka elavhõbedat. Sellise reservuaari olemasolu võimaldab termomeetrit katseks ette valmistada. Kui katse algul on termomeetri elavhõbedasamba kõrgus liiga suur, siis viiakse osa elavhõbedat reservuaari ja vähendatakse sellega samba kõrgust. Kui aga kapillaaris on elavhõbedat liiga vähe (sammas on liiga madal), siis saadakse puuduv kogus elavhõbedat reservuaarist *9*. Diferentsiaaltermomeetri eelis seisab selles, et tänu kirjeldatud ehitusele võimaldab ta määrata niihästi külmumis- kui ka keemistemperatuuride erinevusi.

Asudes krüoskoopilisel meetodil määrama lahustunud aine molekulmassi, valmistatakse kõigepealt ette diferentsiaaltermomeeter. Edasi täidetakse anum *1* jahutusseguga, jälgides, et viimase temperatuur oleks umbes 4 kraadi võrra madalam lahusti külmumistemperatuurist (jahutussegu temperatuuri mõõdetakse tavalise termomeetriga). Katseklaasi *5* kaalutakse teatav hulk lahustit, misjärel temasse asetatakse termomeeter *7* ja segisti *8*. Katseklaas *5* paigutatakse laiemasse katseklaasi *4* ja see omakorda jahutussegusse (katseklaaside *4* ja *5* seinte vahel olev õhukiht tagab vedeliku aeglasema ja ühtlasema jahtumise katseklaasis *5*). Segisti *8* abil segatakse pidevalt katseklaasi *5* sisu ja jälgitakse vedeliku temperatuuri alanemist, fikseerides külmumistäpi t_1 (puhta lahusti külmumistemperatuuri). Seejärel sulatatakse lahusti külmumisel tekkinud kristallid ning viiakse külgtoru *6* kaudu katseklaasi *5* uuritava aine kaalutis, mis segisti *8* abil lahustatakse. Nüüd korratakse katset lahusega ja määratakse eespool kirjeldatuga analoogiliselt lahuse külmumistemperatuur t_2. Külmumistemperatuuride erinevus $t_1—t_2$ ongi otsitav suurus Δt_k.

N ä i d e.

Lahusti (vee) kaalutis	$L=25$ g
Suhkru kaalutis	$m=0{,}17$ g
Lahuse külmumistemperatuuri langus $t_1—t_2$ (leitud katseliselt)	$\Delta t_k=0{,}037°$
Vee krüoskoopiline konstant (võetud tabelist)	$K_k=1{,}86°$

Paigutades need andmed valemisse (87), saame

$$M = 1{,}86\,\frac{0{,}17\cdot 1000}{0{,}037\cdot 25} = 342.$$

Lähtudes valemist (86), saame vastavate katseandmete olemasolu korral arvutada molekulmassi ka ebullioskoopilise konstandi K_e abil:

$$M = K_e\frac{m\cdot 1000}{\Delta t_e L}, \qquad (88)$$

kus suurus Δt_e kujutab endast lahuse keemistemperatuuri tõusu.

§ 6. KÕRVALEKALDUMISED VAN'T HOFFI JA RAOULT'I SEADUSTEST. Van't Hoffi ja Raoult'i seadused, samuti neist tulenevad valemid (viimaste hulgas ka krüoskoopia ja ebullioskoopia valemid) põhinevad eeldusel, et lahustunud aine osakeste arv võrdub lahustamiseks võetud ainehulgas sisaldunud molekulide arvuga. Nimetatud seaduste praktikas kontrollimisel selgus aga, et terve rea ainete lahuste osmootne rõhk, külmumistemperatuuri langus ja teised karakteristikud on väiksemad või suuremad nendest väärtustest, mida võiks oodata eespool nimetatud eelduse põhjal. Tänapäeval on selliste kõrvalekaldumiste olemus enam-vähem selge. Põhiliselt on siin tegemist kahe nähtusega.

1. Assotsiatsiooni nähtus. Näiteks etanooli lahusel benseenis on ettenähtust väiksem külmumistemperatuuri langus. Selle põhjuseks on asjaolu, et alkoholi molekulid moodustavad benseenis dimeere koostisega $(C_2H_5OH)_2$, mistõttu lahuses on lahustunud aine osakesi tunduvalt vähem, kui oli C_2H_5OH molekule lahustamiseks võetud alkoholi koguses. Järelikult on täiesti arusaadav, miks alkoholi molaalsel lahusel benseenis on katseliselt leitud külmumistemperatuuri langus mitte 5,1° (nagu assotsieerumata ainete puhul), vaid ainult 2,5°.

2. Dissotsiatsiooni nähtus. Paljude ainete molekulid lagunevad vesilahustes üksikuteks elektriliselt laetud osakesteks — ioonideks. Seetõttu on osakeste arv selliste ainete lahustes suurem molekulide arvust lahustamiseks võetud aines. See omakorda suurendab osmootset rõhku ja teisi lahustunud aine osakeste arvust sõltuvaid suurusi. Seda küsimust käsitleme põhjalikumalt järgmises peatükis.

Eespool toodust selgub, et assotsiatsiooni ja dissotsiatsiooni nähtused on põhimõttelises kooskõlas van't Hoffi ja Raoult'i seadustega. Nende seaduste põhiolemus — lahuste teatavate omaduste sõltuvus lahustunud aine osakeste arvust — kehtib ühesugusel määral kõigi vaadeldud juhtude puhul. Veelgi enam: van't Hoffi ja Raoult'i seadused on ainete assotsiatsiooni- ja dissotsiatsiooniastme määramise meetodite aluseks (dissotsiatsiooniastme määramise kohta vt. ptk. 9, § 1).

§ 7. TÄIUSLIKUD (IDEAALSED) JA EBATÄIUSLIKUD LAHUSED. Omapärased süsteemid, mis kuuluvad samuti lahuste hulka, tekivad tugevuselt lähedaste molekulaarväljadega mittepolaarsete vedelike A ja B segunemisel.

Et selliste ainete molekulides puuduvad polaarsed rühmad (s. o. rühmad, millel on olemas elektriline moment), siis on molekulidevahelised van der Waalsi jõud küllalt väikesed (palju väiksemad kui polaarsetes vedelikes). Seejuures on A ja B vahelise adhesioonitoime energia segunevate komponentide molekulaarsete jõuväljade ühetaolisuse tõttu lähedane A ja A ning B ja B vahelise kohesioonitoime energiale (vedelike A ja B segunemisel ei esine energia säästu). Seetõttu selliste vedelike segude puhul solvatatsiooni nähtust praktiliselt ei esine, puudub ka soojusefekt ja süsteemi kontraktsioon lahustumisel (segunemisel).

Lahuse ruumala võrdub segunevate komponentide ruumalade summaga, olles seega aditiivne suurus.

Selliseid süsteeme nimetatakse täiuslikeks ehk ideaalseteks lahusteks. Nimetus on tulnud sellest, et niisuguste lahuste osa lahuste teoorias sarnaneb ideaalsete gaaside osaga aine gaasilise oleku teoorias.

Ideaalsed lahused kujutavad enesest tõeliste lahuste erijuhtumit. Käesolevas peatükis vaatlesime peamiselt selliseid tõelisi lahuseid, millele on iseloomulik solvatatsioon (hüdratatsioon), lahustumise ja lahjendumise soojusefekt, samuti süsteemi kontraktsioon. Neid lahuseid nimetatakse ebatäiuslikeks. Ebatäiuslike lahuste omadused ei allu aditiivsuse seadusele.

Ideaalsed lahused on küllalt levinud. Nii näiteks tekivad nad teatavate süsivesinike struktuuriisomeeride (näiteks oktaani C_8H_{18} rohkearvuliste isomeeride) segunemisel, samuti homoloogilises reas kõrvuti asetsevate ainete vastastikusel lahustumisel. Selletaolise ideaalse lahuse näitena võib tuua bensiini, mis kujutab endast mitmesuguse molekulmassiga vedelate süsivesinike segu. Selliste süsteemide hulka kuulub ka petrooleum, samuti segud, mis koosnevad benseenist ja tolueenist ($C_6H_6+C_7H_8$), tolueenist ja tetraklorometaanist ($C_7H_8+CCl_4$) jne.[1]

Ideaalsetel lahustel on lihtsate molekulaarsete segude iseloom. Nende kohta kehtib täielikult lahuste füüsikaline teooria. Selliste süsteemide mitmed omadused (näiteks tihedus) on aditiivsed. Ideaalse lahuse komponendid segunevad omavahel piiramatult.

Ebatäiuslikud lahused lähenevad lahjendamisel ideaalsetele lahustele. Selliste lahuste suhtes kehtivad hästi van't Hoffi ja Raoult'i seadused. Suuremate kontsentratsioonide korral esineb ebatäiuslike lahuste puhul siiski suuremaid või väiksemaid kõrvalekaldumisi nimetatud seadustest; ideaalsed lahused aga alluvad neile seadustele laias kontsentratsioonide diapasoonis.

---

[1] Ideaalsed lahused tekivad ka mõningate omadustelt teineteisele lähedaste polaarsete vedelike, näiteks metanooli ja etanooli ($CH_3OH+C_2H_5OH$), hariliku ja raske vee (H_2O+D_2O) jt. segunemisel.

9. PEATÜKK

TASAKAAL ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTES

§ 1. ELEKTROLÜÜTILINE DISSOTSIATSIOON (IONISATSIOON) LAHUSTES. Elektrolüüdi dissotsieerumine lahuses on pöörduv protsess. Liikuva tasakaalu seisund saavutatakse siin praktiliselt momentaanselt. Seejuures kujuneb dissotsieerumata molekulide ja vabade hüdratiseerunud ioonide kontsentratsioonide vahel teatav kindel, igal konkreetsel juhul erinev kvantitatiivne vahekord. Nimetatud vahekorda iseloomustab *ionisatsiooniaste* ehk *elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste*, mida tähistatakse tähega α.

Ionisatsiooniaste näitab, missugune osa lahustunud elektrolüüdi molekulidest on antud lahuse tasakaaluseisundis ioonideks dissotsieerunud.

Seda osa arvestatakse harilikult gramm-molekulaarsetes hulkades. Sel juhul

$$\alpha = \frac{x}{n} \text{ ehk } \alpha = \frac{x}{n} 100\%, \tag{89}$$

kus x — antud lahuses vabade hüdratiseerunud ioonidena esinevate elektrolüüdi moolide arv;

n — lahustatud aine moolide üldarv (koosneb nii dissotsieerunud kui ka dissotsieerumata aine moolide arvust).

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni astet saab määrata mitmel erineval viisil. Vaatleme siin meetodit, mis põhineb van't Hoffi ja Raoult'i seaduste rakendamisel elektrolüütide lahustele.

Elektrolüüdi lahuse ruumalaühikus on osakesi — molekule ja ioone — kokku rohkem kui mitteelektrolüüdi ekvimolaarse lahuse samas ruumalas molekule. See avaldab mõju lahuste omadustele, mis sõltuvad lahustunud aine osakeste arvust. Antud juhul

$$\frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta t_k'}{\Delta t_k} = \frac{\Delta t_e'}{\Delta t_e} = i, \tag{90}$$

kus i — isotooniline koefitsient ehk van't Hoffi koefitsient, mille väärtus oleneb osakeste arvust antud lahuse ruumalaühikus;

π', $\Delta p'$, $\Delta t_k'$, $\Delta t_e'$ — vastavalt elektrolüüdi lahuse osmootne rõhk, aururõhu alanemine, külmumistemperatuuri langus ja keemistemperatuuri tõus;

π, Δp, Δt_k, Δt_e — mitteelektrolüüdi ekvimolaarse lahuse analoogilised suurused.

Seostest (90) selgub, et

a) elektrolüüdi lahuse osmootne rõhk

$$\pi' = i\pi = iCRT; \tag{91}$$

b) elektrolüüdi lahuse külmumistemperatuuri langus

$$\Delta t_k' = i\Delta t_k = i\frac{K_k \cdot 1000\, m}{ML}. \tag{92}$$

Elektrolüüdi lahuse keemistemperatuuri tõusu avaldis on täiesti analoogiline valemiga (92).

Isotooniline koefitsient i, dissotsiatsiooniaste α ja arv k, mis näitab, mitmeks iooniks dissotsieerub antud elektrolüüdi molekul, on omavahel järgmises seoses:

$$i = 1 + \alpha(k-1); \tag{93}$$

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}. \tag{94}$$

Need seosed võimaldavad arvutada elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet katseliselt (osmomeetriliselt, krüoskoopiliselt jne.) saadavate andmete põhjal.

Kõigi elektrolüütide lahustes $0 < \alpha \leq 1$.

Elektrolüütide tugevust arvestatakse orienteerivalt järgmiste normide alusel: kui $\alpha > 30\%$, siis on tegemist tugeva elektrolüüdiga; keskmise tugevusega elektrolüütidel asetseb α 2...30% piirides; kui $\alpha < 2\%$, siis on tegemist nõrga elektrolüüdiga. Mitteelektrolüütidel $\alpha = 0$.

Hapete ja aluste keemilise aktiivsuse ning dissotsiatsiooniastme võrdlemisel selgub otsene seos mainitud omaduste vahel.

Võib öelda, et

1) keskkonna aktiivne happelisus on tingitud vabade hüdratiseerunud vesinikioonide H^+ (täpsemalt oksooniumioonide H_3O^+) olemasolust;

2) keskkonna aktiivne aluselisus on tingitud vabade hüdratiseerunud hüdroksiidioonide OH' olemasolust;

3) hapete ja aluste tugevus (keemiline aktiivsus) oleneb nende dissotsiatsiooniastmest: mida suurem on dissotsiatsiooniaste, seda tugevam on vastav hape või alus.

Keskkonna happelis-aluselistel omadustel on väga tähtis osa mitmesugustes biokeemilistes protsessides ja kolloidprotsessides. Keskkonna happelisus mõjustab valgusüsteemide olekut. Vesinikioon (prooton) on paljude keemiliste reaktsioonide (estrite seebistamise, polüsahhariidide hüdrolüüsi jt.) puhul katalüsaatoriks; ta avaldab olulist mõju ka kivimite murenemisele ja muldade tekkimisele.

Happelis-aluselisi protsesse kasutatakse soolade saamisel, keskkondade neutraliseerimisel, hüdrolüüsi teostamisel, metallide söövitamisel jne. Keskkonna reaktsioon etendab väga tähtsat osa toiduainete tööstuses paljude tehnoloogiliste protsesside suunamisel, saaduste kvaliteedi parandamisel ja toiduainete säilitamisel.

§ 2. MASSITOIMESEADUSE RAKENDAMINE ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTELE. Nõrkade elektrolüütide lahustele kui tasakaalustunud homogeensetele süsteemidele on rakendatav massitoimeseadus. Näiteks etaanhappele (äädikhappele), mis dissotsieerub võrrandi

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO' + H^+$$

kohaselt, vastab tasakaalukonstandi avaldis

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO']}{[CH_3COOH]}.$$

Nurksulgudes on ioonide H^+ ja CH_3COO' tasakaalukontsentratsioonid grammioonides[1] liitri kohta ning dissotsieerumata etaanhappe molekulide kontsentratsioon moolides liitri kohta.

Ionisatsiooni tasakaalukonstanti nimetatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooni konstandiks. Nõrkade elektrolüütide puhul ei olene selle konstandi väärtus lahuse kontsentratsioonist. Näiteks etaanhappe dissotsiatsioonikonstandiks on saadud $K = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$. Allpool toodud katseandmed näitavad, et etaanhappe dissotsiatsioonikonstandi väärtus ei olene lahuse lahjendusest:

Lahjendus l/mool	13,57	868,4	3474,0
Dissotsiatsioonikonstant	$1{,}845 \cdot 10^{-5}$	$1{,}850 \cdot 10^{-5}$	$1{,}855 \cdot 10^{-5}$

Elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstandi väärtus oleneb temperatuurist.

Dissotsiatsioonikonstandil on püsiv väärtus (antud temperatuuril) ainult nõrkade elektrolüütide puhul. Tugevate elektrolüütide korral oleneb dissotsiatsioonikonstant lahuse kontsentratsioonist.

Toome näitena mõnede nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid (vt. lk. 188, ülal).

Et elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste oleneb lahuse kontsentratsioonist, siis on hapete ja aluste tugevust mugavam iseloomustada dis-

[1] Grammiooniks (g-iooniks) nimetatakse ioonide hulka, mille mass grammides võrdub iooni moodustavatele aatomitele vastavate aatommasside summaga. Näiteks H^+ g-iooni mass on 1 g, OH' g-iooni mass 17 g, CH_3COO' g-iooni mass 59 g jne. Grammioon koosneb $6 \cdot 10^{23}$ ioonist.

MONEDE NORKADE HAPETE JA ALUSTE DISSOTSIATSIOONI-KONSTANDID

(temperatuuril 25 °C)

Hape	K	Alus	K
Lämmastikushape	$4{,}0\cdot10^{-4}$	Piperidiin	$1{,}6\cdot10^{-3}$
Metaanhape	$1{,}8\cdot10^{-4}$	Metüülamiin	$4{,}0\cdot10^{-4}$
Etaanhape	$1{,}85\cdot10^{-5}$	Amooniumhüdroksiid	$1{,}8\cdot10^{-5}$
Propaanhape	$1{,}34\cdot10^{-5}$	Hüdrasiin	$1{,}7\cdot10^{-6}$
Butaanhape	$1{,}48\cdot10^{-5}$	Hüdroksüülamiin	$1{,}0\cdot10^{-8}$
Vesiniktsüaniidhape	$4{,}8\cdot10^{-10}$	Püridiin	$1{,}7\cdot10^{-9}$
Fenool	$1{,}0\cdot10^{-10}$	Fenüülamiin (aniliin)	$4{,}6\cdot10^{-10}$
Vesinikperoksiid	$2{,}4\cdot10^{-12}$		

sotsiatsioonikonstandi abil. Mida väiksem on happe või aluse dissotsiatsioonikonstant, seda nõrgem on vastav elektrolüüt. Etaanhape ($K=1{,}85\cdot10^{-5}$) näiteks on umbes 10 korda nõrgem metaanhappest ($K=1{,}8\cdot10^{-4}$) ja palju kordi tugevam vesiniktsüaniidhappest ($K=4{,}8\cdot10^{-10}$).

§ 3. LAHJENDUSSEADUS. Massitoimeseaduse abil on võimalik kindlaks teha kvantitatiivset vahekorda dissotsiatsiooniastme α, lahjenduse V ja dissotsiatsioonikonstandi K vahel.

Oletame, et v liitrit lahust sisaldab n mooli CH_3COOH, kusjuures happe dissotsiatsiooniaste selles lahuses on α. Dissotsieerunud CH_3COOH moolide arvu tähistame tähega x. Vastavalt valemile (89)

$$\alpha = \frac{\text{dissotsieerunud moolide arv}}{\text{moolide arv enne dissotsiatsiooni}} = \frac{x}{n}.$$

Seega dissotsieerunud moolide arv $x=\alpha n$, dissotsieerumata moolide arv aga $n-\alpha n=n(1-\alpha)$. Et lahuse ruumala on v liitrit, siis

ioonide $H^{\cdot}$ kontsentratsioon $[H^{\cdot}]=\frac{\alpha n}{v}$

ioonide CH_3COO' kontsentratsioon $[CH_3COO']=\frac{\alpha n}{v}$

dissotsieerumata molekulide kontsentratsioon $[CH_3COOH]=\frac{n(1-\alpha)}{v}$

Asetades tuletatud suurused etaanhappe dissotsiatsioonikonstandi valemisse

$$K=\frac{[CH_3COO']\cdot[H^{\cdot}]}{[CH_3COOH]},$$

saame

$$K=\frac{\alpha^2n^2}{v^2}:\frac{n(1-\alpha)}{v}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot\frac{n}{v}. \qquad (a)$$

Avaldis $\frac{n}{v}$ kujutab endast elektrolüüdi kontsentratsiooni moolides liitri kohta. Kui tähistame selle tähega C, siis omandab valem *(a)* kuju

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C. \qquad (95)$$

Valem (95) on nn. lahjendusseaduse analüütiliseks väljenduseks. See valem seob omavahel elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstandi, dissotsiatsiooniastme ja kontsentratsiooni väärtusi.

Valemis *(a)* väljendab kontsentratsiooni murd $\frac{n}{v}$. Jagades selle murru lugejat ja nimetajat suurusega n, saame

$$C = \frac{n}{v} = \frac{n:n}{v:n} = \frac{1}{v/n} = \frac{1}{V},$$

kus V tähistab lahjendust, s. o. lahuse ruumala liitrites, milles sisaldub 1 grammekvivalent elektrolüüti.

Paigutades valemis (95) suuruse C asemele sellega võrdse suuruse $\frac{1}{V}$, saame

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}. \qquad (96)$$

Suurus α on nõrkade hapete ja aluste puhul väga väike. Seetõttu võime temast valemi (95) nimetajas loobuda, eeldades, et $1-\alpha \approx 1$. Siis saame

$$K \approx \alpha^2 C \text{ ja } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}. \qquad (97)$$

See valem võimaldab lihtsal viisil arvutada nõrga happe või leelise elektrolüütilise dissotsiatsiooni astet, kui lahuse kontsentratsioon ja konstant K on teada.

§ 4. LAHUSTE AKTIIVNE HAPPELISUS. Nagu eespool mainitud, on lahuse aktiivne («vaba») happelisus tingitud vabade hüdratiseerunud vesinikioonide $H^{\cdot}$ (täpsemalt oksooniumioonide $H_3O^{\cdot}$) sisaldumisest lahuses. Nende ioonide kontsentratsiooni (grammioonides liitri kohta) saab ühealuseliste hapete puhul arvutada järgmiselt:

$$[H^{\cdot}] = \alpha C = K/\alpha = \sqrt{KC}, \qquad (98)$$

kus α — elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste;
C — happe kontsentratsioon g-ekv/l (happe lahuse normaalsus);
K — dissotsiatsioonikonstant.

§ 5. VEE DISSOTSIATSIOON. VESINIKUEKSPONENT *(pH)*. Vesi laguneb ioonideks vastavalt võrrandile

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'. \qquad (99)$$

Vee dissotsiatsiooniaste ($\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$) on väga väike suurus. Nii on 556 000 000 vee molekulist toatemperatuuril dissotsieerunud keskmiselt ainult üks molekul. Sellele vaatamata on vee ionisatsioonil väga oluline tähtsus.

Vett võime käsitleda nõrga elektrolüüdina; tema dissotsiatsioonikonstandi avaldis on järgmine:

$$K = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [OH']}{[H_2O]}, \qquad (100)$$

kus $[H^{\cdot}]$ ja $[OH']$ tähistavad vastavalt vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsiooni vees grammioonides liitri kohta, $[H_2O]$ aga vee moolide hulka ühes liitris vees. Vee dissotsiatsioonikonstant oleneb temperatuurist. Temperatuuril 22 °C $K = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$.

Et $[H_2O] = 1000 : 18 = 55{,}56$ mool/l, siis saame avaldist (100) teisendades

$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = K \cdot [H_2O] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 10^{-14}$ (temperatuuril 22 °C).

Vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioonide korrutist vees (väljendatuna gramm-ioonides liitri kohta) nimetatakse veeioonkorrutiseks ja tähistatakse sümboliga K_v:

$$K_v = [H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-14} \text{ (temperatuuril 22 °C).} \qquad (101)$$

Ioonkorrutis K_v on antud temperatuuril püsiv suurus mitte ainult vee puhul, vaid ka kõigi ainete (sealhulgas hapete ja aluste) vesilahuste puhul.

Puhtas vees ja neutraalsetes vesilahustes on vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioonid võrdsed:

$$[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7} \text{ g-ioon/l.}$$

Seega neutraalses keskkonnas

$$[H^{\cdot}] = 10^{-7} \text{ g-ioon/l} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ g/l;}$$
$$[OH'] = 10^{-7} \text{ g-ioon/l} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ g/l.}$$

Happelistes keskkondades $[H^{\cdot}] > [OH']$. $[H^{\cdot}]$ suurenemisel $[OH']$ väheneb, kusjuures vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioonide korrutis jääb muutumatuks ($K_v = 10^{-14}$).

Näide. HCl 0,001-normaalse lahuse puhul $[H^{\cdot}] = 10^{-3}$; $[OH'] = 10^{-11}$ ($\alpha = 1$); $K_v = [H^{\cdot}] \cdot [OH'] = 10^{-3} \cdot 10^{-11} = 10^{-14}$.

Aluselistes keskkondades $[H^{\cdot}] < [OH']$. Kuid ka sel juhul jääb vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioonide korrutis püsivaks suuruseks.

Näide. NaOH 0,01-normaalse lahuse puhul $[OH'] = 10^{-2}$ ($\alpha = 1$); $[H^{\cdot}] = 10^{-12}$; $K_v = 10^{-2} \cdot 10^{-12} = 10^{-14}$.

Vee ioonkorrutist kasutades saame seega mistahes keskkonna reaktsiooni (neutraalset, happelist või aluselist) kvantitatiivselt väljendada vesinikioonide kontsentratsiooni abil.

Näide. Kui $[H^{\cdot}] = 10^{-5}$ g-ioon/l, siis $[OH'] = 10^{-14} : 10^{-5} = 10^{-9}$ g-ioon/l (happeline keskkond); kui $[H^{\cdot}] = 10^{-10}$ g-ioon/l, siis $[OH'] = 10^{-14} : 10^{-10} = 10^{-4}$ g-ioon/l (aluseline keskkond).

Praktikas kasutatakse keskkonna reaktsiooni kvantitatiivseks iseloomustamiseks tavaliselt mitte vesinikioonide kontsentratsiooni, vaid selle negatiivset kümnendlogaritmi. Viimati mainitud suurust nimetatakse vesinikueksponendiks ja tähistatakse sümboliga *pH*. Seega

$$pH = -\lg[H^{\cdot}]. \qquad (102)$$

$[H^{\cdot}]$ väärtuste ümberarvutamisel *pH* ühikuteks ja vastupidi on enamikul juhtudel küllaldane kasutada järgmist logaritmide tabelit.

LOGARITMIDE TABEL

(kahekohalised mantissid)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	00	04	08	11	15	18	20	23	26	28
2	30	32	34	36	38	40	41	43	45	46
3	48	49	51	52	53	54	56	57	58	59
4	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
5	70	71	72	72	73	74	75	76	76	77
6	78	79	79	80	81	81	82	83	83	84
7	85	85	86	86	87	88	88	89	89	90
8	90	91	91	92	92	93	93	94	94	95
9	95	96	96	97	97	98	98	99	99	99

Neutraalse keskkonna ja puhta vee korral $[H^{\cdot}] = [OH']$; temperatuuril 22 °C $[H^{\cdot}] = 10^{-7}$ g-ioon/l ja $pH = 7$.

Happelises keskkonnas $[H^{\cdot}] > [OH']$; $[H^{\cdot}] > 10^{-7}$ g-ioon/l ja $pH < 7$.

Aluselises keskkonnas $[H^{\cdot}] < [OH']$; $[H^{\cdot}] < 10^{-7}$ g-ioon/l ja $pH > 7$.

Tabelis lehekülgel 192 on toodud keskkondade iseloomustus $[H^{\cdot}]$ ja *pH* väärtuste järgi.[1]

Seega:

1) mida happelisem on lahus, seda suurem on temas vesinikioonide kontsentratsioon ja seda väiksem on *pH* väärtus;

2) mida aluselisem on lahus, seda väiksem on temas vesinikioonide kontsentratsioon ja seda suurem on *pH* väärtus;

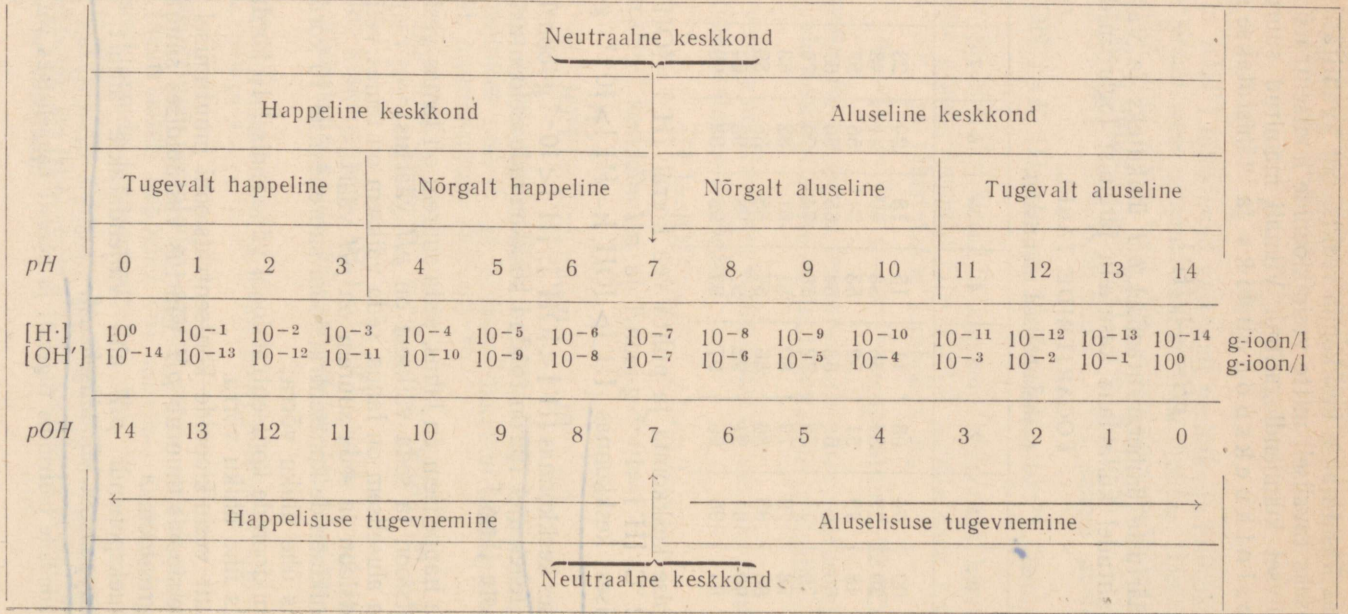
3) vesinikioonide kontsentratsiooni suurenemisel 10 korda väheneb *pH* väärtus ühe ühiku võrra;

4) vesinikioonide kontsentratsiooni vähenemisel 10 korda suureneb *pH* väärtus ühe ühiku võrra.

Järelikult vesinikioonide kontsentratsiooni muutumisel geomeetrilises progressioonis muutub *pH* väärtus vastupidises suunas aritmeetilises progressioonis.

Vesinikueksponendi *pH* abil väljendatakse ainult keskkonna aktiivset happelisust või aluselisust.

[1] Keskkondade jaotamine tugevalt ja nõrgalt happelisteks või aluselisteks on tinglik.


Neutraalne keskkond
Happeline keskkond
Aluseline keskkond
Tugevalt happeline
Nõrgalt happeline
Nõrgalt aluseline
Tugevalt aluseline
pH
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
[H·] 10⁰ 10⁻¹ 10⁻² 10⁻³ 10⁻⁴ 10⁻⁵ 10⁻⁶ 10⁻⁷ 10⁻⁸ 10⁻⁹ 10⁻¹⁰ 10⁻¹¹ 10⁻¹² 10⁻¹³ 10⁻¹⁴ g-ioon/l
[OH'] 10⁻¹⁴ 10⁻¹³ 10⁻¹² 10⁻¹¹ 10⁻¹⁰ 10⁻⁹ 10⁻⁸ 10⁻⁷ 10⁻⁶ 10⁻⁵ 10⁻⁴ 10⁻³ 10⁻² 10⁻¹ 10⁰ g-ioon/l
pOH
14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
Happelisuse tugevnemine
Aluselisuse tugevnemine
Neutraalne keskkond

Toome näitena mõningaid *pH* väärtusi: maomahl — 1,5...2,0; kraanivesi — umbes 7,5; tavaline destilleeritud vesi — 6 või isegi 5; vihmavesi — 5,9; turbavesi — 4...4,5. Enamik bioloogilisi protsesse kulgeb keskkondades, mille *pH* on 7 lähedal (5 kuni 9 vahemikus), seega nõrgalt happelistes, neutraalsetes või nõrgalt aluselistes keskkondades.

Tehnoloogilise protsessi ja valmisproduktide kvaliteedi kontroll *pH* väärtuse järgi etendab tähtsat osa peaaegu kõigis toiduainete tööstuse harudes. Näitena võib nimetada leivatööstust. Kui leib on ebapiisavalt happeline, siis võib temas soojal aastaajal areneda niinimetatud kartulihaigus, mis võib muuta kasutamiskõlbmatuks kümneid tonne leiba. Uurimised on näidanud, et taigna ja leiva happelisuse astme tõstmine väldib olulisel määral leiva riknemist. Suurt mõju avaldab *pH* väärtus paljude fermentatiivsete protsesside kulgemisele õlle-, leiva-, veini-, tärklise- ja siirupitööstuses, hüdrolüüsitööstuses ja mujal.

Vastavalt seosele (101)

$$[H^{\cdot}]\cdot[OH']=10^{-14}. \qquad (a)$$

Logaritmime seda avaldist:

$$\lg[H^{\cdot}]+\lg[OH']=-14. \qquad (b)$$

Muudame märgid vastupidisteks:

$$(-\lg[H^{\cdot}])+(-\lg[OH'])=14. \qquad (c)$$

Selles avaldises $-\lg[H^{\cdot}]=pH$; $-\lg[OH']$ kujutab endast hüdroksiidioonide kontsentratsiooni negatiivset kümnendlogaritmi, mida nimetatakse hüdroksiidieksponendiks ja tähistatakse sümboliga *pOH*. Hüdroksiidieksponent väljendab aktiivset aluselisust.

Eespool toodut arvestades võime avaldise *(c)* kirjutada kujul

$$pH+pOH=14. \qquad (103)$$

See seos võimaldab ka aktiivset aluselisust väljendada *pH* kaudu.

Näide. Arvutada NaOH 0,05-normaalse lahuse *pH* ($\alpha=0{,}92$).

Lahendus. $[OH']=C\alpha=0{,}05\cdot0{,}92=4{,}6\cdot10^{-2}$ g-ioon/l;

$pOH=-\lg[OH']=-\lg(4{,}6\cdot10^{-2})=1{,}34$;

$pH=14-pOH=14-1{,}34=12{,}66$.

§ 6. INDIKAATORITE TEOORIA. Keskkonna reaktsiooni kontrollimiseks kasutatakse praktikas spetsiaalseid reaktiive, mille värvus muutub olenevalt ioonide $H^{\cdot}$ või OH' kontsentratsioonist. Selliseid reaktiive nimetatakse indikaatoriteks (ladina k. *indicator* — näitaja). Kõige tavalisemate indikaatorite hulka kuuluvad lakmus, fenoolftaleiin ja metüüloranž.

Indikaatoreid, mille värvus on happelises ja aluselises keskkonnas erinev, nimetatakse kahevärvilisteks (lakmus, metüüloranž). Indikaatoreid, mis omavad iseloomulikku värvust ainult ühes kesk-

konnas (happelises või aluselises), jäädes teises keskkonnas värvusetuks, nimetatakse *ühevärvilisteks* (fenoolftaleiin).

Arvatakse, et indikaatorid esinevad lahustes kahe omavahel tasakaalus oleva tautomeerse vormina,[1] millest üks on mitteelektrolüüt (nn. pseudohape või vastavalt pseudoalus), teine aga nõrk elektrolüüt.

Kui indikaatori mitteelektrolüütilist vormi tinglikult tähistame sümboliga HIND, elektrolüütilist vormi aga sümboliga HInd, siis saame ühevärvilise indikaatori fenoolftaleiini lahuse tasakaaluseisundit väljendada järgmiselt:

$$\underset{\text{värvuseta}}{\text{HIND}} \rightleftarrows \underset{\text{värviline}}{\text{HInd}} \rightleftarrows \text{H}^{\cdot} + \text{Ind}'. \qquad (a)$$

HInd on nõrk elektrolüüt. Seetõttu võime tema dissotsiatsiooni tasakaalu suhtes rakendada massitoimeseadust ja kirjutada dissotsiatsioonikonstandi valemi

$$K = \frac{[\text{H}^{\cdot}] \cdot [\text{Ind}']}{[\text{HInd}]}. \qquad (104)$$

Sellest valemist tulenevad järgmised järeldused.

1. Happe lisamisel indikaatori lahusele nihkub tasakaal *(a)* vasakule:

$$\text{H}^{\cdot} + \underset{\text{värviline}}{\text{Ind}'} \rightarrow \text{HInd} \rightarrow \underset{\text{värvuseta}}{\text{HIND}}. \qquad (b)$$

Lisatav hape tõrjub indikaatori dissotsiatsiooni tagasi, indikaator läheb üle mitteelektrolüütilisse tautomeersesse vormi ja anioonile Ind' iseloomulik värvus kaob.

2. Leelise, näiteks NaOH lisamisel seostuvad vesinikioonid ja tasakaal *(a)* nihkub dissotsiatsiooni suunas:

$$\underset{\text{värvuseta}}{\text{HIND}} \rightarrow \text{NaInd} \rightarrow \text{Na}^{\cdot} + \underset{\text{värviline}}{\text{Ind}'}. \qquad (c)$$

Värviliste anioonide Ind' hulk suureneb ja lahuse värvus intensiivistub. Kahevärviliste indikaatorite puhul, millel on olemas värvus nii happelises kui ka aluselises keskkonnas, võime kirjutada[2]

$$\underset{\substack{\text{mitte-}\\\text{elektrolüüt}\\\text{(värvus } A\text{)}}}{\text{HIND}} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{elektro-}\\\text{lüüt}\\\text{(värvus } B\text{)}}}{\text{HInd}} \rightleftarrows \text{H}^{\cdot} + \text{Ind}'. \qquad (d)$$

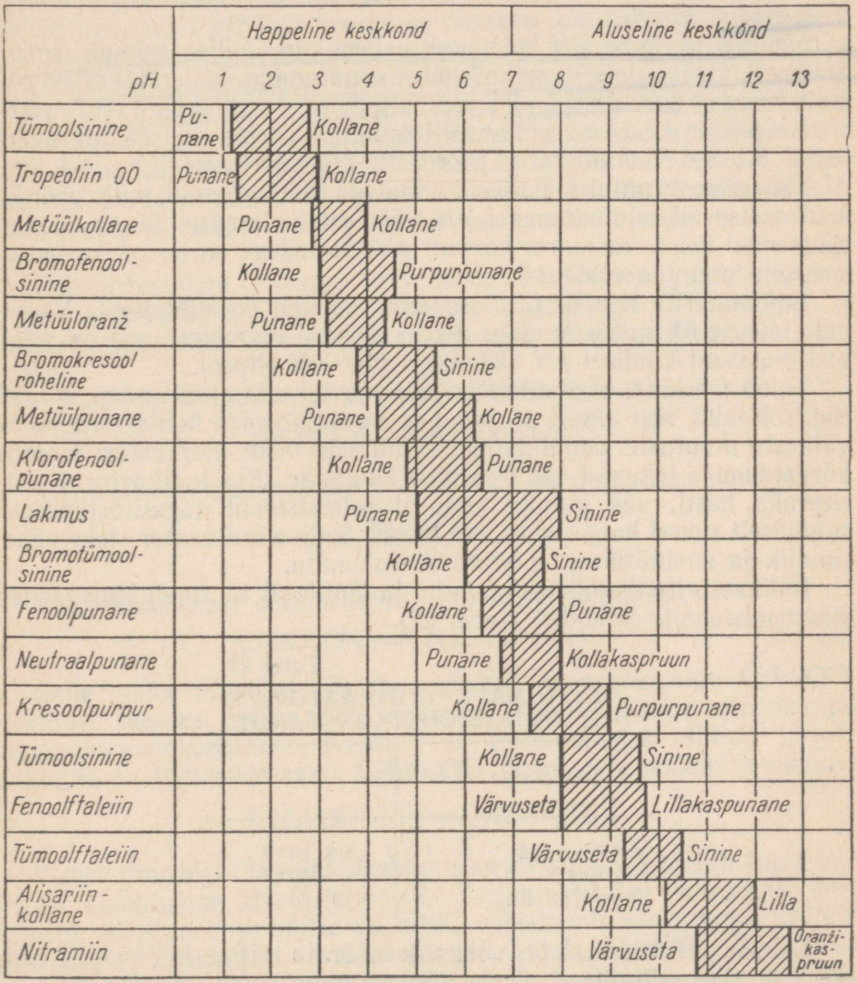
Kahevärvilisel indikaatoril metüüloranžil näiteks on värvus *A*

[1] Tautomeerideks nimetatakse isomeerseid aineid, mis kergesti muunduvad üksteiseks aatomite molekulisisese ümberpaigutumise teel. Orgaanilises keemias tuntakse paljusid aineid, mis kujutavad endast erinevate tautomeersete vormide tasakaalusüsteeme.

[2] Siin on silmas peetud happelisi indikaatoreid, mida esineb aluselistest rohkem. Analoogilised kaalutlused kehtivad ka selliste indikaatorite puhul, mis on nõrgad alused.

punane ja värvus *B* kollane. Happe lisamisel nihkub tasakaal *(d)* vasakule ja lahus omandab punase värvuse. Leelise lisamisel nihkub tasakaal paremale, kollase värvusega anioonide Ind′ hulk suureneb ja lahuse värvus muutub kollaseks.

Happelises keskkonnas püsivat vormi nimetatakse indikaatori happevormiks ja aluselises keskkonnas püsivat vormi alusevormiks. Mõlema vaadeldud indikaatori — fenoolftaleiini ja metüüloranži — happevormiks on mitteelektrolüütiline vorm HIND, mis fenoolftaleiini puhul on värvuseta ja metüüloranži puhul punane. Nimetatud indikaatorite alusevorm vastab dissotsieerunud olekule,



Joon. 51. Tähtsamate indikaatorite värvuse pöördealad.

milles indikaatori värvuse määrab kindlaks orgaanilise aniooni värvus (metüüloranžil kollane ja fenoolftaleiinil lillakaspunane).

Igasugusele vesinikioonide kontsentratsioonile ja seega keskkonna *pH* väärtusele vastab teatav kindel tasakaal indikaatori happe- ja alusevormi vahel. Kahevärviliste indikaatorite puhul kattub seejuures ühe vormi värvus teise vormi värvusega. Kui näiteks keskkonna happelisus väheneb, siis kahaneb happevormi sisaldus ja kasvab alusevormi sisaldus indikaatori lahuses. Silm aga hakkab märkama indikaatori värvuse muutumist alles siis, kui alusevormi kontsentratsioon ületab teatava piiri, s. o. alates teatavast *pH* väärtusest. Igal indikaatoril on ka olemas teatav kindel *pH* väärtus, mille puhul silm enam ei märka happevormi värvust.

Nimetatud kahe *pH* väärtuse vahemikku, milles toimub antud indikaatori värvuse silmaga märgatav muutumine, nimetatakse indikaatori pöördealaks ehk täpsemalt indikaatori värvuse pöördealaks. Fenoolftaleiini pöördeala asetseb *pH* väärtustel 8...9,8, metüüloranži pöördeala *pH* väärtustel 3,1...4,4 jne.

Tänapäeval tuntakse paljusid erinevaid indikaatoreid, mille pöördealad asetsevad mitmesugustel *pH* väärtustel. Joonisel 51 on toodud tähtsamad neist, kusjuures kõrvuti pöördealadega on antud ka tautomeersete vormide värvused.

Indikaatorite happe- ja alusevormi mõisted on suhtelised. Vastavalt joonise 51 andmeile oleks õigem rääkida vormidest, mis on püsivad teatavast kindlast *pH* väärtusest ülal- või allpool.

Tuleb märkida, et indikaatoriteks saavad olla ainult väga nõrgad elektrolüüdid, sest ainult sel juhul on vesinikioonide kontsentratsiooni väikeste muutuste puhul kindlustatud värviliste indikaatori ioonide kõrvaldumine lahusest või ilmumine lahusesse. Kui indikaator dissotsieeruks hästi, siis kuluks tema dissotsiatsiooni tagasitõrjumiseks suhteliselt suurel hulgal alust või hapet. Selline indikaator oleks vähetundlik ja analüütiliseks otstarbeks sobimatu.

Indikaatorite dissotsiatsiooniaste ja järelikult ka tundlikkus oleneb dissotsiatsioonikonstandist (tabel 27).

Tabel 27

TUNTUIMATE INDIKAATORITE DISSOTSIATSIOONIKONSTANDID

Indikaator	K
Metüüloranž	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
Lakmus	$\sim 10^{-7}$
Fenoolftaleiin	$8 \cdot 10^{-10}$

Lahuse *pH* väärtust on võimalik määrata mitme indikaatori abil, mis valitakse selliselt, et nende värvuse muutumine toimuks järk-järgult suurenevatel *pH* väärtustel. Kui näiteks metüülkollane on uuri-

tavas lahuses kollase värvusega, siis on selle lahuse *pH* vähemalt 4 (vt. joon. 51). Kui samas lahuses metüülpunase värvus jääb punaseks, siis ei ole *pH* väärtus üle 6,2. Seega jõuame järeldusele, et uuritava lahuse *pH* asetseb 4 ja 6,2 vahel. Sobivaid indikaatoreid ja nende indikaatorite sobivaid kontsentratsioone valides saame näidatud piirkonda ahendada ja lahuse *pH* täpsemalt määrata.

§ 7. PUHVERSEGUD. Lahustades vees näiteks etaanhappe ja selle mingi soola (naatriumetanaadi CH_3COONa) segu, veendume, et saadav lahus säilitab püsivalt oma *pH* väärtuse. Seda lahust võib mitmekordselt lahjendada, sellele võib lisada teataval hulgal hapet või leelist jne., kuid *pH* jääb seejuures peaaegu muutumatuks. Lahuseid, mis on suutelised püsivalt säilitama oma *pH* väärtust vaatamata kontsentratsiooni muutmisele, happe või leelise lisamisele, nimetatakse puhverlahusteks ehk puhverssegudeks. Tugeva puhverdustoimega on näiteks valkained. Nii tuleks vereseerumi keskkonnas indikaatori värvuse muutmiseks lisada leelist 40...70 korda, hapet aga 327 korda rohkem kui vee keskkonnas. Nõrkade hapete või nõrkade aluste ja nende soolade segudel on tavaliselt tugev puhverdustoime.

Puhverdustoime teooriaga tutvumiseks käsitleme nn. atsetaatpuhversegu, mis kujutab enesest etaanhappe (äädikhappe) ja selle naatriumisoola (naatriumetanaadi ehk naatriumatsetaadi) vesilahust.

Etaanhape dissotsieerub vastavalt võrrandile

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO' + H^{\cdot}. \qquad (a)$$

Tema dissotsiatsioonikonstandi avaldis on järgmine:

$$K = \frac{[H^{\cdot}]\,[CH_3COO']}{[CH_3COOH]}. \qquad (b)$$

Naatriumetanaat dissotsieerub vesilahuses järgmiselt:

$$CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COO' + Na^{\cdot}. \qquad (c)$$

Selle soola manulus tõstab tugevasti etanaatioonide CH_3COO' sisaldust lahuses, mille tõttu suureneb lugeja väärtus etaanhappe dissotsiatsioonikonstandi avaldises ja tasakaal *(a)* nihkub järsult vasakule — dissotsieerumata CH_3COOH molekulide tekkimise suunas:

$$CH_3COO' + H^{\cdot} \rightarrow CH_3COOH.$$

Teiste sõnadega: lahuses sisalduv sool CH_3COONa tõrjub tugevasti tagasi etaanhappe dissotsiatsiooni. Seejuures tuleb arvestada veel asjaolu, et etaanhape üldse on nõrk, vähedissotsieeruv hape. Sellest järeldub, et CH_3COOH tasakaalukontsentratsioon avaldise *(b)* nimetajas võrdub praktiliselt etaanhappe kogu kontsentratsiooniga lahuses, mida tähistame sümboliga [hape]. Seega

$$[CH_3COOH] = [hape]\ \text{g-ekv/l}. \qquad (d)$$

Edasi, etaanhappe dissotsiatsiooni tagasitõrjumise tõttu etanaatioonide CH_3COO' kontsentratsioon lahuses peaaegu ei sõltu happe sisaldusest, vaid selle määrab ära soola etanaatioonide kontsentratsioon. Viimane võrdub soola kontsentratsiooni ([sool]) ja dissotsiatsiooniastme korrutisega:

$$[CH_3COO'] = [CH_3COONa] \cdot \alpha = [sool] \cdot \alpha. \qquad (e)$$

Asetades avaldised *(d)* ja *(e)* valemisse *(b)*, saame

$$K = \frac{[H^+] \cdot [sool] \cdot \alpha}{[hape]}.$$

Seega happelise puhversegu korral

$$[H^+] = K \frac{[hape]}{[sool] \cdot \alpha}. \qquad (105)$$

Küllalt lahjade soolalahuste puhul $\alpha = 1$ ja valem (105) lihtsustub:

$$[H^+] = K \frac{[hape]}{[sool]}. \qquad (106)$$

Toome mõningaid näiteid nende valemite rakendamise kohta atsetaat-puhversegude puhul.

1. Lahjendamise mõju. Arvutame 0,1-normaalse, 0,01-normaalse ja 0,001-normaalse atsetaat-puhverlahuse *pH* väärtuse (iga järgmine nendest lahustest on saadud eelmise kümnekordsel lahjendamisel). Etaanhappe dissotsiatsioonikonstant $K = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$.

a) 0,1-normaalne lahus. Puhversegu komponentide kontsentratsioonid on $[CH_3COOH] = 0{,}1$ ja $[CH_3COONa] = 0{,}1$. Naatriumetanaadi dissotsiatsiooniaste $\alpha = 0{,}79$.

Asetame need suurused puhversegu valemisse (105):

$$[H^+] = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \frac{0{,}1}{0{,}1 \cdot 0{,}79} = 2{,}5 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}6.$$

b) 0,01-normaalne lahus. Sel juhul $[CH_3COOH] = 0{,}01$; $[CH_3COONa] = 0{,}01$; $\alpha = 0{,}87$.

$$[H^+] = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \frac{0{,}01}{0{,}01 \cdot 0{,}87} = 2{,}14 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}67.$$

c) 0,001-normaalne lahus: $[CH_3COOH] = 0{,}001$; $[CH_3COONa] = 0{,}001$; $\alpha = 1$.

$$[H^+] = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \frac{0{,}001}{0{,}001 \cdot 1} = 1{,}85 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}73.$$

Võrreldes saadud tulemusi, näeme, et atsetaat-puhversegu lahjendamisel lahuse *pH* peaaegu ei muutu.

2. Happe lisamise mõju. Võtame atsetaat-puhversegu, mis sisaldab 0,1 g-ekv/l CH_3COOH ja 0,1 g-ekv/l CH_3COONa. Nagu eespool selgus, on sellise segu *pH* väärtus 4,6. Lisame sellele segule vesinikkloriidhapet (soolhapet) sellise arvestusega, et tekiks lahus, mis sisaldab 0,01 g-ekv/l HCl. Arvutame saadud lahuse *pH*.

Vesinikkloriidhape on tugev elektrolüüt. Nimetatud kontsentratsiooniga lahuses on HCl molekulid täielikult dissotsieerunud vastavalt võrrandile $HCl \rightarrow H^+ + Cl'$. Vesinikkloriidhappe vesinikioonid seovad lahuses leiduvaid etanaatioone CH_3COO' vähedissotsieeruvaks etaanhappeks:

$$\underset{(HCl)}{H^{\cdot}} + \underset{(CH_3COONa)}{CH_3COO'} \rightarrow CH_3COOH. \qquad (f)$$

Reaktsiooni *(f)* arvel suureneb etaanhappe kontsentratsioon, omandades väärtuse 0,1+0,01=0,11, ja väheneb soola CH_3COONa kontsentratsioon, omandades väärtuse 0,1—0,01=0,09. Asetame kontsentratsioonide uued väärtused valemisse (105):

$$[H^{\cdot}] = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \frac{0{,}11}{0{,}09 \cdot 0{,}79} = 2{,}8 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}6$$

(arv 0,79 nimetajas on naatriumetanaadi dissotsiatsiooniaste).

Sellest näeme, et 0,01 g-ekv/l HCl lisamine ei muuda märgatavalt puhversegu *pH* väärtust, s. o. vesinikioonide kontsentratsiooni segus. Sama happekoguse lisamine puhtale veele aga suurendaks vesinikioonide kontsentratsiooni 100 000 korda (puhtas vees $[H^{\cdot}]=10^{-7}$, HCl 0,01-normaalses lahuses $[H^{\cdot}]=10^{-2}$).

Analoogiliselt saab tõestada, et ka leelise lisamine ei muuda nimetamisväärselt puhversegude *pH* väärtust.

Praktikas kasutatakse lisaks atsetaatsegule veel paljusid erinevaid puhversegusid: HCOOH + HCOONa, C_6H_5COOH + C_6H_5COONa, $NaH_2PO_4+Na_2HPO_4$ jne. Viimati nimetatud segus, mida nimetatakse fosfaatseguks, on esimesel soolal happe funktsioon ja teisel soola funktsioon. Seetõttu võiks selle segu koostist kujutada järgmiselt: $HNaHPO_4+Na_2HPO_4$. Kasutatakse ka aluselisi puhversegusid, mille *pH*>7 (näiteks NH_4OH+NH_4Cl). Selliste segude puhul saab analoogiliselt happeliste segudega tõestada, et kui $\alpha=1$, siis

$$[OH'] = K\frac{[alus]}{[sool]}. \qquad (107)$$

Teades hüdroksiidioonide kontsentratsiooni sellistes segudes, saame kergesti arvutada aluseliste puhversegude $[H^{\cdot}]$ ja *pH* väärtusi. Tuntakse ka keerukama koostisega puhversegusid, näiteks H_3BO_3+KCl+ $+NaOH$. Olenevalt komponentide suhtest asetseb selle segu *pH* väärtus 7,8...10 piires.

Nagu nähtub puhversegude põhivalemeist

$$[H^{\cdot}] = K\frac{[hape]}{[sool]} \text{ ja } [OH'] = K\frac{[alus]}{[sool]},$$

oleneb antud puhversegu *pH* väärtus suurel määral segu komponentide kontsentratsioonide vahekorrast. Vesinikioonide kontsentratsioon happelises puhversegus on võrdeline happe dissotsiatsioonikonstandi ja happe kontsentratsiooniga ning pöördvõrdeline soola kontsentratsiooniga.

Muutes puhversegu komponentide kontsentratsioonide suhet, võime saada rea lahuseid, milles *pH* väärtus järk-järgult muutub.

Puhversegusid kasutatakse laboratooriumides lahuste *pH* määramiseks kolorimeetrilisel (indikaatori-) meetodil.

§ 8. TUGEVATE ELEKTROLÜÜTIDE TEOORIA. Debye' ja Hückeli teooria kohaselt dissotsieeruvad tugevad elektrolüüdid praktiliselt täielikult mitte ainult lahjendatud lahustes, vaid igasuguse kontsentratsiooniga lahustes ($\alpha=1$).

Soolade kristallid koosnevad ioonidest. Lahustumisel eralduvad

need ioonid üksteisest. Osakeste vaba liikumist lahuses aga takistavad ioonidevahelised elektrostaatilised jõud. Seetõttu sarnaneb ioonide paigutus lahuses teataval määral nende paigutusega kristallides: iga lahuses olev ioon on ümbritsetud vastandmärgilistest ioonidest, mis moodustavad nn. ioonatmosfääri ehk ioonipilve (kusjuures niisuguse ioonipilve iga ioon on omakorda tsentriks teisele ioonipilvele, mis teda ümbritseb). Näiteks NaCl lahuses ümbritseb iga iooni Na^+ ioonide Cl^- pilv ja iga iooni Cl^- omakorda ioonide Na^+ pilv.

Soojusliikumise protsessis püüab tsentraalne ioon just nagu vabaneda teda ümbritsevast ioonatmosfäärist, mille tulemusel ioonipilv deformeerub, muutudes ebasümmeetriliseks. Liikuva iooni järel moodustub vastandmärgiliselt laetud ioonide liig, mis takistab tsentraalse iooni edasiliikumist. Välise potentsiaalide vahe rakendamisel elektrolüüdi lahusele hakkavad tsentraalne ioon ja ioonipilv liikuma vastupidistes suundades. See avaldab tsentraalse iooni liikumisele pidurdavat mõju, mida veelgi suurendab ioonipilve hüdratatsioon. Seetõttu on tugeva elektrolüüdi lahuse katseliselt leitav elektrijuhtivus väiksem väärtusest, mis tal oleks siis, kui kõik ioonid saaksid elektriväljas takistamatult liikuda.

Seega käituvad tugevate elektrolüütide mitte eriti lahjad vesilahused selliselt, nagu oleks neis vabu ioone vähem, kui vastab lahuse analüütilisele kontsentratsioonile. Seetõttu on kasutusele võetud ioonide efektiivse kontsentratsiooni mõiste, mida nimetatakse ka aktiivsuseks ja tähistatakse tähega a. Nimetatud suurus on analoogiline vabade hüdratiseerunud ioonide kontsentratsiooniga (vastavalt klassikalisele elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriale).

Antud liiki ioonide analüütilise kontsentratsiooni C ja aktiivsuse a vahel valitseb seos

$$a = fC, \tag{108}$$

kus f tähistab aktiivsustegurit (suurust, mis on teataval määral analoogiline dissotsiatsiooniastmega α).

Aktiivsustegur f võtab summaarselt arvesse kõiki mõjusid elektrolüüdi lahuses (iga antud iooni vastastikust toimet kõigi teda ümbritsevate vastand- ja samamärgiliste ioonidega, ioonide assotsiatsiooni, hüdratatsiooni ja teiste efektide mõju).

Nagu elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste α, nii ka aktiivsustegur f suureneb lahuse lahjenemisel, lähenedes ühele. Piirjuhul, s. o. lõpmatu lahjenduse korral, kus vastastikune toime ioonide vahel praktiliselt puudub, võrdub ioonide aktiivsus nende tegeliku sisaldusega lahuses (s. o. elektrolüüdi analüütilise kontsentratsiooniga): $a = C$. Aktiivsustegur näitab seega, missugusel määral erineb ioonide käitumine elektrolüüdi lahuses antud kontsentratsiooni puhul nende käitumisest lahuse lõpmatu lahjenduse korral.

10. PEATÜKK

ELEKTROLÜÜTIDE ELEKTRIJUHTIVUS

§ 1. ELEKTRIJUHTIVUS. Tehakse vahet esimest ja teist liiki elektrijuhtide vahel. Metallid, grafiit ja süsi on esimest liiki juhid. Elektrivoolu kandjaiks on nendes elektronid, mille voolamine sarnaneb gaasi voolamisega mööda torustikku. Vool suundub mööda vooluahelat katoodilt anoodile. Elektrolüütide sulatistes ja lahustes on elektrivoolu kandjaiks ioonid. Selliseid aineid nimetatakse teist liiki juhtideks.

Elektrijuht osutab elektrivoolule teatavat takistust. Takistuse mõõtühikuks on oom (Ω). Oom on 106,3 cm pikkuse ja 1 mm² suuruse ristlõikepinnaga elavhõbedasamba takistus temperatuuril 0 °C.

Mitmesuguste materjalide takistust elektrivoolule iseloomustatakse nende eritakistusega. Eritakistuseks nimetatakse antud materjalist valmistatud 1 cm pikkuse ja 1 cm² suuruse ristlõikepinnaga keha (s. o. 1-sentimeetrise servapikkusega kuubi) takistust.[1] Eritakistust tähistatakse kreeka tähega ϱ.

Elektrijuhi takistus oomides

$$R = \varrho \frac{l}{S}, \tag{109}$$

kus l — juhi pikkus;
S — juhi ristlõike pindala.

Siit

$$\varrho = R \frac{S}{l}.$$

Kui juhi pikkust mõõdetakse sentimeetrites ja ristlõike pindala ruutsentimeetrites, siis tuleb eritakistuse ϱ mõõtühikuks Ω·cm ($[\varrho] = \Omega \cdot \frac{cm^2}{cm} = \Omega \cdot cm$). SI süsteemis on ϱ mõõtühikuks Ω · m.

Elektrolüütide lahuste puhul kasutatakse väga sageli mõistet «lahuse elektrijuhtivus». Viimase all mõeldakse takistuse pöördväärtust:

[1] Tehnikas võetakse eritakistuseks tavaliselt 1 m pikkuse ja 1 mm² suuruse ristlõikepinnaga traadi või samba takistus. See takistus on 10 000 korda suurem 1 cm³ suuruse keha takistusest.

$$L = \frac{1}{R}, \tag{110}$$

kus L tähistab lahuse elektrijuhtivust.

Elektrijuhtivuse mõõtühikuks on Ω^{-1}, mida SI süsteemis nimetatakse siimensiks.

Vastavalt Ohmi seadusele kehtib voolutugevuse I, takistuse R ja pinge U vahel seos

$$I = \frac{U}{R} \tag{111}$$

ehk

$$R = \frac{U}{I}\ [(V) : (A)]. \tag{112}$$

Seega

$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}\ [(A) : (V)]. \tag{113}$$

Valemist (113) nähtub, et materjali elektrijuhtivust iseloomustab voolutugevus amprites, kui potentsiaalide erinevus juhi otstes on 1 V.

Eritakistuse pöördväärtust nimetatakse e r i j u h t i v u s e k s:

$$\varkappa = \frac{1}{\varrho}, \tag{114}$$

kus ϱ — eritakistus;
$\varkappa$ (kapa) — erijuhtivus.

Erijuhtivus on järelikult 1-sentimeetrise servapikkusega kuubi elektrijuhtivus. Erijuhtivust mõõdetakse[1] ühikutes $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

N ä i d e. Teatava veeproovi eritakistus temperatuuril 18 °C on $2 \cdot 10^{-6}$ $\Omega \cdot cm$. Selle veeproovi erijuhtivus

$$\varkappa = \frac{1}{2 \cdot 10^{6}} = 5 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}.$$

Kui sellesse vette paigutatakse teineteisest 1 cm kaugusele kaks 1 cm^2 suuruse pindalaga elektroodi, siis on voolutugevus 1-voldise potentsiaalide erinevuse korral $5 \cdot 10^{-7}$ A (temperatuuril 18 °C).

Sulatatud soolade erijuhtivus on tavaliselt 1...3 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Tabelis 28 on toodud mõnede elektrolüütide lahuste erijuhtivused.

Tabel 28

MÕNEDE ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTE ERIJUHTIVUSED ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) TEMPERATUURIL 18 °C

Lahuse kontsentratsioon %	KCl	NaCl	NaOH	H_2SO_4
5	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,21
10	0,14	0,12	0,31	0,39
15	0,2	0,16	—	0,54

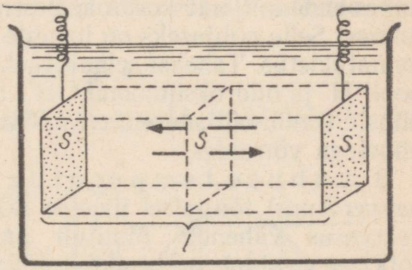
[1] SI süsteemis on erijuhtivuse ühikuks siimens meetri kohta (S/m). — *Toim.*

Puhta vee erijuhtivus on $3{,}84 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ (temperatuuril 18 °C). Minimaalse hulga lisandite sattumine vette suurendab selle erijuhtivust tunduvalt. Piisab näiteks õhuga kokkupuutumisest, et vee erijuhtivus tõuseks (peamiselt lahustuva CO_2 arvel). Eriti tugevasti suureneb vee erijuhtivus elektrolüütide vaevumärgatavate lisandite toimel.

Antud elektrijuhi üldine elektrijuhtivus on võrdeline tema ristlõike pindalaga S ja pöördvõrdeline pikkusega l:

$$L = \varkappa \frac{S}{l}. \qquad (115)$$

Vedelate elektrolüütide korral tähistab S valemis (113) elektrolüüsivanni asetatud plaatelektroodide pindala, l aga nende elektroodide vahelist kaugust (joon. 52). Elektrivool läbib elektroodidevahelist ruumi, kusjuures ülejäänud lahusemassil pole siin erilist tähtsust.



Joon. 52. Elektrolüüdi lahuse elektrijuhtivuse skeem.

Aine elektrijuhtivus sõltub ajaühiku jooksul juhi ristlõikepinda läbivate ioonide hulgast. See oleneb omakorda mitmetest tingimustest, millest tähtsamad on järgmised.

1. I o o n i d e k o n t s e n t r a t s i o o n C_i (ioonide hulk lahuse ruumalaühikus). See kontsentratsioon oleneb elektrolüüdi kontsentratsioonist C (mool/l) ja dissotsiatsiooniastmest α:

$$C_i = C\alpha k \text{ g-ioon/l}, \qquad (116)$$

kus k tähistab elektrolüüdi molekuli dissotsieerumisel tekkivate antud liiki ioonide arvu. Näiteks $Al_2(SO_4)_3$ dissotsieerumisel on k väärtus ioonide Al''' puhul 2, ioonide SO_4'' puhul aga 3. Mida suurem on ioonide kontsentratsioon lahuses, seda suurem on lahuse elektrijuhtivus.

2. I o o n i d e l i i k u m i s k i i r u s. Mitmesuguste elektrolüütide ioonid liiguvad elektriväljas erineva kiirusega. Ioonide liikumiskiirus antakse ühikutes cm/s potentsiaali languse 1 V/cm kohta (suurus V/cm kujutab endast potentsiaali gradienti). See on nn. absoluutne liikumiskiirus. Ioonide absoluutse liikumiskiiruse mõõtühikuks on seega

$$\left[\frac{\text{kiirus}}{\text{potentsiaali gradient}}\right] = \frac{\text{cm/s}}{\text{V/cm}} = cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}.$$

Tabel 29

IOONIDE ABSOLUUTSED LIIKUMISKIIRUSED (TEMPERATUURIL 18 °C) $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$

Katioonid		Anioonid	
H^+	$32{,}7 \cdot 10^{-4}$	OH'	$18{,}7 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	Cl'	$6{,}85 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	I'	$6{,}95 \cdot 10^{-4}$
K^+	$6{,}75 \cdot 10^{-4}$	NO_3'	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	MnO_4'	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$

Tabelis 29 on toodud mõnede ioonide absoluutsed liikumiskiirused vesilahustes.

Toodud andmed näitavad, et elektrolüütide ioonide liikumiskiirus elektriväljas on üldiselt väike. Näiteks vesinikioon liigub vesilahuses umbes sada miljonit korda aeglasemalt kui H_2 molekul gaasilises keskkonnas. Selle põhjuseks on ioonide hüdratatsioon ja tohutu suur keskkonnatakistus. Tabelist selgub veel, et suurim liikumiskiirus on vesinikioonil H^+ ja hüdroksiidioonil OH'. Sellega on seletatav hapete ja aluste lahuste tunduvalt suurem erijuhtivus sama kontsentratsiooniga soolade lahustega võrreldes.

3. L a h u s e t e m p e r a t u u r. Selle teguri toime on keerukas. Temperatuuri tõusmisel ioonide liikumiskiirus suureneb ja keskkonna viskoossus väheneb. Muutub ka elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste. Kõik see avaldab mõju elektrolüüdi elektrijuhtivusele. Katseliselt on kindlaks tehtud, et soojendamisel suureneb teist liiki juhtide elektrijuhtivus keskmiselt 2% iga kraadi kohta.

4. I o o n i v a l e n t s (l a e n g). Mida suurem on iooni laeng, seda rohkem elektrit kannab see ioon üle ühelt elektroodilt teisele. Nii näiteks annab iga kahevalentne anioon anoodile üle kaks elektroni, ühevalentne anioon aga ainult ühe.

§ 2. EKVIVALENTJUHTIVUS. Kujutleme kõrget täisnurkse ristlõikega anumat, mille ruudukujulise põhja külje pikkus on 1 cm. Anuma kaks vastasseina on valmistatud plaatinast (need seinad on ühtlasi elektroodideks), ülejäänud kaks seina aga klaasist (joon. 53). Elektroodide laius ja kaugus teineteisest on kogu ulatuses täpselt 1 cm.

Võtame v cm^3 lahust, mis sisaldab m g elektrolüüti. Valame sellest vedelikust anumasse 1 cm^3. Et anuma põhja pindala on 1 cm^2, siis võtab lahus anuma kõrgusest enda alla 1 cm. Sellise vedelikukihi elektrijuhtivus kujutab enesest erijuhtivust $\varkappa$. Kui samasse anumasse valame näiteks 5 või 10 cm^3 lahust, siis on selle lahusehulga elektrijuhtivus vastavalt kas $5\varkappa$ või $10\varkappa$.

Kui aga anumasse on valatud v cm^3 lahust, milles sisaldub 1 grammekvivalent elektrolüüti, siis nimetatakse kogu selle lahuse elektrijuh-

tivust e k v i v a l e n t j u h t i v u s e k s ja tähistatakse sümboliga λ_v. Seega *ekvivalentjuhtivus on arvuliselt võrdne lahusekihi juhtivusega, kui teineteisest 1 cm kaugusel asetsevate paralleelsete elektroodide vahel on lahusehulk, mis sisaldab 1 grammekvivalendi elektrolüüti.*

Nagu on näha jooniselt 53, moodustab v cm³ lahust 1 cm² suuruse põhjapindalaga anumas v cm kõrguse samba. Et 1 cm kõrguse vedelikusamba elektrijuhtivus võrdub erijuhtivusega $\varkappa$, siis

$$\lambda_v = \varkappa v. \tag{117}$$

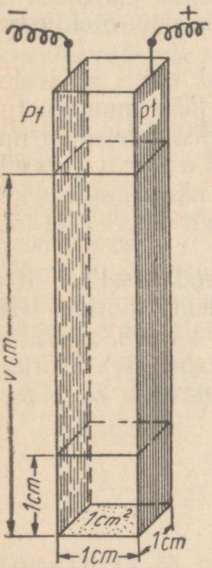
Lahuse ruumala, milles sisaldub 1 grammekvivalent lahustunud elektrolüüti, nimetatakse l a h j e n d u s e k s. Antud näite puhul on lahjendus v cm³/g-ekv. Seda silmas pidades võime valemile (117) anda järgmise sõnastuse.

Elektrolüüdi lahuse ekvivalentjuhtivus võrdub tema erijuhtivuse ja lahjenduse korrutisega.

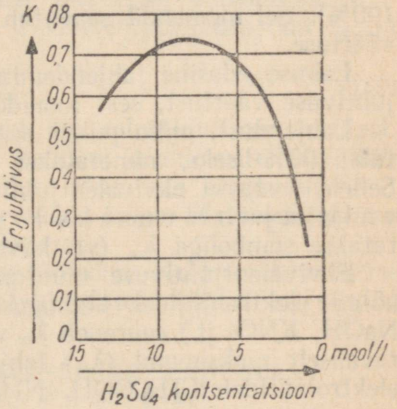
Praktikas väljendatakse lahjendust tavaliselt liitrites grammekvivalendi kohta (l/g-ekv).[1] Lahjendus V l/g-ekv võrdub arvuliselt lahjendusega $v = 1000V$ cm³/g-ekv. Seetõttu võime valemile (117) anda kuju

$$\lambda_v = \varkappa \cdot 1000V\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1} \tag{118}$$

(et $[\varkappa] = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ja $[v] = \text{cm}^3 \cdot \text{g-ekv}^{-1}$, siis $[\lambda_v] = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g-ekv}^{-1} = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}$).



Joon. 53. Seos eri- ja ekvivalentjuhtivuse vahel.



Joon. 54. Väävelhappe lahuse erijuhtivuse muutumine lahjenduse suurenemisel.

[1] Ühevalentsetest ioonidest koosnevate (K^+A^- tüüpi) elektrolüütide, näiteks KCl, NaCl, HNO_3 jt. grammekvivalent (g-ekv) ja gramm-molekul (mool) on omavahel võrdsed. Selliste elektrolüütide puhul võib lahjendust väljendada ka liitrites mooli kohta.

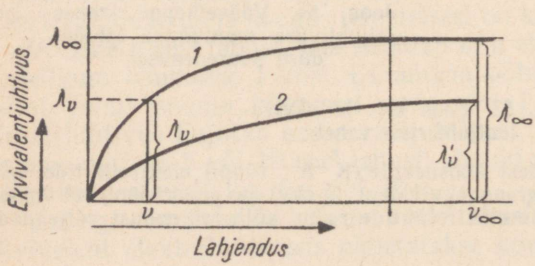
§ 3. LAHJENDUSE MÕJU LAHUSE ELEKTRIJUHTIVUSELE. Lahjenduse suurenemisel lahuse erijuhtivus algul suureneb, saavutab maksimumi ja hakkab seejärel vähenema (joon. 54). Seda seletatakse järgmiselt. Lahuse erijuhtivus $\varkappa$, mida väljendatakse 1 cm^3 lahuse suhtes, sõltub vahetult ioonide hulgast vedeliku ruumalaühikus. Kui elektrolüüdi lahust lahjendatakse, siis kulgeb selles kaks teineteise suhtes vastassuunalist, kuid teineteist katvat protsessi: elektrolüüdi kaalulise kontsentratsiooni vähenemine ja dissotsiatsiooniastme suurenemine. Lahjendamise algstaadiumis on dissotsiatsiooniastme suurenemise mõju tugevam kaalulise kontsentratsiooni vähenemise mõjust ja ioonide hulk lahuse ruumalaühikus kasvab. Selle tulemusel suureneb lahuse erijuhtivus. Kui elektrolüüt on täielikult dissotsieerunud ja $\alpha=1$ (100%), siis on $\varkappa$ väärtus maksimaalne. Lahuse edasisel lahjendamisel hakkab ioonide hulk ruumalaühikus ja seega ka $\varkappa$ väärtus vähenema.

Teistsugune on olukord ekvivalentjuhtivuse puhul. Et siin mõõdetakse kogu selle lahuse elektrijuhtivust, milles sisaldub 1 grammekvivalent elektrolüüti, siis lahuse kaalulise kontsentratsiooni vähenemine antud juhul tähtsust ei oma. Mõju avaldab ainult dissotsiatsiooniastme suurenemine. Mida tugevam on lahjendus, seda kõrgem on dissotsiatsiooniaste ja seda rohkem on lahuses ioone. Seetõttu lahuse lahjendamisel ekvivalentjuhtivus kasvab (joon. 55). Küllalt tugeval lahjendamisel saabub elektrolüüdi täielik dissotsiatsioon ($\alpha=1$ ehk 100%). Sel momendil saavutab ekvivalentjuhtivus oma maksimaalse väärtuse.

Lahuse edasine lahjendamine ei muuda nüüd enam ekvivalentjuhtivuse väärtust, sest ioonide hulk vedelikus jääb muutumatuks.

Lahjendust, mille puhul antud elektrolüüdi dissotsiatsioon muutub 100%-liseks, nimetatakse *lõpmatuks lahjenduseks*. Sellele vastavat ekvivalentjuhtivuse piirväärtust nimetatakse *ekvivalentjuhtivuseks lõpmatul lahjendusel* ja tähistatakse sümboliga λ_∞ (vt. kõver *1* joonisel 55).

Ekvivalentjuhtivuse muutumine lahuse lahjendamisel ei toimu kõigil elektrolüütidel ühesuguselt. Tugevatel elektrolüütidel (HCl, NaOH, KNO_3 jt.) suureneb λ_v väärtus võrdlemisi kiiresti, saavutades tavaliselt maksimumi (λ_∞) lahjendusel 10 000 (tabel 30). Nõrkadel elektrolüütidel (CH_3COOH, NH_4OH, HCN jt.) suureneb λ_v pidevalt



Joon. 55. Ekvivalentjuhtivuse muutumine elektrolüüdi lahuse lahjenduse suurenemisel:
1 — tugev elektrolüüt; *2* — nõrk elektrolüüt.

Tabel 30

TUGEVA ELEKTROLÜÜDI (KCl) JA NÕRGA ELEKTROLÜÜDI (CH_3COOH) EKVIVALENTJUHTIVUSE MUUTUMINE LAHUSE LAHJENDAMISEL (TEMPERATUURIL 18 °C)

Lahuse kontsentratsioon C g-ekv/l	Lahuse lahjendus V l/g-ekv	Ekvivalentjuhtivus λ_v $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot g\text{-}ekv^{-1}$	
		KCl	CH_3COOH
1	1	98,27	1,32
0,1	10	112,03	4,6
0,01	100	122,43	14,3
0,001	1000	127,34	41,0
0,0001	10000	129,07	107,0

kõigi uurimiseks kättesaadavate lahjenduste puhul (vt. tabel 30 ja joonis 55, kõver *2*). Selliste elektrolüütide λ_∞ väärtused määratakse kaudsel viisil (vt. § 4).

§ 4. KOHLRAUSCHI SEADUS. Uurides mitmesuguste elektrolüütide ekvivalentjuhtivust lõpmatul lahjendusel, märkas Kohlrausch, et katioonid ja aniioonid juhivad elektrivoolu üksteisest sõltumatult. See võimaldab käsitleda λ_∞ summaarse (aditiivse) omadusena.

Kui katioonide osa elektrolüüdi ekvivalentjuhtivuses on l_k ja aniioonide osa vastavalt l_a, siis

$$\lambda_\infty = l_k + l_a. \qquad (119)$$

Valem (119) väljendab Kohlrauschi ekvivalentjuhtivuse seadust. Suurusi l_k ja l_a nimetatakse vastavalt katiooni ja aniooni elektrijuhtivuseks. Seega saame Kohlrauschi seaduse sõnastada järgmiselt.

Lõpmatul lahjendusel võrdub elektrolüüdi lahuse ekvivalentjuhtivus katiooni ja aniooni elektrijuhtivuste summaga.

Ioonide elektrijuhtivuste leidmiseks võrdles Kohlrausch elektrolüütide ekvivalentjuhtivusi lõpmatul lahjendusel. Allpool on toodud mõnede ioonide elektrijuhtivused.

IOONIDE ELEKTRIJUHTIVUSED VESILAHUSTES (TEMPERATUURIL 18 °C) $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot g\text{-}ekv^{-1}$

Katioonid	l_k	Aniioonid	l_a
H^+	315,0	OH'	174,0
Na^+	42,6	Cl'	66,3
K^+	63,5	NO_3'	62,6
Ag^+	52,3	CH_3COO'	35,0
NH_4^+	64,4	$\frac{1}{2}SO_4''$	68,7
$\frac{1}{2}Fe^{++}$	45,0	MnO_4'	53,5
$\frac{1}{3}Fe^{+++}$	61,0		

Tänapäeval on määratud kõikide ioonide elektrijuhtivuse arvulised väärtused. Vastavate tabelite abil on võimalik lihtsa arvutuse teel määrata elektrolüüdi λ_∞ väärtust. Näiteks NaCl lahuse puhul $\lambda_\infty = l_{Na^\cdot} + l_{Cl'} = 42{,}6 + 66{,}3 = 108{,}9\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$. Kohlrauschi valemi abil saadavad tulemused on heas kooskõlas katseandmetega.

Kohlrauschi seadus võimaldab arvutada nõrkade elektrolüütide λ_∞ väärtusi, mida — nagu eespool märgitud — on raske leida katselisel teel. Näiteks etaanhappe CH_3COOH puhul

$$\lambda_\infty = l_{CH_3COO'} + l_{H^\cdot} = 35 + 315 = 350\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}.$$

Võrreldes eespool toodud arvulisi andmeid, näeme, et kõige suurem on elektrijuhtivus ioonidel $H^\cdot$ ja OH'. Sellega on seletatav, miks happed ja leelised juhivad märgatavalt paremini elektrivoolu kui soolad nendega ekvivalentsetes lahustes.

Ioonide elektrijuhtivus on lähedases seoses nende absoluutse liikumiskiirusega, olles sellega võrdeline:

$$l_k = F u_k, \tag{120}$$

$$l_a = F u_a, \tag{121}$$

kus u_k ja u_a tähistavad vastavalt katiooni ja aniooni absoluutset liikumiskiirust ühikutes $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ ja F on võrdetegur (nn. Faraday' arv), mille väärtuseks on 96 500 $C \cdot g\text{-}ekv^{-1}$. Antud iooni elektrijuhtivus (l_k, l_a) on seega arvuliselt 96 500 korda suurem tema absoluutsest liikumiskiirusest (u_k, u_a).

Valemid (120) ja (121) võimaldavad arvutada ioonide elektrijuhtivuste kaudu nende absoluutseid liikumiskiirusi. Näiteks $l_{H^\cdot} = 315\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$ ja vastavalt $u_{H^\cdot} = \frac{315}{96\,500} = 0{,}00327 = 32{,}7 \cdot 10^{-4}\ cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$. Kui aga on teada iooni absoluutne liikumiskiirus, siis on võimalik vastava valemi [(120) või (121)] abil arvutada tema elektrijuhtivust.

Lahuse temperatuuri tõusmisel ioonide elektrijuhtivus suureneb. Allpool on toodud vastavad andmed naatrium- ja kloriidiooni kohta:

Temperatuur °C	0	18	100
$l_{Na^\cdot}$	21,1	42,6	152,0
$l_{Cl'}$	41,6	66,3	208,0

Sellega on seletatav elektrolüütide lahuste elektrijuhtivuse suurenemine temperatuuri tõusmisel. Ioonide absoluutse liikumiskiiruse (ja seega nende elektrijuhtivuse) suurenemine temperatuuri tõusmisel on omakorda seletatav keskkonna viskoossuse vähenemisega, samuti ioonide kineetilise (soojus-) liikumise intensiivistumisega.

§ 5. ARRHENIUSE VALEM. Elektrolüüdi ekvivalentjuhtivuse järkjärguline suurenemine lahuse lahjenemisel on analoogiline van't Hoffi (isotoonilise) koefitsiendi i vastava suurenemisega. Arrhenius seletas seda ioonide hulga suurenemisega lahuses. Ta arvestas, et ekvivalentjuhtivus λ_v antud lahjendusel v peab olema võrdeline elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmega α sellel lahjendusel:

$$\lambda_v = K\alpha, \tag{122}$$

kus K tähistab võrdetegurit, mis oleneb elektrolüüdi loomusest. Lahuse lõpmatu lahjenduse korral on elektrolüüt täielikult ioonideks lagunenud ja $\alpha = 1$. Valemist (122) selgub, et siis

$$\lambda_\infty = K.$$

Võrdetegur K on järelikult antud elektrolüüdi ekvivalentjuhtivus lõpmatul lahjendusel. Tehes valemis (122) vastava asenduse, saame

$$\lambda_v = \lambda_\infty \cdot \alpha,$$

millest tuletame Arrheniuse valemi:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}. \tag{123}$$

Elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste võrdub seega ekvivalentjuhtivuste suhtega antud ja lõpmatul lahjendusel.

λ_v on kerge leida katseliselt, λ_∞ arvutatakse tabelite abil (vastavalt Kohlrauschi seadusele). Nende suuruste suhe annab α väärtuse. Arrheniuse valemil põhineb seega praktiline meetod elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme määramiseks.

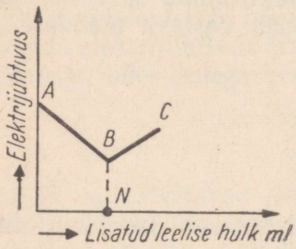
Näide. Etaanhappe detsinormaalse lahuse ekvivalentjuhtivus määrati katseliselt, kusjuures selle väärtuseks saadi $\lambda_v = 4{,}6$ (temperatuuril 18 °C); samal temperatuuril $\lambda_\infty = 350$. Sellest $\alpha = 4{,}6 : 350 = 0{,}0132$. Etaanhappe dissotsiatsiooniaste 0,1-normaalses lahuses on seega 0,0132 ehk 1,32%.

§ 6. ELEKTRIJUHTIVUSE MÕÕTMISEL PÕHINEVAID ANALÜÜSIMEETODEID. Lahuste elektrijuhtivuse uurimisel pole mitte üksnes suur teoreetiline tähtsus, vaid see võimaldab lahendada ka mitmesuguseid praktilisi ülesandeid.

Mitmetes tootmisharudes, eriti aga toiduainete tööstuses on olulise tähtsusega tooraine, poolfabrikaatide ja valmistoodangu happelisuse või aluselisuse kontrollimine (taigna, leiva, õlle ja mahlade happelisus, küpsiste aluselisus jne.). Nimetatud näitajate määramine tiitrimise teel tavalisi indikaatoreid kasutades on väga raske, sest tiitrimisproovide valmistamisel saadakse tavaliselt sogased või värvilised vedelikud, mida on peaaegu võimatu tavaliste indikaatorite abil tiitrida. Elektrijuhtivuse meetod osutub siin väga kasulikuks. Tema rakendamise põhimõte on järgmine.

Ioonide H^+ ja OH^- liikuvus on tunduvalt suurem teiste katioonide ja anioonide liikuvusest (vt. eespool toodud arvulisi andmeid). Seetõttu

erinevad tugevate hapete ja tugevate aluste vesilahused nendest saadavate soolade lahustest märgatavalt suurema elektrijuhtivuse poolest. Oletame, et meil tuleb tiitrida soolhappe HCl tugevasti lahjendatud lahust naatriumhüdroksiidi NaOH lahusega. Vastavalt Kohlrauschi seadusele on soolhappe puhul $\lambda_\infty = 315 + 66{,}3 = 381{,}3$. Teatava hulga naatriumhüdroksiidi lisamisel seostub osa vesinikioone hüdroksiidioonidega ja lahuse elektrijuhtivus väheneb. Täieliku neutralisatsiooni momendil pole lahuses enam vesinik- ega ka hüdroksiidioone. Tekkinud NaCl lahusele vastab $\lambda_\infty = 42{,}6 + 66{,}3 = 108{,}9$. Leelise edasisel lisamisel ilmuvad lahusesse vabad hüdroksiidioonid. Nende liikuvus on suur, mille tõttu lahuse elektrijuhtivus hakkab uuesti suurenema. Täieliku neutralisatsiooni momendil on lahusel seega minimaalne elektrijuhtivus.



Joon. 56. Konduktomeetrilise tiitrimise kõver tugeva happe tiitrimisel tugeva alusega.

Tavaliselt joonestatakse kõver, mis näitab uuritava lahuse elektrijuhtivuse muutumist olenevalt lahusele lisatud leelise hulgast. Abstsissteljele kantakse tiitrimisel lisatud leelise hulk milliliitrites, ordinaatteljele katseliselt määratud elektrijuhtivuse väärtused. Selliselt saadavad kõverad sarnanevad joonisel 56 esitatud kõveraga *ABC*. Tundmatu hulga happe tiitrimiseks kulunud leelise hulk *N* vastab elektrijuhtivuse miinimumile kõvera punktis *B*. Teades leelise hulka ja selle kontsentratsiooni (normaalsust), arvutatakse määratav happe hulk.

Tundmatu hulga tugeva leelise tiitrimisel happega saadakse elektrijuhtivuse muutumise kõver, mis sarnaneb eespool toodud kõveraga.

Sellisel viisil on võimalik tiitrida tumeda värvusega ja sogaseid vedelikke, kasutamata tavalisi värvilisi indikaatoreid. Vaadeldud juhtudel on indikaatoriks lahuse elektrijuhtivus. Tiitrimist, mille puhul indikaatorina kasutatakse elektrijuhtivust, nimetatakse k o n d u k t o m e e t r i l i s e k s t i i t r i m i s e k s. See meetod leiab praktikas laialdast kasutamist.

Elektrijuhtivuse mõõtmise teel määratakse soolade sisaldust mitmesugustes lahustes (näiteks kondenseeritud piima kvaliteedi kontrollimisel, samuti mullalahuse ja katlatoitevee analüüsimisel jne.). Tähtsat osa etendab see meetod ka raskesti lahustuvate soolade lahustuvuse määramisel.

11. PEATÜKK

ELEKTROMOTOORSED JÕUD

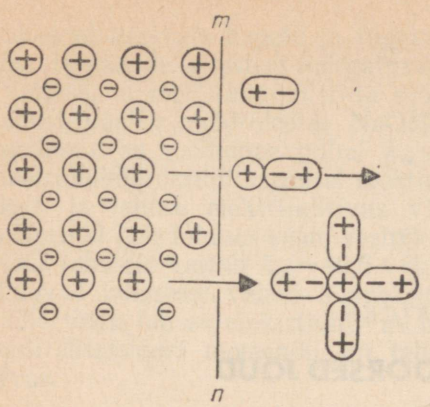
§ 1. GALVAANIELEMENT. Galvaanielemendiks nimetatakse seadist, milles keemiline energia muundub elektrienergiaks. See toimub elektrokeemiliste oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioonide (redoksreaktsioonide) arvel. Reaktsioonid elektrienergia saamiseks teostatakse galvaanielemendis selliselt, et oksüdeerumisprotsess kulgeb ühel ja redutseerumisprotsess teisel elektroodil. Selle tulemusel moodustub galvaanielemendi elektroodidel potentsiaalide vahe, millest oleneb elemendi elektromotoorse jõu (emj.) väärtus.

Et saada ettekujutust sellest, missugusel viisil toimub galvaanielemendis keemilise energia muundumine elektrienergiaks, tuleb lähemalt tutvuda elemendi elektroodidel toimuvate protsessidega.

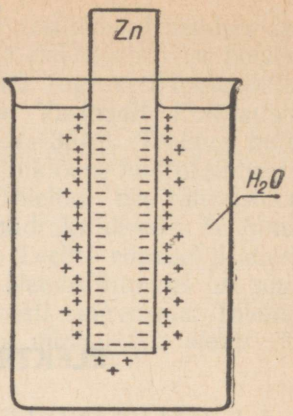
§ 2. ELEKTROODIPOTENTSIAAL. Kui puhtasse vette sukeldada näiteks tsinkplaadike, siis toimub selle pinnal asetsevate metalli katioonide hüdratiseerumine. Selle tulemusel nõrgeneb pindmiste katioonide side plaadikesega ja metall hakkab vees lahustuma (joon. 57). Hüdratiseerunud katioonid tõmmatakse kaasa vedeliku osakeste üldisesse soojusliikumisse (entroopiline tegur), mis soodustab metalli katioonide difusiooni, s. o. metalli lahustumist. Samal ajal aga omandab metalli pind negatiivse laengu, sest temale kogunevad liias elektronid. Lahusesse läinud katioonide ja plaadikese pinna vahel tekivad elektrostaatilised külgetõmbejõud, mis takistavad metalli edasist lahustumist. Süsteemis kujuneb liikuv tasakaal metalli lahustumise ja lahusest tagasi plaadikese pinnale sadestumise vahel (nende protsesside kiirused on võrdsed).

Nimetatud kahe vastandliku tendentsi koosmõju tõttu haarab metalli lahustumise protsess ainult väga kitsast piirkonda metalli ja vedeliku kokkupuutepinnal. Kogu süsteemi ruumala kohta arvestatult on metalli lahustuvus äärmiselt väike.[1] Piirpinnal aga võib lahuse kontsentratsioon olla küllaltki suur. Peale selle tuleb tähelepanu pöörata veel ühele nähtusele. Tavalistes lahustes on hüdratiseerunud ioonide

[1] Tuleb arvesse võtta, et elektroodi tegelik pind ületab sageli mitmekordselt tema geomeetrilist pinda (ebatasasuste, pragude jne. olemasolu tõttu).



Joon. 57. Elektroodi pinnal asetsevate metalli katioonide hüdratiseerumine: *mn* — tahke ja vedela faasi eralduspind.



Joon. 58. Elektrilise kaksikkihi tekkimine metalli ja vedeliku piiril.

liikumine korrapäratu ja vaba, nagu see on iseloomulik aine vedelale olekule. Ühegi osakese asukoht pole ette kindlaks määratud. Metalli ja vee piirpinnal olevas lahuses aga on metalli hüdratiseerunud katioonide kineetilise liikumise vabadus väiksem, sest nad on seotud metalli pinnal asetsevate elektronidega, mida omakorda hoiab tugevasti kinni metalli kristallivõre (elektronid ei hüdratiseeru ega suuda lahusesse üle minna). Metalli katioonide kineetiline liikumine piirpinna lahusekihis on oma olemuselt vedelike ja tahkete ainete osakeste liikumise vahepealne. Et nimetatud lahusekiht on väga õhuke, praktiliselt kahemõõtmeline, siis saavad metalli hüdratiseerunud katioonid sooritada selles ainult väga lühikesi hüppeid.

Metalli pinnaga vahetult kokkupuutuvas vedelikukihis moodustub teatava suurusega positiivne laeng. Seetõttu tekib vedeliku ja metalli piiril nn. elektriline kaksikkiht (joon. 58) ja kujuneb potentsiaalide vahe, mida nimetatakse elektroodipotentsiaaliks (ladina k. *potentia* — võime, jõuvaru).

Kui vedelaks keskkonnaks on puhas vesi, siis on pilt kõigi metallide puhul kvalitatiivselt ühesugune: metall omandab negatiivse laengu ja vedeliku piirkiht positiivse laengu. Kvantitatiivselt aga on olukord eri metallide puhul erinev. See on tingitud metallide erinevast kristallivõreenergiast, samuti katioonide erinevast hüdratiseerumisvõimest. Olulist osa etendavad siin katioonide efektiivsed raadiused.

§ 3. NERNSTI VALEM. Metalli pinnakihi lahustuvus vees on teatav konstantne, igale metallile iseloomulik suurus. Tähistame selle sümboliga K_s (Nernsti konstant).

Nernsti konstandi absoluutväärtused üksikute metallide puhul pole teada. Üldiselt võib öelda, et Nernsti konstandi väärtus on pöördvõrdeline katioonide elektronofiilsusega.

Kui metall sukeldatakse mitte puhtasse vette, vaid vastava soola lahusesse (näiteks tsink $ZnSO_4$ lahusesse), siis muutub tasakaaluseisund metalli ja vedeliku kokkupuutepinnal. Tekib uus potentsiaalide vahe.

Elektroodipotentsiaal on seega elektrostaatiliste potentsiaalide vahe metalli (elektroodi) ja vedela faasi (vee või elektrolüüdi lahuse) piirpinnal.

Iga vette või elektrolüüdi lahusesse sukeldatud metall muutub elektroodiks.

Elektroodi metalliga samanimelised hüdratiseerunud katioonid võtavad vahetult osa elektroodipotentsiaali mooduštamisest. Elektroodipotentsiaali väärtus oleneb samanimeliste katioonide kontsentratsioonist lahuses, samuti nende valentsist ja ka temperatuurist.[1]

Lähtudes teoreetilistest kaalutlustest, andis Nernst järgmise valemi, mis võtab arvesse kõiki suurusi, millest oleneb elektroodipotentsiaali väärtus:

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_i}{K_s}, \tag{124}$$

kus e — elektroodipotentsiaal voltides;

R — universaalne gaasikonstant (antud juhul 8,315 $\frac{V \cdot C}{deg \cdot g\text{-}ioon}$);

F — Faraday' arv (96 500 C/g-ioon);

n — katiooni valents;

C_i — katioonide kontsentratsioon elektrolüüdi lahuses ($C_i = Cak$ g-ioon/l);

K_s — Nernsti konstant, mis iseloomustab elektroodi metalli lahustuvust puhtas vees (väljendatakse samuti grammioonides liitri kohta);

T — absoluutne temperatuur.

Standardtemperatuurina on kasutusel 25 °C ehk absoluutse skaala järgi $T = 298$ °K.

Asetame valemisse (124) vastavad arvulised väärtused:

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_i}{K_s} = 2{,}303 \frac{8{,}315 \cdot 298}{n \cdot 96500} \lg \frac{C_i}{K_s}$$

(arv 2,303 on naturaallogaritmidelt kümnendlogaritmidele ülemineku koefitsient).

Sooritades vastavad aritmeetilised tehted, saame (25 °C puhul)

$$e = \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_i}{K_s} \text{ V} = \frac{59}{n} \lg \frac{C_i}{K_s} \text{ mV}. \tag{125}$$

Keemiliselt aktiivsetel metallidel on K_s väärtused suured — selliste

[1] Väiksemal määral sõltub elektroodipotentsiaali väärtus ka metalli kristallimodifikatsioonist, mitmesugustest võredefektidest ja sisestruktuuri pingetest, mis tekivad metalli mehhaanilisel töötlemisel (sepistamisel, valtsimisel, painutamisel jne.).

metallide puhul nagu Mg, Al, Zn, Fe suuremad katioonide kontsentratsioonidest vastavate soolade küllastunud lahustes. Nende metallide elektroodipotentsiaali väärtused on nullist väiksemad (negatiivse märgiga):

$$C_i < K_s;\ \lg \frac{C_i}{K_s} < 1;\ e < 0.$$

Eespool toodu leiab kinnitust praktikas. Kui näiteks tsingitükk sukeldada lahusesse, mis sisaldab ioone $Zn^{\cdot\cdot}$, siis hakkab metall alati pinnalt lahustuma, ükskõik kui suur ka oleks lahuse kontsentratsioon. Metall laadub seejuures alati negatiivselt, metalliga kokkupuutuv lahus aga positiivselt. Sellist elektroodipotentsiaali loetakse negatiivseks.

Teistsugune olukord esineb keemiliselt väheaktiivsete metallide puhul, mille hulka kuuluvad Cu, Hg, Ag, Au jt. Nendel metallidel on K_s väärtus väga väike. Isegi küllalt väikeste soola kontsentratsioonide puhul on nende metallide elektroodipotentsiaali väärtused nullist suuremad (positiivse märgiga):

$$C_i > K_s\ ;\ \lg \frac{C_i}{K_s} > 1;\ e > 0.$$

Nernsti valemi tuletamisel on elektrolüütide lahustele rakendatud ideaalsete gaaside termodünaamika seadusi. Elektroodipotentsiaalide arvutamisel tuleb aga arvestada ka ioonidevahelisi elektrostaatilisi külgetõmbejõudusid, mida Nernsti valem ei peegelda. Seetõttu saadakse Nernsti valemi kasutamisel ebatäpseid tulemusi, kusjuures ebatäpsused suurenevad elektrolüüdi lahuse kontsentratsiooni kasvamisel.

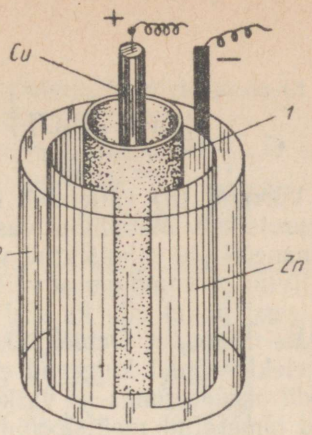
§ 4. DANIELL'I-JAKOBI' GALVAANIELEMENT. Vaatleme ühte lihtsaimat galvaanielementi—Daniell'i-Jakobi' elementi (joon. 59.).

Poorse seinaga anumas *1* asetseb $CuSO_4$ lahus, millesse on sukeldatud vask- (või grafiit-) elektrood. Anum *1* on paigutatud klaaspurki *2*, mis sisaldab $ZnSO_4$ lahusesse sukeldatud tsinkelektroodi.

Nagu me juba eespool nägime, moodustub metalli ja vedeliku kokkupuutepinnal tsingi katioone sisaldav lahuse kiht, kusjuures metall omandab negatiivse laengu (elektronide liia tõttu) ja lahuse kiht positiivse laengu. Lahtise vooluahela korral aga tekib kiiresti tasakaal ja metalli lahustumise protsess peatub.

Olukord muutub, kui tsinkelektrood ühendada juhtme abil vaskelektroodiga. Sel juhul liiguvad tsinkelektroodi liigsed elektronid vaskelektroodile ja juhtmes tekib elektrivool.

Vase pinnale üleminevad elektronid neutraliseerivad vasksulfaadi lahuses olevaid vase katioone $Cu^{\cdot\cdot}$. Seejuures tekkivad elektroneutraalsed vase aatomid sadestuvad vaskelektroodile. $CuSO_4$ molekulidest vabanenud sulfaatioonid SO_4'' tungivad anuma *1* poorse seina kaudu



Joon. 59. Daniell'i-Jakobi' galvaanielement.

anumasse *2*, ühinevad metallilisest tsingist tekkinud ioonidega $Zn^{\cdot\cdot}$ ja moodustavad $ZnSO_4$.

Ioonid $Zn^{\cdot\cdot}$ omakorda difundeeruvad läbi poorse vaheseina anumasse *1*, asendades selles vaskelektroodile sadestunud ioone $Cu^{\cdot\cdot}$, mille tõttu lahuses sisalduv $CuSO_4$ muundub järk-järgult samuti $ZnSO_4$-ks.

Elektronide liia lahkumine tsinkplaadilt välisahelat mööda võimaldab järjest uutel tsingi katioonidel üle minna lahusesse. Selle tulemuseks on tsinkelektroodi lahustumine galvaanielemendi töötamisel. Kui kogu tsink on lahustunud, s. o. muundunud ioonideks $Zn^{\cdot\cdot}$, lakkab galvaanielement töötamast.

Üldistame eespool toodut.

1. L a h t i s e v o o l u a h e l a k o r r a l tekivad elektroodidel järgmised tasakaalud:

a) *tsinkelektroodil*

$$[Zn^{2+} \cdot 2e^-] + nH_2O \rightleftarrows [Zn^{2+} \cdot nH_2O] + 2e^-;$$

elektroneutraalne vase aatom elektroodi pinnal — hüdratiseerunud tsingi katioon vedeliku piirkihis

b) *vaskelektroodil*

$$[Cu^{2+} \cdot nH_2O] + 2e^- \rightleftarrows [Cu^{2+} \cdot 2e^-] + nH_2O.$$

hüdratiseerunud vase katioon vedeliku piirkihis — elektroneutraalne tsingi aatom elektroodi pinnal

2. K i n n i s e v o o l u r i n g i k o r r a l toimub tasakaalu nihkumine:

a) *tsinkelektroodil*

$$[Zn^{2+} \cdot 2e^-] + nH_2O \rightarrow [Zn^{2+} \cdot nH_2O] + 2e^-. \qquad (a)$$

elektroneutraalne tsingi aatom — hüdratiseerunud tsingi katioon

See on a n o o d n e p r o t s e s s (oksüdeerumisprotsess). Hüdratiseerunud tsinkioonid difundeeruvad lahusesse, võttes osa sisemise vooluahela moodustamisest. Samal ajal liiguvad elektronid mööda välisahelat vaskelektroodile.

b) *vaskelektroodil*

$$[Cu^{2+} \cdot nH_2O] + 2e^- \rightarrow [Cu^{2+} \cdot 2e^-] + nH_2O. \qquad (b)$$

hüdratiseerunud vase katioon — elektroneutraalne vase aatom

Võrrand *(b)* väljendab katoodset protsessi (redutseerumisprotsessi). Metalliline vask sadestub elektroodile ka sel juhul, kui viimane ei ole valmistatud vasest, vaid mingist teisest metallist, mille aktiivsus on tsingi omast väiksem. Elektroodi materjaliks võib katoodse protsessi puhul olla ka süsi või grafiit.

Me näeme, et Daniell'i-Jakobi' galvaanielemendi töötamise aluseks on elektroodidel kulgevad elektrokeemilised reaktsioonid: tsinkelektroodil oksüdeerumis- ja vaskelektroodil redutseerumisreaktsioon. Mõlemad nimetatud reaktsioonid toimuvad seejuures üheaegselt, moodustades ühtse redoksprotsessi.

Tuleb märkida, et eespool toodud elektrokeemiliste reaktsioonide võrrandeid kirjutatakse tavaliselt lühendatult:

a) $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2e^-$; b) $Cu^{\cdot\cdot} + 2e^- \rightarrow Cu$,

kus $Zn^{\cdot\cdot} = [Zn^{2+} \cdot nH_2O]$ ja vastavalt $Cu^{\cdot\cdot} = [Cu^{2+} \cdot nH_2O]$.

Daniell'i-Jakobi' elementi võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:[1]

$$(+)\ Cu/CuSO_4 \parallel ZnSO_4/Zn\ (-)$$

ehk ioonilisel kujul

$$(+)\ Cu/Cu^{\cdot\cdot} \parallel Zn^{\cdot\cdot}/Zn\ (-).$$

Kaldjooned väljendavad metalli ja elektrolüüdi lahuse vahelist piiri, paralleelsed püstjooned poorset diafragmat (anuma poorset seina).

Nagu eespool toodust selgub, esineb galvaanielemendi töös üheaegselt kaks vooluahelat: välisahel (elektronide vool mööda juhet) ja siseahel (katioonide vool elemendi vedelas faasis).

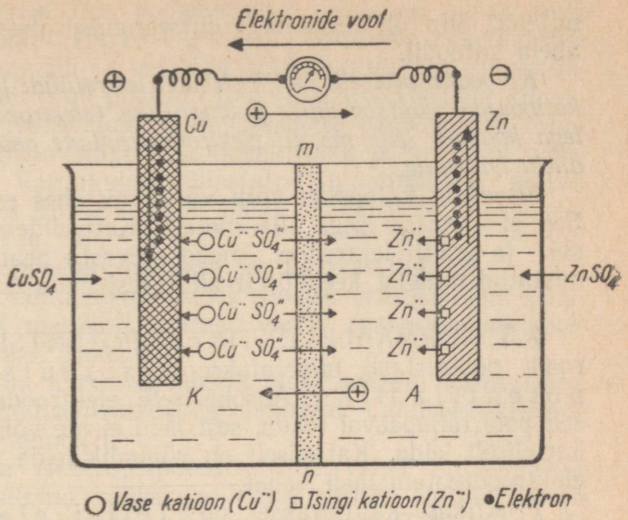
Vask-tsinkelemendis kulgevad protsessid on skemaatiliselt kujutatud joonistel 60 ja 61. Nagu nendest joonistest nähtub, esineb tsink välisahelas *1* katoodina (saadab välisahelasse negatiivseid elektrilaenguid), siseahelas *2* aga anoodina (saadab siseahelasse positiivseid laenguid). Vask esineb samal ajal välisahelas anoodina (elektronide aktseptorina) ja siseahelas katoodina (katioonide aktseptorina).

Galvaaniahel võib koosneda kõige erinevamatest metallidest, millest kumbki on sukeldatud oma soola lahusesse. Allpool on toodud mõningaid näiteid galvaaniahelate (galvaanipaaride) kohta.

kaadmium-tsink: $(+)\ Cd/Cd^{\cdot\cdot} \parallel Zn^{\cdot\cdot}/Zn\ (-)$;
hõbe-tallium: $(+)\ Ag/Ag^{\cdot} \parallel Tl^{\cdot}/Tl\ (-)$;
hõbe-vask: $(+)\ 2Ag/2Ag^{\cdot} \parallel Cu^{\cdot\cdot}/Cu\ (-)$ jt.

Välisahela negatiivseks elektroodiks (katoodiks) on seejuures alati keemiliselt aktiivsem metall.

[1] Pooluste märgid on siin ja edaspidi antud välisahela jaoks.



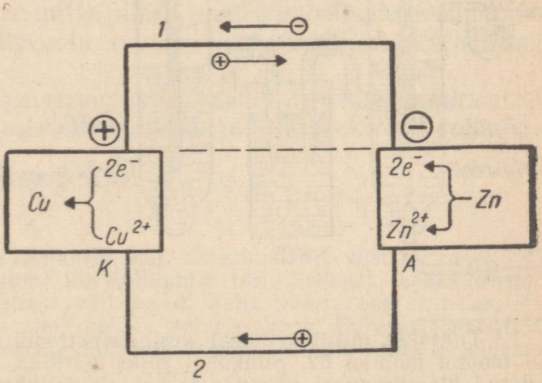
Joon. 60. Emj. tekkimine Daniell'i-Jakobi' galvaanielemendis:
mn — ioone läbilaskev poorne diafragma; *K* ja *A* — siseahela katood ja anood.

Galvaanielemendi töötamisel (suletud välisahela korral) oksüdeerub ja läheb katioonidena lahusesse aktiivsem metall: tsink galvaanipaaris Cu/Zn, vask galvaanipaaris Ag/Cu, alumiinium galvaanipaaris Ni/Al jne.

Nagu juba märgitud, on niisugune metall galvaanielemendi siseahela anoodiks.

Anoodne protsess on seega elektroodi metalli oksüdeerumise galvaaniline (elektrokeemiline) protsess, mille käigus see metall läheb vabade hüdratiseerunud katioonidena lahusesse.

Elektroodil, mille moodustab suhteliselt vähem aktiivne metall (näiteks Cu galvaanipaaris Cu/Zn, Sn galvaanipaaris Sn/Fe, Ag galvaanipaaris Ag/Cu jne.), toimub vastavate lahusest külgetõmmatud katioonide neutraliseerumine ja sadestumine elektroneutraalsete aato-



Joon. 61. Vask-tsinkelemendis toimuvate elektrokeemiliste protsesside skeem:
K ja *A* — siseahela katood ja anood.

mitena. Siin on tegemist redutseerumisprotsessiga, mis kulgeb siseahela katoodil.

Katoodne protsess on järelikult elektrolüüdi lahuses leiduvate metalli katioonide redutseerumise galvaaniline (elektrokeemiline) protsess, millega kaasneb selle metalli elektroneutraalsete aatomite sadestumine siseahela katoodile.

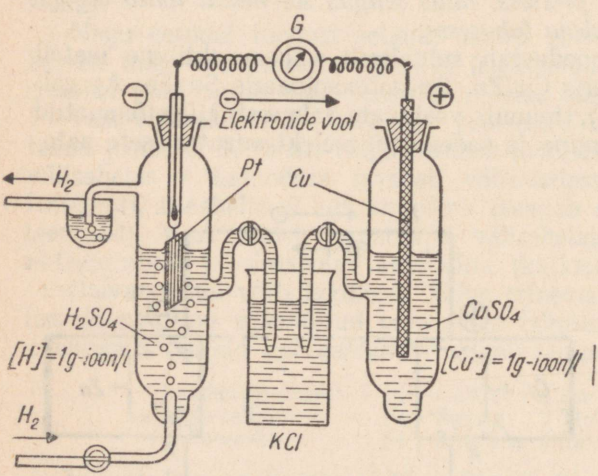
Siseahela katoodiks võib võtta mistahes esimest liiki elektrijuhi. See ei tarvitse isegi olla metall. Katoodidena kasutatakse näiteks süsi- ja grafiitelektroode. Anood seevastu peab tingimata olema valmistatud mingist keemiliselt aktiivsest metallist.

§ 5. NORMAALELEKTROODIPOTENTSIAAL. Üksiku elektroodi potentsiaali nimetatakse absoluutseks elektroodipotentsiaaliks. Absoluutsete elektroodipotentsiaalide väärtused pole tänapäeval teada, sest neid ei ole võimalik arvutada ega ka katseliselt leida. Katseliselt on võimalik leida ainult kahe absoluutse elektroodipotentsiaali vahet.

Praktikas kasutatakse suhtelisi elektroodipotentsiaale, mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt elektroodipotentsiaalideks. Selleks muudetakse üks võrreldavatest absoluutsetest elektroodipotentsiaalidest standardseks, lugedes tema väärtuse kokkuleppeliselt nulliks.

Vastava võrdluselektroodina (etaloonina) on kasutusele võetud nn. normaalvesinikelektrood, mille ehitust kujutab skemaatiliselt joonis 62 (vasakpoolne osa).[1]

Normaalvesinikelektroodi valmistamine toimub järgmiselt. Oma-



Joon. 62. Seadis vase normaalpotentsiaali määramiseks. Vasakul normaalvesinikelektrood (võrdluselektrood), paremal vaskelektrood.

[1] Tuntakse mitut erinevat vesinikelektroodi konstruktsiooni, millest üks on toodud joonisel 62. Siinkohal võiks märkida, et elektrolüüdiga niisutatud suletud klaaskraan ei vähenda lahuse elektrijuhtivust.

pärase kujuga anumakesse (nn. poolelementi) valatakse teatav hulk väävelhappe lahust, milles $[H^{\cdot}]=1$ g-ioon/l. Happesse sukeldatakse plaatinaplaadike, mis metalli ja vesiniku kokkupuutepinna suurendamiseks on kaetud peenestatud plaatina (plaatinamusta) käsnja kihiga. Plaatina küllastatakse vesinikuga, mida juhitakse poolelementi rõhul 760 mm Hg (gaasi rõhk avaldab vesinikelektroodi potentsiaali väärtusele olulist mõju). Vesinikuga küllastatud plaatinaplaat käitub elektrokeemilises suhtes selliselt, nagu oleks ta valmistatud tahkest vesinikust. Potentsiaalide vahe piiril $H_2/2H^{\cdot}$ omab teatavat kindlat väärtust, kuid kokkuleppeliselt loetakse see väärtus nulliks.

Edasi koostatakse normaalvesinikelektroodist (vasakpoolne poolelement) ja uuritavast metallist, näiteks vasest (parempoolne poolelement) galvaaniahel (vt. joon. 62).

Et antud metalli osa uuritavas ahelas oleks selgem, kasutatakse ühesuguse katioonide kontsentratsiooniga lahuseid. Lahuste kontsentratsiooniks võetakse 1 g-ioon/l.

$H_2/2H^{\cdot}$ ja $Cu^{\cdot\cdot}/Cu$ elektroodipotentsiaalide vahet on võimalik katseliselt määrata. Suletud välisahela korral saadav suurus näitab antud galvaanielemendi elektromotoorset jõudu (emj.). Tähistame selle tähega E, kusjuures

$$E=e_1-e_2, \tag{126}$$

kus e_1 — väiksema aktiivsusega metalli elektroodipotentsiaal;
e_2 — aktiivsema metalli elektroodipotentsiaal.

Vesinikku võime lugeda keskmise aktiivsusega metalliks.

Vaadeldava näite puhul on e_1 vaskelektroodi potentsiaal ja e_2 normaalvesinikelektroodi potentsiaal. Et vastavalt kokkuleppele $e_2=0$, siis $E=e_1-0=e_1$. Metalli suhtelist elektroodipotentsiaali nimetatakse antud juhul normaalpotentsiaaliks ja tähistatakse sümboliga e_0.

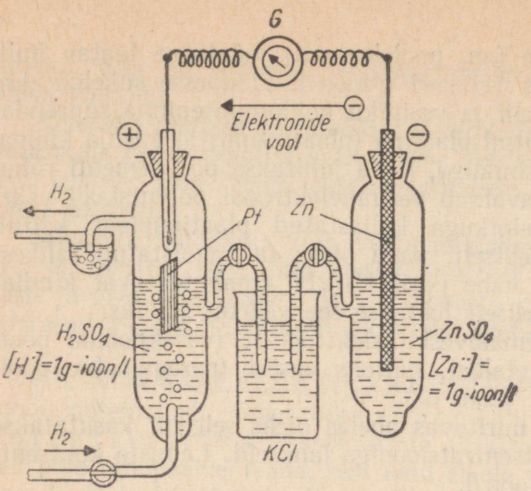
Normaalelektroodipotentsiaaliks (normaalpotentsiaaliks) nimetatakse metalli elektroodipotentsiaali, mis on mõõdetud normaalvesinikelektroodi suhtes, kusjuures uuritava metalli vabade hüdratiseerunud katioonide kontsentratsioon elektrolüüdi lahuses on 1 g-ioon/l.

Katseliselt saab määrata mitte ainult galvaaniahela elektromotoorset jõudu,[1] vaid ka elektrivoolu suunda vooluringis ja metalli normaalpotentsiaali märki.

Galvaaniahela skeem vase normaalelektroodipotentsiaali määramisel on järgmine (e_0 ja e_x on vastavalt vesiniku ja vase elektroodipotentsiaalid):

$$(+)\ Cu/Cu^{\cdot\cdot} \parallel 2H^{\cdot}/H_2, Pt\ (-).$$
$$e_x \qquad e_0$$

[1] Tuleb märkida, et galvaaniahela emj. maksimaalset väärtust pole võimalik mõõta galvanomeetri lihtsa sisselülitamise teel. Selliselt saadavad emj. väärtused on alati maksimaalsest väiksemad. Selle põhjusteks on peamiselt siseahela oomiline takistus ja elektroodide polarisatsioon. Galvaanielementide elektromotoorset jõudu mõõdetakse kompensatsioonimeetodil, mida kirjeldame paragrahvis 11.



Joon. 63. Seadis tsingi normaalpotentsiaali määramiseks.

Nimetatud ahela emj. väärtuseks on katseliselt saadud 0,34 V. See suurus kujutabki enesest vase normaalpotentsiaali: $E=e_x-e_0=e_x-0=0{,}34$ V; $e_x=0{,}34$ V.

Vase normaalpotentsiaal loetakse positiivseks, vasest aktiivsema metalli tsingi normaalpotentsiaal aga negatiivseks. Joonisel 63 on toodud tsingi normaalpotentsiaali määramise seadise skeem. Galvaaniahel koosneb selles normaalvesinikelektroodist ja tsinkelektroodist:

$$(+)\ \underset{e_0}{Pt,H_2/2H^+} \parallel \underset{e_x}{Zn^{++}/Zn}\ (-);\ ee_x = -0{,}76\ \text{V}.$$

Vase korral kannab vesinikelektrood miinusmärki, tsingi korral plussmärki (vt. joon. 62 ja 63).

Asetades metallid nende normaalpotentsiaalide algebraliste väärtuste järjekorda, saame nn. metallide pingerea. Viimane on toodud tabelis 31. Pingerida annab kõigile selles leiduvatele metallidele kvantitatiivse elektrokeemilise iseloomustuse.

Pingereas toodud metallide järjekord kehtib ainult standardtingimuste puhul: metalliga samanimeliste vabade katioonide kontsentratsioon lahuses peab olema 1 g-ioon/l, temperatuur 25 °C ja lahuses ei tohi olla kõrvalisi elektrolüüte.

Neist tingimustest mittekinnipidamise korral võib metalli elektroodipotentsiaali väärtus sedavõrd muutuda, et see võib muuta isegi metallide järjekorda pingereas. Eriti oluline on siin ettenähtud ioonide kontsentratsioonist kinnipidamine.

Antud metalli elektroodipotentsiaali olenevust tema ioonide kontsentratsioonist lahuses väljendab valem

$$e=e_0+\frac{0{,}059}{n}\lg C_i\ \text{V (temperatuuril 25 °C)}, \qquad (127)$$

kus e_0 — metalli normaalpotentsiaal (leitakse tabelist 31);
n — metalli iooni valents (positiivne laeng);
C_i — metalli ioonide kontsentratsioon lahuses ($C_i=C\alpha k$ g-ioon/l).

METALLIDE PINGERIDA*
(NORMAALPOTENTSIAALIDE VÄÄRTUSED VOLTIDES TEMPERATUURIL 25 °C)

Elektrood	Elektroodiprotsess	e_0
Li/Li^+	$Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$	−3,02
Ca/Ca^{++}	$Ca \rightleftarrows Ca^{++} + 2e^-$	−2,84
Mg/Mg^{++}	$Mg \rightleftarrows Mg^{++} + 2e^-$	−2,38
Al/Al^{+++}	$Al \rightleftarrows Al^{+++} + 3e^-$	−1,66
Mn/Mn^{++}	$Mn \rightleftarrows Mn^{++} + 2e^-$	−1,05
Zn/Zn^{++}	$Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2e^-$	−0,76
Fe/Fe^{++}	$Fe \rightleftarrows Fe^{++} + 2e^-$	−0,44
Cd/Cd^{++}	$Cd \rightleftarrows Cd^{++} + 2e^-$	−0,40
Tl/Tl^+	$Tl \rightleftarrows Tl^+ + e^-$	−0,33
Co/Co^{++}	$Co \rightleftarrows Co^{++} + 2e^-$	−0,27
Ni/Ni^{++}	$Ni \rightleftarrows Ni^{++} + 2e^-$	−0,23
Sn/Sn^{++}	$Sn \rightleftarrows Sn^{++} + 2e^-$	−0,140
Pb/Pb^{++}	$Pb \rightleftarrows Pb^{++} + 2e^-$	−0,126
$H_2/2H^+$	$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$	0,000
Cu/Cu^{++}	$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2e^-$	+0,34
Ag/Ag^+	$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^-$	+0,799
Hg/Hg^{++}	$Hg \rightleftarrows Hg^{++} + 2e^-$	+0,85
Au/Au^+	$Au \rightleftarrows Au^+ + e^-$	+1,7

* Käesolevas tabelis on metallid paigutatud pingeritta nende normaalpotentsiaalide algebraliste väärtuste suurenemise järjekorras. Niisama õigustatud aga oleks ka metallide paigutamine pingeritta vastupidises järjekorras.

Valem (127) võimaldab metalli normaalpotentsiaali väärtust teades arvutada poolelemendi elektroodipotentsiaali väärtust temperatuuril 25 °C elektrolüüdi igasuguse kontsentratsiooni korral.

N ä i d e. Alumiinium on sukeldatud $Al_2(SO_4)_3$ millimolaarsesse lahusesse. Arvutada vastav elektroodipotentsiaali väärtus.

L a h e n d u s. $e_0 = 1{,}66$ V (tabelist 31); $C = 0{,}001 = 10^{-3}$ mool/l; antud (lahjendatud) lahuse puhul $\alpha = 1$, $k = 2$ ja $C_i = 10^{-3} \cdot 1 \cdot 2 = 2 \cdot 10^{-3}$ g-ioon/l; $n = 3$. Seega $e = e_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg C_i = (-1{,}66) + \frac{0{,}059}{3} \lg 2 \cdot 10^{-3} = -1{,}72$ V.

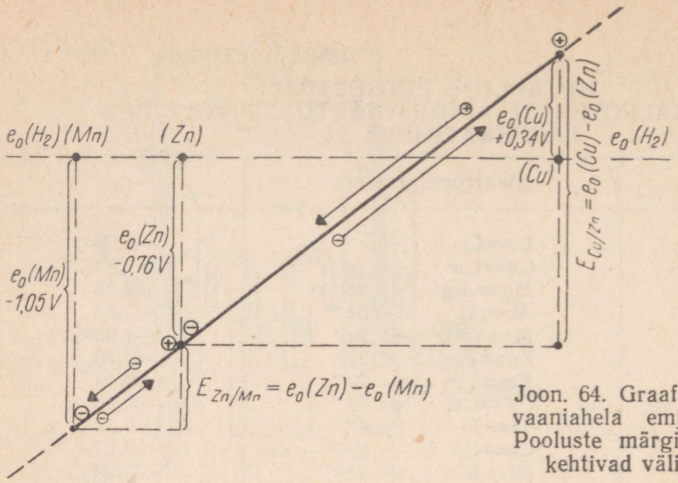
Valemi (126) abil on võimalik arvutada kahest elektroodist koosneva galvaanielemendi elektromotoorset jõudu. Selleks tuleb väiksema algebralise väärtusega (s. o. negatiivsem) elektroodipotentsiaal lahutada suurema algebralise väärtusega (positiivsemast) elektroodipotentsiaalist. Nii saame vask-tsinkelemendi emj. väärtuseks 1,10 V (allpool olevas skeemis on normaalpotentsiaalid antud voltides; noolega on näidatud elektronide liikumise suund välisahelas):

$$\xleftarrow{\qquad 2e^- \qquad}$$

$$(+)Cu/Cu^{++} \parallel Zn^{++}/Zn(-)$$

$$+0.34 \qquad -0{,}76$$

$$E = (+0{,}34\ \text{V}) - (-0{,}76\ \text{V}) = 1{,}10\ \text{V}.$$



Joon. 64. Graafiline meetod galvaaniahela emj. arvutamiseks. Pooluste märgid (+) ja (—) kehtivad välisahela suhtes.

Joonisel 64 on toodud näide graafilise meetodi kasutamise kohta selliste arvutuste teostamisel. Ordinaatteljele on kantud normaalpotentsiaalide väärtused (antud juhul pole mõõtkavast kinni peetud). Nooled näitavad elektrilaengute liikumise suunda.

Joonisest 64 nähtub, et tsink kannab galvaanipaaris Cu/Zn miinusmärki, galvaanipaaris Zn/Mn aga plussmärki (välisahela suhtes). Joonis näitab piltlikult ka seda, et mida suurem on galvaanipaari moodustavate metallide normaalpotentsiaalide vahe, seda suurem on antud galvaanielemendi emj. väärtus.

Analoogilisel viisil on galvaaniahela emj. väärtust võimalik leida ka siis, kui ahel koosneb kahest väheaktiivsest metallist ja mõlemad elektroodipotentsiaalid kujutavad endast positiivseid suurusi. Vastavate skeemide koostamisel tuleb silmas pidada järgmist (elemendi välisahela suhtes):

1) vooluahela negatiivsel poolusel (—) on väiksem normaalpotentsiaali algebraline väärtus kui positiivsel poolusel (+);

2) galvaanielemendi töötamisel liiguvad elektronid miinuspooluselt plusspoolusele (negatiivsed laengud voolavad alati suunas, milles toimub elektroodipotentsiaalide ühtlustumine);

3) galvaaniahela emj. väärtus = [plusspooluse normaalpotentsiaal] — [miinuspooluse normaalpotentsiaal].

Näiteid.

1. (+) $Pt,H_2/2H^+ \,\|\, Zn^{2+}/Zn$ (—)
0 —0,76

Elektronide vool suundub tsingilt vesinikule. Vesinik on plusspooluseks, tsink miinuspooluseks. Elemendi emj. on 0,76 V.

2. (—) $Pt,H_2/2H^+ \,\|\, Cu^{2+}/Cu$ (+)
0 +0,34

Elektronide vool suundub vesinikult vasele. Vesinik on miinuspooluseks, vask plusspooluseks. Elemendi emj. on 0,34 V.

$\xleftarrow{2e^-}$

3. (+)Fe/Fe$^{\cdot\cdot}$ ‖ Mg$^{\cdot\cdot}$/Mg(—)
   −0,44 − 2,38

Raud on plusspooluseks, magneesium miinuspooluseks. Elemendi emj. on (−0,44) − (−2,38)=1,94 V.

$\xleftarrow{2e^-}$

4. (+)Hg/Hg$^{\cdot\cdot}$ ‖ Cu$^{\cdot\cdot}$/Cu(—)
   +0,85 +0,34

Elavhõbe on plusspooluseks, vask miinuspooluseks. Elemendi emj. on (+0,85) − (+0,34)=0,51 V.

Lõpuks märgime, et enamikul praktilist tähtsust omavatel galvaanielementidel on emj. väärtus 0,85 kuni 2,1 V piirides.

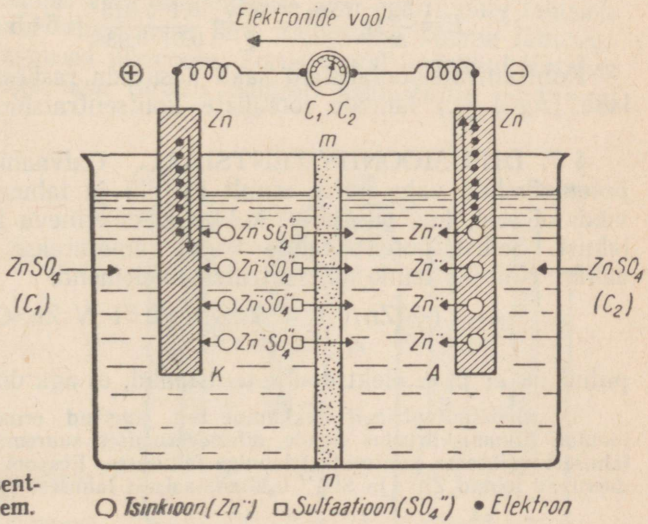
§ 6. KONTSENTRATSIOONIELEMENDID. Nagu eespool märgitud, avaldab elektroodipotentsiaali väärtusele olulist mõju elektrolüüdi lahuse kontsentratsioon. See võimaldab saada elektrienergiat elemendist, mille mõlemad elektroodid on valmistatud ühest ja samast metallist, kuid asetsevad erineva kontsentratsiooniga lahustes. Selliseid elemente nimetatakse kontsentratsioonielementideks.

Vaatleme näitena tsink-kontsentratsioonielementi, mis koosneb kahest erineva kontsentratsiooniga tsinksulfaadilahusesse sukeldatud tsinkelektroodist (joon. 65). Selle elemendi skeem on järgmine:

$$(+)\mathrm{Zn}/\mathrm{Zn}^{\cdot\cdot}(C_1) \parallel \mathrm{Zn}^{\cdot\cdot}(C_2)/\mathrm{Zn}(-),$$

kus C_1 ja C_2 tähistavad elektrolüüdilahuste kontsentratsioone (oletame, et $C_1 > C_2$).

Et metall on mõlemas poolelemendis üks ja sama, siis on ühesugune ka elektroodide pinna lahustuvus K_s. Tasakaal «metall⇌ selle metalli katioonid lahuses» on aga lahuste kontsentratsioonide erinevuse tõttu kummaski poolelemendis erinev. Väiksema kontsentratsiooniga poolelemendis nihkub see tasakaal teise poolelemendiga võrreldes veidi



Joon. 65. Tsink-kontsentratsioonielemendi skeem.

paremale (tsink on suuteline lahjendatud lahusesse rohkem katioone saatma kui kontsentreeritud lahusesse). Selle tulemusel tekib daval elektroodil teatav elektronide liig. Need elektronid välisahelat mööda elektroodile, mis on sukeldatud suurema ratsiooniga lahusesse. Parempoolne elektrood eespool toodu omandab negatiivse laengu, muutudes välisahela katoodi vasakpoolne elektrood muutub anoodiks.

Analoogilised protsessid toimuvad ka galvaanielemen[illegible], mis koosnevad kahest magneesium-, kaadmium-, nikkel- jne. elektroodist, kusjuures need elektroodid on sukeldatud erineva kontsentratsiooniga soolalahustesse.

Kontsentratsioonielemendi emj. väärtust võimaldab a[illegible]da Nernsti valem

$$E = \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_{i1}}{C_{i2}} \text{ V},$$

kus C_{i1} ja C_{i2} tähistavad poolelementide elektrolüüdilahuste i[illegible] kontsentratsiooni.

Valemist (128) selgub, et kontsentratsioonielemendi [illegible] on võrdeline poolelementide elektrolüüdilahuste ioonide [illegible]ratsioonide suhte logaritmiga.

N ä i d e. Kontsentratsioonielement koosneb kahest hõbeelektroo[illegible] nitraadi erineva kontsentratsiooniga lahustes, millest üks (C_1) on 0,1-n[illegible] ja teine (C_2) 0,01-normaalne.

Ahela skeem on järgmine:

$$(+)\ \mathrm{Ag}/0{,}1\ N\ \mathrm{AgNO_3} \parallel 0{,}01\ N\ \mathrm{AgNO_3}/\mathrm{Ag}\ (-).$$

Arvutada ahela emj., kui on teada, et $\alpha_1 = 0{,}815$ ja $\alpha_2 = 0{,}938$.

L a h e n d u s. Antud juhul $n=1$. Asetades arvulised väärtused valemisse (128), saame

$$E = \frac{59}{n} \lg \frac{C_1\alpha_1}{C_2\alpha_2} = \frac{59}{1} \lg \frac{0{,}1 \cdot 0{,}815}{0{,}01 \cdot 0{,}938} = 54{,}5 \text{ mV}.$$

Kontsentratsiooniahelaid saab kasutada raskesti lahustuvate [illegible]lade (AgCl jt.) lahuste iooniliste kontsentratsioonide määramiseks.

§ 7. DIFUSIOONIPOTENTSIAAL. Galvaanielementides tekib potentsiaalide vahe mitte ainult metalli ja lahuse kokkupuutepiiril, vaid ka seal, kus puutuvad kokku kaks erineva kontsentratsiooniga lahust. Sellist potentsiaalide vahet nimetatakse difusioonipotentsiaaliks. Näiteks tsink-kontsentratsioonielemendi

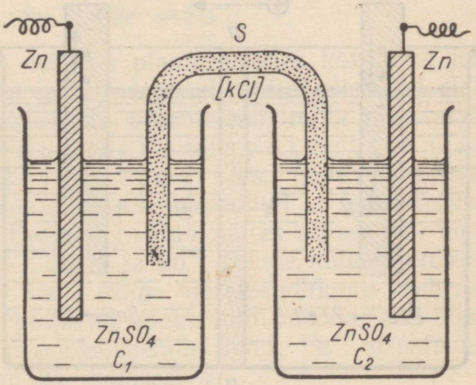
$$(+)\mathrm{Zn}/0{,}1\ N\ \mathrm{ZnSO_4} \parallel 0{,}01\ N\ \mathrm{ZnSO_4}/\mathrm{Zn}(-)$$
$$\quad e_1 \qquad\qquad e_3 \qquad\qquad e_2$$

puhul on e_1 ja e_2 elektroodipotentsiaalid, e_3 aga difusioonipotentsiaal.

Difusioonipotentsiaali tekkimine on tingitud erinevustest elektrolüüdi ioonide liikumiskiirustes nende difundeerumisel suurema kontsentratsiooniga lahusest väiksema kontsentratsiooniga lahusesse. Eespool toodud näites difundeeruvad ioonid $Zn^{\cdot\cdot}$ ja SO_4'' 0,1-normaalsest lahusest 0,01-normaalsesse lahu-

sesse joon. 65). Katiooni ja anioon difundeerumiskiirused aga on erinevad.
3. (+) umiskiirust võib lugeda võrdeliseks ioonide absoluutse liikumiskiiru- h ioonidel SO_4'' suurem kui ioonidel $Zn^{\cdot\cdot}$. Seetõttu difundeerub suu- entratsiooniga lahusest väiksema kontsentratsiooniga lahusesse ksul rohkem sulfaatioone kui tsinkioone. Selle tulemusel tekib
4. (huses teatav sulfaatioonide liig ja lahus omandab negatiivse laengu. ntsentratsiooniga lahus aga omandab samal ajal positiivse laengu.
Ni difusioonipotentsiaal. Me näeme, et lahjem lahus omandab seejuures selle ioon laengu, millel on suurem absoluutne liikumiskiirus ja järelikult ka suurem difundeerumiskiirus.

Difusioonipotentsiaali väärtus oleneb kokkupuutuvate lahuste kont ntratsioonide erinevusest ja ka elektrolüüti moodustavate ioo absoluutsete liikumiskiiruste erinevusest. Mida suuremad on ta ud erinevused, seda suurem on difusioonipotentsiaali väärtus. ineteisega puutuvad kokku näiteks KCl ja NaCl lahused, mille tratsioonide suhe on 1 : 10, siis tekib difusioonipotentsiaal mV, mida tuleb lugeda küllaltki suureks.
vaanielemendi emj. täpsel arvutamisel tuleb sisse viia parandus difusioonipotentsiaali arvel. Viimase mõju siiski tavaliselt välditakse. vaheelektrolüüdi asetamisega kahe poolelemendi vahele.
Kõige sagedamini kasutatakse selleks KCl, mille ioonide htivus on ligikaudu ühesugune: $l_{Cl'} = 66{,}3$ ja $l_{K\cdot} = 63{,}5$ (katiooni ni ühesuguse elektrijuhtivuse korral on elektrolüüdi poolt difusioonipotentsiaal võrdne nulliga). Vaheelektrolüüdi kontsentratsioon peab olema suurem lahuste kontsentratsioonidest poolelementides. Peale selle ei tohi vaheelektrolüüt avaldada keemilist mõju antud ahelat moodustavatele ainetele. Tavaliselt kasutatakse kaaliumkloriidi küllastunud lahust, mis paigutatakse ühendustorusse (sifooni) *S* (joon. 66). Selleks, et lahus ei valguks sifoonist välja, toimitakse järgmiselt. Kuumas vees lahustatakse agar-agarit ning lahusele atakse sool. Viimase lahustumise järel täidetakse kuuma lahusega oon, hoides selle avaused ülespoole. Torus oleval vedelikul lastakse da, kusjuures agar-agar tardub. Selliselt valmistatud «sildu» on



Joon. 66. Poolelementide ühendamine «silla» abil:
S — KCl sisaldav agar-agari sifoon.

väga mugav kasutada poolelementide ühendamiseks galvaaniahelas. Neil on hea elektrijuhtivus (KCl elektrijuhtivus vesilahuses ja tardes on peaaegu ühesugune). Difusioonipotentsiaal väheneb nende kasutamisel järsult.

§ 8. REDOKSELEMENDID. Eespool märkisime, et galvaanielement, mis muundab keemilist energiat elektrienergiaks, töötab redoksreaktsiooni põhimõttel. Seni vaadeldud galvaanielementides kulgeb selline reaktsioon elektroodide materjalide vahel. Näiteks Daniell'i-Jakobi' elemendis võtavad vask- ja tsinkelektrood osa redoksreaktsioonist, mille summaarne võrrand on järgmine:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu.$$

On aga olemas ka galvaanielemente, milles redoksreaktsioon ei kulge elektroodide materjalide, vaid elektrolüüdilahustes leiduvate ioonide vahel. Elektroodide ülesandeks on sel juhul ainult elektronide ülekandmine nende pinnal oksüdeeruvate või redutseeruvate elektrolüüdi ioonide vahel. Selliseid galvaanielemente nimetatakse *redokselementideks*. Nendes elementides ei toimu metalli eraldumist elektroodil ega ka selle lahustumist.

Joonisel 67 skemaatiliselt kujutatud redokselemendi töötamise aluseks on reaktsioon

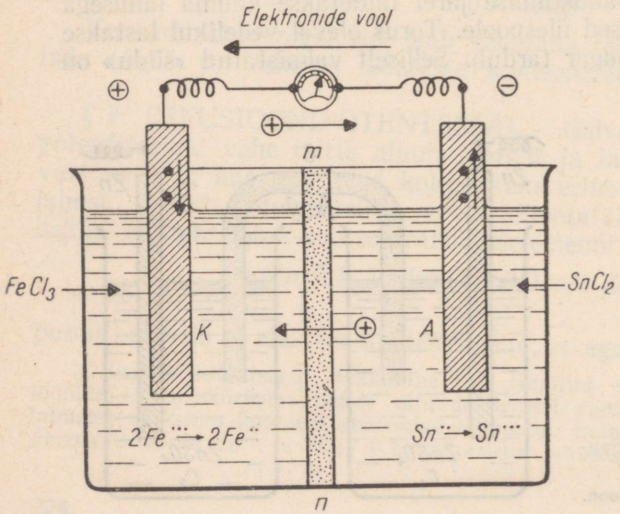
$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

ehk ioonilisel kujul

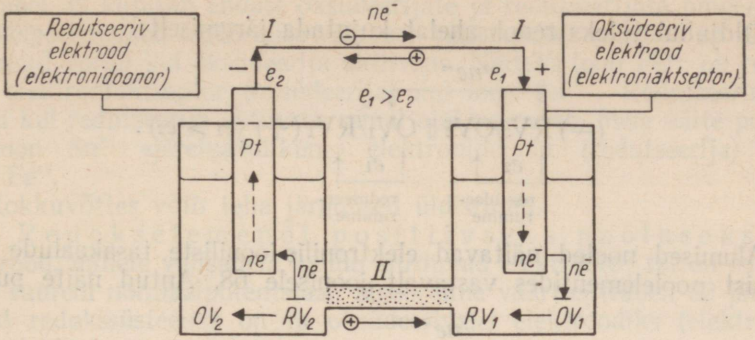
$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Elemendi välisahela miinuspooluseks on elektrood, millel toimub ioonide $Sn^{\cdot\cdot}$ oksüdeerumine:

$$Sn^{\cdot\cdot} - 2e^{-} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$



Joon. 67. Redokselement: *K* ja *A* — siseahela katood ja anood.



Joon. 68. Redoksahela skeem:
OV — iooni või aatomi oksüdeerunud vorm; *RV* — redutseerunud vorm; *I* — esimest liiki juht; *II* — teist liiki juht.

plusspooluseks aga elektrood, millel toimub ioonide $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ redutseerumine:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot}+2e^- = 2Fe^{\cdot\cdot}.$$

Vaadeldavais galvaaniahelais kulgevad oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioon erinevates poolelementides, nagu seda võib näha ka joonisel 68 toodud skeemist. Igas sellises poolelemendis eksisteerib liikuv tasakaal antud aatomi või iooni oksüdeerunud vormi (lühendatult OV) ja redutseerunud vormi (lühendatult RV) vahel:

$$OV+ne^- \rightleftarrows RV, \qquad (a)$$

kus n tähistab elementaarses oksüdeerumis-redutseerumisaktis ühelt osakeselt teisele siirduvate elektronide arvu. Antud näite puhul positiivsel poolusel

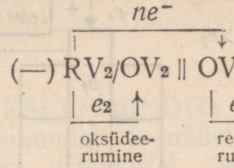
$$OV_1+ne^- \rightleftarrows RV_1 \qquad 2Fe^{\cdot\cdot\cdot}+2e^- \rightleftarrows 2Fe^{\cdot\cdot}; \qquad (b)$$

negatiivsel poolusel

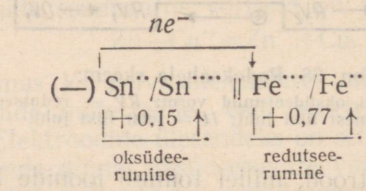
$$OV_2+ne^- \rightleftarrows RV_2 \qquad Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}+2e^- \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot}. \qquad (c)$$

Inertne esimest liiki juht, näiteks plaatina, olles kontaktis tasakaalustunud süsteemidega *(b)* ja *(c)*, muutub antud elemendi elektroodiks. Ta omandab teatava kindla potentsiaali, mida nimetatakse oksüdeerumis- ja redutseerumispotentsiaaliks ehk lühendatult redokspotentsiaaliks. Selle potentsiaali märk ja väärtus olenevad esmajoones oksüdeerunud ja redutseerunud vormide aktiivsuste suhtest. Eespool toodud näites esineb neli elektronaktiivset osakest: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ja $Sn^{\cdot\cdot}$. Nende hulgast on kõige energilisem elektroniaktseptor $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, kõige «järeleandlikum» elektronidoonor aga $Sn^{\cdot\cdot}$. Seetõttu püüavad elektronid mööda välisahelat siirduda ioone $Sn^{\cdot\cdot}$ sisaldavast poolelemendist ioone $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sisaldavasse poolelementi, nagu see selgub ka joonisest 67.

Üldjuhul tuleks redoksahelat kujutada järgmiselt:



Alumised nooled näitavad elektronilis-iooniliste tasakaalude nihkumist poolelementides vastavalt joonisele 68. Antud näite puhul[1]



Tabelis 32 on toodud *(a)* liiki tasakaalustunud süsteemide normaalsed redokspotentsiaalid. Viimased on mõõdetud normaalvesinikelektroodi suhtes, mille redokspotentsiaal teatavasti loetakse kokkuleppeliselt nulliks. Potentsiaalide e_0 väärtused kehtivad tasakaalust *(a)* osavõtvate aatomite või ioonide kontsentratsiooni 1 g-ioon/l puhul.

Tabel 32

NORMAALSED REDOKSPOTENTSIAALID* (REDOKSPINGERIDA)

Elektroniaktseptorid (oksüdeerijad)		Elektronidoonorid (redutseerijad)	e_0 V
OV	+ $ne^- \rightleftarrows$	RV	
F_2	+ $2e^- \rightleftarrows$	$2F'$	+2,87
$Pb^{····}$	+ $2e^- \rightleftarrows$	$Pb^{··}$	+1,69
$MnO_4' + 8H^·$	+ $5e^- \rightleftarrows$	$Mn^{··} + 4H_2O$	+1,52
$Au^{···}$	+ $3e^- \rightleftarrows$	Au	+1,50
$Cr_2O_7'' + 14H^·$	+ $6e^- \rightleftarrows$	$2Cr^{···} + 7H_2O$	+1,33
Cl_2	+ $2e^- \rightleftarrows$	$2Cl'$	+1,36
Br_2	+ $2e^- \rightleftarrows$	$2Br'$	+1,07
$NO_3' + 4H^·$	+ $3e^- \rightleftarrows$	$NO + 2H_2O$	+0,96
$Fe^{···}$	+ $e^- \rightleftarrows$	$Fe^{··}$	+0,77
$AsO_4''' + 4H^·$	+ $2e^- \rightleftarrows$	$AsO_2' + 2H_2O$	+0,56
I_2	+ $2e^- \rightleftarrows$	$2I'$	+0,54
$SO_4'' + 2H^·$	+ $2e^- \rightleftarrows$	$SO_3'' + H_2O$	+0,20
$Sn^{····}$	+ $2e^- \rightleftarrows$	$Sn^{··}$	+0,15
$2H^·$	+ $2e^- \rightleftarrows$	H_2	0,00
$Cr^{···}$	+ $e^- \rightleftarrows$	$Cr^{··}$	—0,41
S	+ $2e^- \rightleftarrows$	S''	—0,51
$Zn^{··}$	+ $2e^- \rightleftarrows$	Zn	—0,76
$Al^{···}$	+ $3e^- \rightleftarrows$	Al	—1,66

OV kui oksüdeerija aktiivsus väheneb ↓

RV kui redutseerija aktiivsus suureneb ↓

* Metallide redokspotentsiaale vt. ka tabel 31.

[1] Tähistust ne^- tuleb siin lugeda «elektronide vool». Elektroodipotentsiaalide väärtused on antud voltides vastavalt tabeli 32 andmeile.

Tabel 32 kujutab endast oksüdeerijate ja redutseerijate pingerida. Redokspotentsiaali algebralise väärtuse vähenemisel väheneb ka oksüdeerunud vormi kui oksüdeerija aktiivsus. Näiteks ioon $Fe^{\cdots}$ on tugevam elektroniaktseptor (oksüdeerija) kui ioon $Sn^{\cdots\cdot}$. Redutseerunud vormi kui redutseerija aktiivsus samal ajal suureneb. Meie näite puhul on ioon $Sn^{\cdot\cdot}$ «järeleandlikum» elektronidoonor (redutseerija) kui ioon $Fe^{\cdot\cdot}$.

Kokkuvõttes võib teha järgmised üldistused.

1. Redokselemendi positiivseks pooluseks on elektrood, millele välisahela kaudu siirduvad elektronid; tal on suhteliselt suurem normaalpotentsiaali algebraline väärtus (tabeli 32 järgi); antud redokssüsteemis on ta oksüdeerivaks elektroodiks (elektroniaktseptoriks).

2. Redokselemendi negatiivseks pooluseks on elektrood, mis saadab elektrone välisahelasse; tal on suhteliselt väiksem normaalpotentsiaali algebraline väärtus ja antud redokssüsteemis on ta redutseerivaks elektroodiks (elektronidoonoriks).

Analoogiline on olukord ka sel juhul, kui redokselemendi üheks elektroodiks on normaalvesinikelektrood.

Redoksahela elektromotoorse jõu arvutamiseks kasutatakse valemit

$$E = e_1 - e_2,$$

kus e_1 — positiivse elektroodi potentsiaal;
e_2 — negatiivse elektroodi potentsiaal.

Näiteks ahela *(d)* puhul $e_1 = +0{,}77$ V; $e_2 = +0{,}15$ V; $E = (+0{,}77) - (+0{,}15) = 0{,}62$ V.

Redoksahela emj. väärtus näitab antud keskkonnas kulgeva redoksprotsessi intensiivsust.

Redoksreaktsioonidel on suur tähtsus paljudes bioloogilistes protsessides. Need protsessid etendavad olulist osa põllumajanduses. On kindlaks tehtud, et taimede normaalseks kasvamiseks peab mulla redokspotentsiaal olema 0,2 kuni 0,7 V piirides. Ka mitmed toiduainete tööstuses tähtsat osa etendavad tehnoloogilised süsteemid põhinevad redoksreaktsioonidel. Nende süsteemide redokspotentsiaal avaldab olulist mõju paljude fermentatiivsete protsesside kulgemisele ja rea biokolloidide bioloogilise oksüdeerimise-redutseerimise intensiivsusele nimetatud süsteemides.

§ 9. KINHÜDROONELEKTROOD. Antud elektroodi potentsiaali ei mõjusta kõik elektrolüüdi lahuses leiduvad ioonid, vaid ainult elektroodi materjaliga samanimelised ioonid. Nii näiteks oleneb tsinkelektroodi potentsiaal tsinkioonide sisaldusest elektrolüüdi lahuses. Teised lahuses leiduvad katioonid ei mõjusta selle elektroodi emj. väärtust. Galvaaniahela emj. mõõtmine võimaldab seega kindlaks teha elektroodide materjaliga samanimeliste katioonide kontsentratsiooni elektrolüüdi lahuses.

Vesinikioonide kontsentratsiooni määramiseks on ilmselt vajalikud vesinikelektroodid. Selliste elektroodide valmistamiseks tuleb metallilist plaatinat teataval kindlal rõhul küllastada puhta vesinikuga. Ettenähtud ühtlase rõhu all oleva vesiniku voolu saamine ja eriti gaasi hoolikas puhastamine lisanditest aga on seotud rea tehniliste raskustega, mis piirab gaasilise vesinikelektroodi kasutamist tööstuslikes tingimustes.

Vesinikelektroodi õnnestunud modifikatsiooniks on nn. kinhüdroonelektrood, mille puhul vesinik tekib elektroodivedelikus endas tänu sellele lisatud aine — kinhüdrooni — keemilisele muundumisele. Kinhüdroonelektrood kujutab endast siledat plaatinaplaadikest, mis on sukeldatud veidi kristallilist kinhüdrooni sisaldavasse elektrolüüdi lahusesse.

Kinhüdrooni molekul koosneb ühest kinooni ja ühest hüdrokinooni molekulist:

$$\underset{\text{kinoon}}{C_6H_4O_2} \cdot \underset{\text{hüdrokinoon}}{C_6H_6O_2}$$

Kinhüdroon moodustab peeni tumerohelisi nõeljaid kristalle. Ta on vees raskesti lahustuv aine: nimelt sisaldab kinhüdrooni küllastunud vesilahus 1 liitri vee kohta ainult 0,005 mooli lahustunud ainet.

Lahuses laguneb kinhüdroon osaliselt kinooniks ja hüdrokinooniks:

$$\underset{\text{kinhüdroon}}{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_6O_2} \rightleftarrows \underset{\text{kinoon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{hüdrokinoon}}{C_6H_6O_2}.$$

Hüdrokinoon omakorda laguneb osaliselt kinooniks ja vesinikuks:

$$\underset{\text{hüdrokinoon}}{C_6H_6O_2} \rightleftarrows \underset{\text{kinoon}}{C_6H_4O_2} + H_2.$$

Viimasena toodud reaktsiooni tasakaalukonstant

$$K = \frac{[H_2] \cdot [\text{kinoon}]}{[\text{hüdrokinoon}]},$$

millest

$$[H_2] = K \frac{[\text{hüdrokinoon}]}{[\text{kinoon}]}.$$

Kinhüdrooni küllastunud lahuses võrdub hüdrokinooni ja kinooni molaarsete kontsentratsioonide suhe ühega. Siit

$$[H_2] = K.$$

Molekulaarse vesiniku kontsentratsioon kinhüdrooni küllastunud lahuses antud temperatuuril on seega püsiv suurus.

Kinhüdroonelektroodi normaalpotentsiaali väärtust on võimalik määrata. Selleks täidetakse poolelement mingi happe lahusega, milles vesinikioonide kontsentratsioon võrdub ühega, ja lisatakse kinhüdroon, mis kiiresti moodustab küllastunud lahuse. Edasi koostatakse kin-

hüdroon- ja normaalvesinikelektroodist galvaaniahel. Selle ahela skeem on järgmine (kh — kinhüdroon):

$$(+)\mathrm{Pt,H_2(kh)/1}\ N\ \mathrm{H^+} \parallel \mathrm{KCl} \parallel 1\ N\ \mathrm{H^+/H_2}\ (p = 1\ \mathrm{atm}),\mathrm{Pt}(-).$$

e_1 — kinhüdroonelektrood; e_2 — normaalvesinikelektrood

Ahela positiivseks pooluseks (anoodiks) on vesinikuga vähem küllastunud plaatina, s. o. kinhüdroonelektrood. Selle galvaaniahela emj. väärtuse määramine annab tulemuseks

$$E = +0{,}7044\ \mathrm{V} = +704{,}4\ \mathrm{mV}\ \text{(temperatuuril 18 °C)}.$$

Tähistame kinhüdroonelektroodi normaalpotentsiaali sümboliga $e_0(\mathrm{kh})$. Sel juhul $e_1 = e_0(\mathrm{kh})$. Normaalvesinikelektroodi potentsiaal $e_2 = e_0 = 0$. Et

$$E = e_1 - e_2 = e_0(\mathrm{kh}) - 0 = +704{,}4\ \mathrm{mV},$$

siis

$$e_0(\mathrm{kh}) = +704{,}4\ \mathrm{mV}. \qquad (129)$$

Kinhüdroonelektroodi normaalpotentsiaal on seega +704,4 mV (temperatuuril 18 °C).

Kinhüdroonelektroodi potentsiaal oleneb vesinikioonide kontsentratsioonist lahuses. Selle potentsiaali väärtust võimaldab arvutada valem (antud juhul $n = 1$)

$$e = e_0 + 59\ \lg C_i,$$

kus $C_i = [\mathrm{H^+}]$ ja $e_0 = e_0(\mathrm{kh}) = 704{,}4$ mV. Üldjuhul on kinhüdroonelektroodi potentsiaal järelikult

$$e(\mathrm{kh}) = 704{,}4 + 59\ \lg[\mathrm{H^+}]\ \mathrm{mV}. \qquad (130)$$

Valem (130) näitab, et vesinikioonide kontsentratsiooni suurenemisel või vähenemisel 10 korda muutub kinhüdroonelektroodi potentsiaal samas suunas 59 mV võrra. Vesinikioonide normaalse kontsentratsiooniga lahuses, s. o. $[\mathrm{H^+}] = 1$ korral $\lg[\mathrm{H^+}] = 0$ ja $e(\mathrm{kh}) = e_0(\mathrm{kh}) = 704{,}4$ mV. See on kinhüdroonelektroodi normaalpotentsiaal.

Asjaolu, et kinhüdroonelektroodi potentsiaali väärtus sõltub ainult vesinikioonide kontsentratsioonist lahuses, võimaldab seda elektroodi kasutada *pH* määramiseks. Kinhüdroonelektroodil on selles suhtes olulisi eeliseid: teda on lihtne valmistada (selleks tuleb uuritavale lahusele lihtsalt kinhüdrooni lisada), tasakaal saabub väga ruttu, elektroodi potentsiaal püsib kindlalt jne. Seetõttu kasutatakse kinhüdroonelektroode laialdaselt *pH* määramiseks tööstuslikes laboratooriumides.

§ 10. WESTONI NORMAALELEMENT. Normaalelemente kasutatakse emj. mõõtmiseks. Nad peavad vastama järgmistele nõuetele.

1. Elemendi emj. väärtus peab olema täpselt teada.
2. Elemendi emj. väärtus ei tohi ajaliselt muutuda.
3. Elemendi emj. olenevus temperatuurist peab olema minimaalne ja täpselt teada.
4. Elemendi emj. peab olema kergesti ja täpselt saavutatav. See tähendab seda, et elemendi igal eksemplaril, mis valmistatakse kindlaksmääratud retseptuuri järgi, peab olema täpselt samasugune emj. väärtus kui kõigil teistel.

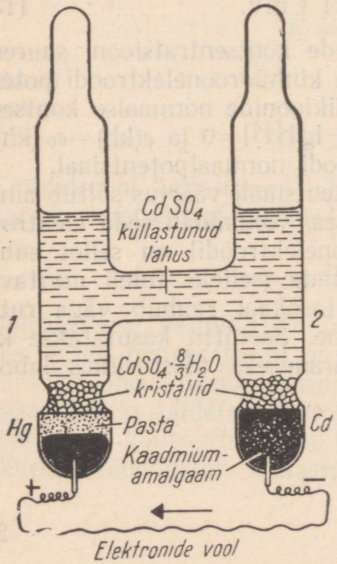
Neid nõudeid rahuldab Westoni normaalelement, mille ehituse skeem on toodud joonisel 69. Westoni normaalelement koosneb kahest omavahel ühendatud katseklaasist *1* ja *2*, millesse altpoolt on sisse joodetud plaatinatraadikesed. Katseklaasi *1* valatakse puhast elavhõbedat. Elavhõbeda peale paigutatakse pasta, mille valmistamiseks segatakse uhmris ja hõõrutakse peeneks Hg_2SO_4 ja $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ kristallid koos kaadmiumsulfaadi küllastunud lahusega ja mõne tilga elavhõbedaga. Katseklaasi *2* paigutatakse kaadmiumamalgaam, mis sisaldab 12,5% Cd ja 87,5% Hg. Mõlemasse katseklaasi asetatakse kiht kaadmiumsulfaadi $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ kristalle.

Elektrolüüdiks on kaadmiumsulfaadi küllastunud lahus, mis sisaldab selle aine tahkeid kristalle. Täidetud katseklaasid joodetakse kinni.

Element vastab skeemile

$$(+)Hg/Hg_2SO_4 \parallel CdSO_4/Cd(-).$$

Elemendis toimub järgmine elektrokeemiline protsess. Kaadmiumi aatomid dissotsieeruvad:



Joon. 69. Westoni normaalelement.

$$Cd \rightarrow Cd^{\cdot\cdot} + 2e^{-}.$$

Kaadmiumi pinnakihi katioonid lähevad lahusesse, järelejääv elektronide liig aga siirdub kaadmiumelektroodilt välisahelat mööda elavhõbeelektroodile, redutseerides Hg_2SO_4 lahuses (pastas) leiduvaid ioone $Hg_2^{\cdot\cdot}$ metalseks elavhõbedaks:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2e^{-} \rightarrow 2Hg.$$

Töötavas Westoni normaalelemendis kulgevad protsessid vastavad seega võrrandile

$$Cd + Hg_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + 2Hg.$$

Temperatuuril 20 °C on Westoni normaalelemendi emj. väärtuseks

$$E_w = 1{,}0183 \text{ V}. \qquad (131)$$

Element säilitab selle emj. väärtuse pikema aja jooksul, kusjuures emj. sõltuvus temperatuurist on väga väike. On kindlaks tehtud, et temperatuuri tõusmisel 10° võrra väheneb elemendi emj. ainult 0,5 mV võrra.

Westoni element kuulub pöörduvate ja mittepolariseeruvate elementide hulka.

Normaalelemente ei kasutata elektrivoolu allikatena. Neid võib vooluahelasse lülitada ainult lühikeseks ajaks ja väikese voolutugevuse korral. Eriti kahjulikult mõjub normaalelementidele lühistamine.

Vooluallikate emj. mõõtmine normaalelemendi abil toimub tavaliselt kompensatsioonimeetodil.

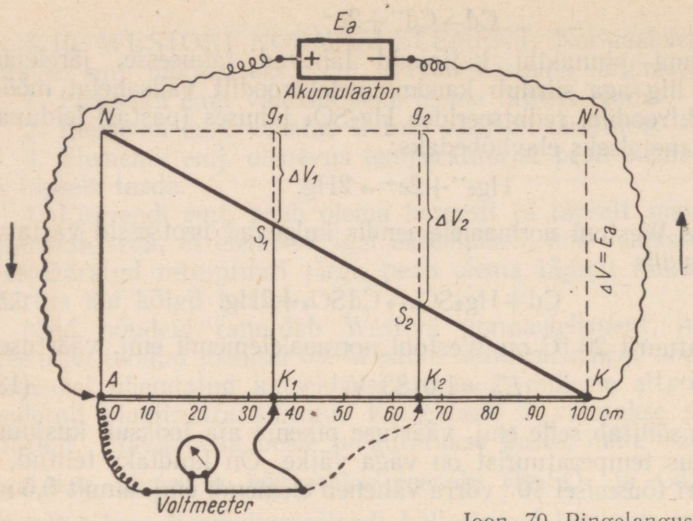
§ 11. KOMPENSATSIOONIMEETOD. Meetodi põhimõte seisab selles, et uuritava galvaanielemendi emj.-le vastandatakse mingi vooluallika emj., mille väärtus on hästi teada. Selleks kasutatakse reokordi — skaalaga varustatud ühtlase läbimõõduga takistustraati (tavaliselt 1 m pikkust).

Akumulaatorist ja reokordist koostatakse vooluahel (joon. 70). Akumulaatori plusspoolus ühendatakse reokordi vasakpoolse klemmiga (punktis A) ja miinuspoolus parempoolse klemmiga (punktis K). Voolu suund on joonisel näidatud nooltega. Akumulaatori pinge langeb ühtlaselt piki reokordi AK. Seda pingelangust kujutab graafiliselt kaldjoon NK. Kui akumulaatori emj. on E_a ja takistustraadi pikkus millimeetrites L, siis pingelangus millimeetri kohta

$$\Delta V_0 = \frac{E_a}{L}.$$

Oletame, et $E_a = 2$ V $= 2000$ mV ja $L = 1000$ mm. Siis $\Delta V = 2000 : 1000 = 2$. Pingelangus takistustraadi 1 mm kohta on seega 2 mV.

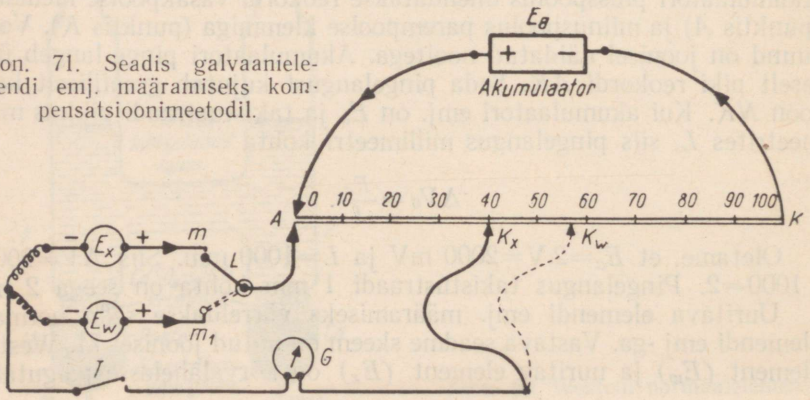
Uuritava elemendi emj. määramiseks võrreldakse seda normaalelemendi emj -ga. Vastava seadme skeem on antud joonisel 71. Westoni element (E_w) ja uuritav element (E_x) on kõrvalahelasse paigutatud



Joon. 70. Pingelangus reokordil.

paralleelselt. Lüliti L võimaldab vajaduse korral ühte neist vooluahelasse lülitada. Telegraafivõti T on ette nähtud kõrvalahela lühiajaliseks sisselülitamiseks vaatluste teostamisel; kogu ülejäänud aja on kõrvalahel välja lülitatud. G on tundlik galvanomeeter.

Lülitame kõrvalahelasse algul uuritava elemendi, millele vastab lüliti asend L joonisel 71. Reokordi liugkontakti nihutades leiame sellise punkti K_x, mis vastab voolu puudumisele galvanomeetri ahelas (uuritava elemendi nullpunkt). Nüüd lülitame uuritava elemendi asemel sisse normaalelemendi. Selleks pöörame lüliti L punktiiriga märgitud asendisse. Edasi leiame reokordil nullpunkti K_w, mille puhul galvanomeetri osuti registreerib voolu puudumise kõrvalahelas. Uuritava elemendi emj. leiame järgmiselt.



Joon. 71. Seadis galvaanielemendi emj. määramiseks kompensatsioonimeetodil.

Uuritava elemendi emj. $E_x = \frac{E_a \cdot \overline{AK_x}}{\overline{AK}}$, (a)

Westoni normaalelemendi emj. $E_w = \frac{E_a \cdot \overline{AK_w}}{\overline{AK}}$. (b)

Jagades seose (a) seosega (b), saame

$$\frac{E_x}{E_w} = \frac{E_a \cdot \overline{AK_x} \cdot \overline{AK}}{E_a \cdot \overline{AK_w} \cdot \overline{AK}} = \frac{\overline{AK_x}}{\overline{AK_w}} = \frac{L_x}{L_w}, \quad (c)$$

kus $L_x = \overline{AK_x}$ — lõigu AK_x pikkus (uuritava elemendi puhul);
$L_w = \overline{AK_w}$ — lõigu AK_w pikkus (Westoni elemendi puhul).

Seosest (c) saame

$$E_x = E_w \frac{L_x}{L_w}. \quad (132)$$

Saadud valemis $E_w = 1018{,}3$ mV, suurused L_x ja L_w leitakse katseliselt.

Valem (132) näitab, et uuritava elemendi emj. määramisel pole vaja teada akumulaatori emj. absoluutset väärtust. Peaasi, et viimane ei muutuks katse kestel, mida saab kontrollida korduskatse abil.

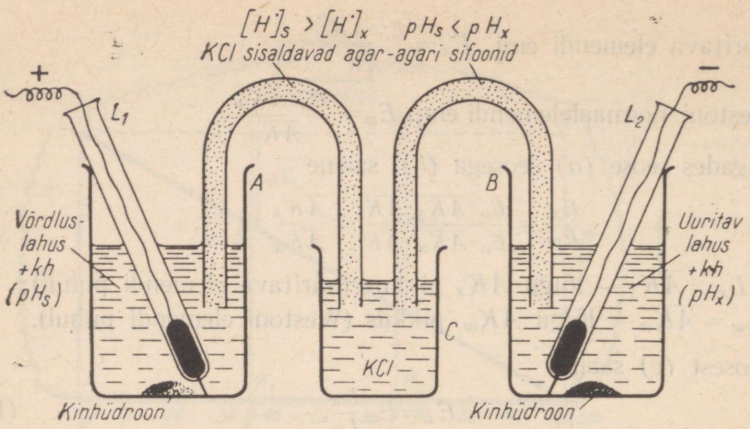
Näide. Olgu liugkontakti asendid sellised, nagu on näidatud joonisel 71, s. o. uuritava elemendi puhul $L_x = \overline{AK_x} = 400$ mm, Westoni elemendi puhul aga $L_w = \overline{AK_w} = 570$ mm. Leiame uuritava elemendi emj. vastavalt valemile (132):

$$E_x = E_w \frac{L_x}{L_w} = 1018{,}3 \frac{400}{570} = 714{,}6 \text{ mV}.$$

Galvaanielemendi emj. väheneb tavaliselt elemendi poolt antava voolu tugevuse suurenemisel. Seetõttu ei saa emj. tegelikku väärtust leida sel ajal, kui element annab voolu. Kompensatsioonimeetodi eeliseks on asjaolu, et ta võimaldab määrata elemendi emj. elektrivoolu puudumisel.

§ 12. VESINIKIOONIDE KONTSENTRATSIOONI POTENTSIOMEETRILINE MÄÄRAMINE. Vesinikioonide kontsentratsiooni vedelikus saab kõige täpsemalt määrata potentsiomeetrilisel meetodil. Nimetatud meetod põhineb selleks spetsiaalselt koostatud galvaaniahela elektromotoorse jõu mõõtmisel.

Vesinikioonide kontsentratsiooni määramiseks saab kasutada mitmesuguseid galvaaniahelaid. Vaatleme siin näitena kahest kinhüdroonelektroodist koosneva ahela kasutamist selleks otstarbeks. Nimetatud galvaaniahel koostatakse joonisel 72 näidatud viisil. Võetakse kaks väiksemat keeduklaasi A ja B. Ühte neist — näiteks keeduklaasi A — valatakse lahus, mille pH väärtus on teada (võrdluslahus), teise uuritav lahus. Mõlemale lahusele lisatakse kinhüdrooni sellise arvestusega, et pärast lahuste küllastumist jääks osa ainest sademesse. See on garantiiks, et tegemist on tõepoolest kinhüdrooni küllastunud lahustega. Keeduklaasidesse asetatakse elektroodid L_1 ja L_2. Seejärel ühendatakse



Joon. 72. Kaksikkinhüdroonahela skeem:
A — kinhüdroon-võrdluselektrood (pH_s on teada); *B* — uuritava vedelikuga kinhüdroonelektrood (pH_x pole teada).

ahel kahe KCl sisaldava agar-agari sifooni ja vahelahuse abil, mis sisaldab difusioonipotentsiaali vähendamiseks samuti KCl.

Kaksikkinhüdroonelemendi skeem on järgmine:

$$\overset{A}{\overbrace{(+)\mathrm{Pt,H_2(kh)/[H^{\cdot}]_s+kh}}}\ \|\ \mathrm{KCl}\ \|\ \overset{B}{\overbrace{[H^{\cdot}]_x+\mathrm{kh/H_2(kh),Pt}}}(-).$$
$$e_1 \qquad\qquad e_2$$

Selles skeemis tähistab *A* kinhüdroon-võrdluselektroodi ja $[H^{\cdot}]_s$ tuntud vesinikioonide kontsentratsiooni. Järelikult on teada ka vedeliku pH_s keeduklaasis *A*. Suurused $[H^{\cdot}]_x$ ja pH_x on tundmatud, mida tuleb määrata. Elektroodide märgid skeemil kehtivad sel juhul, kui $[H^{\cdot}]_s > [H^{\cdot}]_x$. Vastasel korral pluss- ja miinuspooluse märgid vahetuvad.[1]

Kaksikkinhüdroonelement moodustab kontsentratsiooniahela. Selle elektromotoorset jõudu väljendab valem

$$pH_x = \frac{E}{59} + pH_s, \qquad (133)$$

kus pH_s — tuntud suurus (vasakpoolne poolelement);
pH_x — otsitav suurus (parempoolne poolelement).

Võrdluselektroodi valmistamiseks sobib igasugune lahus, mille *pH* on täpselt teada. Eriti mugav on siin kasutada puhverlahuseid.

Et vesinikioonide kontsentratsiooni on vaja määrata paljudel tootmisaladel, siis on viimasel ajal konstrueeritud mitmesuguseid aparaate, mis lihtsustavad tunduvalt määramise tehnikat.

[1] Kahest plaatina-vesinikelektroodist omab muude tingimuste võrdsuse korral suuremat potentsiaali see, mille vedelikus on vesinikioonide kontsentratsioon suurem. Teiste sõnadega: «happelisema» poolelemendi elektrood moodustab välisahelas alati plusspooluse ja vastupidi.

§ 13. GALVAANIELEMENTIDES JA ELEKTROLÜÜSIL TOIMUVATE PROTSESSIDE PÖÖRDUVUS. Elektrolüüsil ja galvaanielementides toimuvatel protsessidel on ühesugune keemiline loomus, sest nii ühed kui ka teised kuuluvad oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioonide hulka. Nende protsesside suund on aga täiesti erinev.

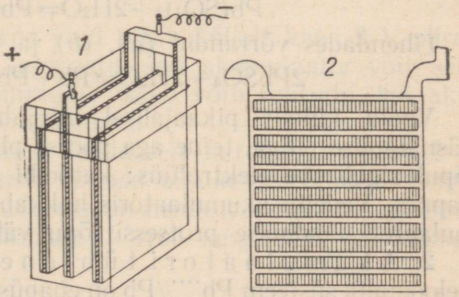
Näitena võiks tuua eespool kirjeldatud normaalelemendi, milles metallelektrood puutub kokku sama metalli soola küllastunud lahusega (Cd—$CdSO_4$, Hg—Hg_2SO_4).

Kui näiteks elemendi töötamisel läheb 1 milligrammekvivalent kaadmiumi elektroodilt lahusesse, siis annab element 96,5 kulonit elektrienergiat. Samal ajal sadestub Hg_2SO_4 lahusest elavhõbeelektroodile 1 milligrammekvivalent elavhõbedat. Kui nüüd sellele elemendile rakendada vastassuunalist välist elektromotoorset jõudu, siis viib 96,5 kulonit lahusesse 1 mg-ekv elavhõbedat, sadestades samal ajal $CdSO_4$ lahusest 1 mg-ekv metallilist kaadmiumi. Selle tulemusel pöördub galvaanielement lähteseisundisse tagasi.

Galvaanielementides ja elektrolüüsil toimuvate protsesside pöörduvust kasutatakse laialdaselt praktikas. Sellel põhineb ka elektrienergia salvestamise tuntud vahendi — akumulaatori — töötamine.

§ 14. PLIIAKUMULAATORIS TOIMUVATE PROTSESSIDE ELEKTROKEEMILISED ALUSED. Pliiakumulaatori töötamine põhineb plii oksüdeerumis- ja redutseerumisprotsessidel. Akumulaator kujutab endast tavalist galvaanielementi, milles kasutatavad materjalid aga on valitud sellise arvestusega, et protsessi pöörduvus oleks maksimaalne. See võimaldab akumulaatorit korduvalt laadida ja tühjendada, kusjuures pole vaja alati juurde lisada akumulaatori tööks vajalikke aineid.

Akumulaator koosneb kahest võre- või raamikujulisest ribilise pinnaga pliiplaadist (joon. 73). Plaatide avaused täidetakse plii(II)oksiidist PbO ja veest koosneva taignaga. Elektrolüüdiks on väävelhappe 20-protsendiline lahus.[1] Plii(II)oksiid reageerib väävelhappega ja plaatide pinnal moodustub õhuke plii(II)sulfaadi kiht:



Joon. 73. Pliiakumulaator:
1 — üldvaade; *2* — võrekujuline pliiplaat.

[1] H_2SO_4 lahuse kontsentratsioon võib teatavates piirides kõikuda, olenevalt akumulaatori töötamise tingimustest (näiteks autodes talvel ja suvel).

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

1. A k u m u l a a t o r i l a a d i m i n e. Akumulaatori laadimiseks ühendatakse üks plaat alalisvooluallika katoodiga ja teine plaat anoodiga.

Vooluallika katoodiga ühendatud pliiplaat omandab negatiivse laengu ja hakkab ligi tõmbama väävelhappe vesinikioone $H^{\cdot}$. Ühtlasi redutseerub kahevalentne plii generaatori elektronide voolu toimel metalliliseks pliiks, kuna väävelhappe vesinikioonid ja $PbSO_4$ sulfaatioonid moodustavad väävelhappe:

$$PbSO_4 + 2H^{\cdot} \xrightarrow{2e^-} Pb + H_2SO_4 \qquad (a)$$

ehk

$$Pb^{\cdot\cdot} \xrightarrow{2e^-} Pb \text{ (plii redutseerumine katoodil).}$$

Plii tekib antud juhul käsnja massina.

Alalisvoolu generaatori anoodiga ühendatud pliiplaat omandab positiivse laengu, hakates ligi tõmbama väävelhappe ioone SO_4''. Ühtlasi toimub generaatori energia arvel kahe elektroni äravõtmine ioonilt $Pb^{\cdot\cdot}$, kusjuures tekib ioon $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ plii(IV)sulfaadi $Pb(SO_4)_2$ näol:

$$PbSO_4 + SO_4'' \xrightarrow{2e^-} Pb(SO_4)_2 \qquad (b)$$

ehk

$$Pb^{\cdot\cdot} \xrightarrow{2e^-} Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \text{ (plii oksüdeerumine anoodil).}$$

Plii(IV)sulfaadi $Pb(SO_4)_2$ hüdrolüüsumisel tekib plii(IV)oksiid PbO_2:

$$Pb(SO_4)_2 + 4HOH \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2H_2SO_4;$$
$$Pb(OH)_4 \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2O.$$

Summaarselt

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4. \qquad (c)$$

Ühendades võrrandid *(a)*, *(b)* ja *(c)*, saame üldise võrrandi

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4.^1 \qquad (d)$$

Voolu küllalt pikaajalisel läbijuhtimisel täitub üks plaatidest käsnataolise pliiga, teine aga poorse plii(IV)oksiidiga PbO_2. Laadimise lõpul algab vee elektrolüüs: katoodil tekib gaasiline vesinik, anoodil hapnik. Vedelik akumulaatoris hakkab just nagu keema. See on akumulaatori laadimise protsessi lõpu väliseks tunnuseks.

2. A k u m u l a a t o r i t ü h j e n e m i n e. Laetud akumulaatorile iseloomulik süsteem $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}/Pb$ on ebapüsiv. Selle üleminekuga tasakaalu-

[1] Akumulaatori laadimisel väävelhappe kontsentratsioon suureneb.

seisundisse $Pb^{\cdot\cdot}/Pb^{\cdot\cdot}$ kaasneb elektronide liikumine, s. o. elektrivoolu tekkimine. Seejuures toimuvad järgmised protsessid.

a) Akumulaatori katoodil eraldunud käsnjas plii dissotsieerub katioonideks ja elektronideks:

$$Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2e^-.$$

Osa ioonidest $Pb^{\cdot\cdot}$ läheb üle lahusesse. Järelejääv elektronide liig tekitab plaadil negatiivse laengu (tegemist on akumulaatori katoodiga). Lahusesse minevad ioonid $Pb^{\cdot\cdot}$ ühinevad väävelhappe ioonidega SO_4'' plii(II)sulfaadiks:[1]

$$Pb + SO_4'' = PbSO_4.$$
$$\downarrow$$
$$2e^-$$

b) Neljavalentne plii (PbO_2) akumulaatori anoodil püüab tagasi saada puuduvaid elektrone. Toimub ioonide $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ redutseerumine ioonideks $Pb^{\cdot\cdot}$:

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}$$
$$\uparrow$$
$$2e^-$$

ja tekib plii(II)sulfaat:

$$PbO_2 + 2H^{\cdot} + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O.^2$$

Reaktsioonide summeerimisel saame võrrandi *(d)* vastassuunalisel kujul.

Seega kujutab akumulaatori laadimise ja tühjenemise protsesse ühine reaktsioonivõrrand

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadimine}}{\rightleftarrows}} Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Akumulaatori laadimisel siirduvad elektronid alalisvoolu generaatori poolt kulutatava energia arvel anoodilt katoodile, kusjuures akumulaatorisse salvestub keemiline energia. See energia muundub akumulaatori töötamisel, s. o. tühjenemisel uuesti elektrienergiaks tänu akumulaatoris toimuvatele elektrokeemilistele protsessidele, mis on seotud elektronide liikumisega vastupidises suunas — katoodilt anoodile.

Akumulaatori elektromotoorne jõud püsib küllalt kaua 2 V piires. 1,85 voldist väiksem pinge on lubamatu, sest akumulaator võib selle puhul muutuda tarvitamiskõlbmatuks. Sama võib juhtuda, kui akumulaatorit hoida pikemat aega laadimata.

Pliiakumulaatoreid kasutatakse laialdaselt autodel, traktoritel ja mujal. Allveelaevade sukeldumisel on nad ainukeseks liikumisenergia allikaks. Pliiakumulaatorite puuduseks on nende võrdlemisi suur kaal. Sel põhjusel kasutatakse võimaluse korral kergemaid raudnikkelakumulaatoreid.

---

[1] Käsnja plii ja elektrolüüdi lahuse suur kokkupuutepind soodustab protsessi kulgemist.

[2] Akumulaatori tühjenemisel väävelhappe kontsentratsioon väheneb.

Raudnikkelakumulaatoris on elektrolüüdiks leelise, tavaliselt KOH lahus. Selle tõttu nimetatakse teda sageli ka leelisakumulaatoriks.

Raudnikkelakumulaatori laadimisel toimuvad järgmised elektrokeemilised reaktsioonid:

a) positiivsel elektroodil $2Ni^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons 2Ni^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2e^-$,
b) negatiivsel elektroodil $Fe^{\cdot\cdot} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$.

Laetud akumulaatori katoodiks on metalliline raud, anoodiks nikkel(III)hüdroksiid.

Raudnikkelakumulaatori laadimisel ja tühjenemisel kulgevaid oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioone väljendab summaarselt võrrand

$$2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2 \underset{\text{tühjenemine}}{\overset{\text{laadimine}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_3 + Fe.$$

Raudnikkelakumulaatori elektromotoorse jõu väärtuseks on tavaliselt 1,33...1,35 V. Sellist tüüpi akumulaatoritel on siiski suhteliselt väike kasutegur, sest tühjenemisel annavad nad elektrienergiana tagasi ainult umbes 50% laadimisel kulutatud energiahulgast.

Akumulaatori mahutavust väljendatakse ampertundides. Selle määrab laetud akumulaatorist saadav maksimaalne elektrihulk. Pliiakumulaatori mahutavus on suurem raudnikkelakumulaatori mahutavusest.

§ 15. METALLIDE KORROSIOON. Korrosiooniks nimetatakse spontaanselt toimuvat metalli hävinemise protsessi, mille käigus ümbritseva keskkonna keemilise ja elektrokeemilise mõju tõttu toimub metalli pinnakihi oksüdeerumine. Tehakse vahet mitmesuguste korrosiooniliikide vahel, millest peatume järgmistel.

Keemiline korrosioon. Selle korrosiooniliigi olemus seisab metalli vahetus oksüdeerumises ümbritseva keskkonna keemilisel mõjul. Elektrivoolu seejuures ei teki. Metall võib oksüdeeruda gaasiliste oksüdeerijate — õhuhapniku, kütuste põlemise produktide jne. mõjul (gaasiline korrosioon). Mõnikord toimub korrosioon vedelates keskkondades — naftas, bensiinis, petrooleumis jne. (vedelikuline korrosioon). Nafta puhul näiteks on korrosiooni peamiseks põhjuseks naftas sisalduvad ühendid.

Elektrokeemiline korrosioon. See korrosiooniliik kannab metalli anoodse oksüdeerumise iseloomu. Siin võib põhiliselt esineda kaks juhtumit:

a) spontaanselt tekkiva galvaaniahela anoodmetalli oksüdeerumine, mida nimetatakse galvaaniliseks korrosiooniks;

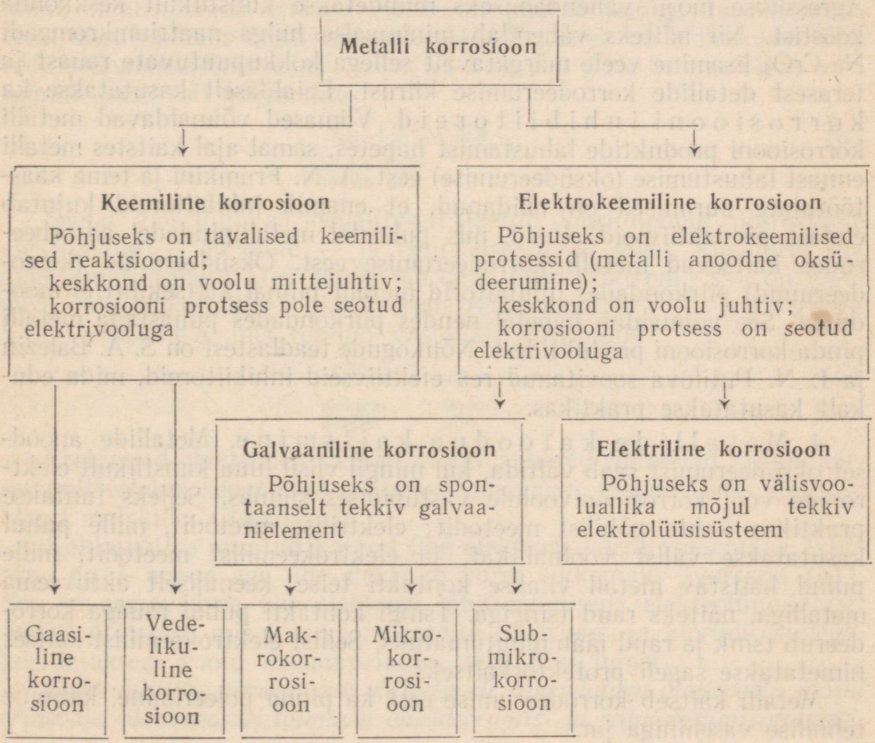
b) välisvooluallika mõjul tekkiva omapärase elektrolüüsisüsteemi anoodmetalli oksüdeerumine, mida nimetatakse elektriliseks korrosiooniks. Elektriline korrosioon esineb peamiselt maa-aluste ehituste puhul. Sageli põhjustavad seda elektriraudteede rööbastest pinnase kaudu levivad uitvoolud.

Galvaaniline korrosioon etendab praktikas väga tähtsat osa. Nii näiteks plekkanuma tsinkkatte vigastumisel tekib kohe galvaanipaar tsink-raud, milles tsink on anoodiks. Sellise galvaanipaari töötamisel oksüdeerub (korrodeerub) tsink. Tsinkkatted kuuluvad seetõttu anoodsete katete hulka. Tinutatud pleki kaitsekihi vigastumisel tekib galvaanipaar tina-raud. Selle galvaanipaari töötamisel korrodeerub raud kui aktiivsem metall. Raud on antud juhul anoodiks ja tina katoodiks. Tinakatteid nimetatakse seetõttu katoodseteks.

Korrosiooni (nn. mikrokorrosiooni) võivad esile kutsuda ka mitmesugused elektrokeemiliselt heterogeensed mikrolisandid, mida metall sisaldab. Siin tekivad lühistatud mikroskoopilised galvaanielemendid, milles anoodiks on sageli põhimetall. Katoodideks on taolistel juhtudel grafiidi või tsementiidi (raudkarbiidi) Fe_3C terakesed jne. Kui selliste katoodide mõõtmed on väiksemad mikroskoobi abil nähtavate osakeste suurusest, siis nimetatakse seda liiki korrosiooni submikrokorrosiooniks.

Järgnevas skeemis on kõrvutatud üksikud korrosiooniliigid.

Tuleb märkida, et praktikas ei toimu metalli korrosiooniline oksüdeerumine tavaliselt üheainsa reaktsioonimehhanismi järgi, vaid kompleksselt. Samuti võib lisada, et peale eespool toodud korrosiooniliikide on olemas veel teisi metallide spontaanse oksüdeerumise võimalusi.



§ 16. MEETODEID METALLIDE KORROSIOONI VASTU VÕITLEMISEKS. Metallide korrosioon tekitab rahvamajandusele tohutut kahju. Seepärast on korrosiooni vastu võitlemisel eriti suur tähtsus. Märgime olulisemaid meetodeid korrosiooni vältimiseks või vähendamiseks.

1. Metallide korrosioonivastane legeerimine. Korrosioonivastane legeerimine seisab metallide korrosioonikindluse suurendamises spetsiaalsete lisandite abil. Nii näiteks saadakse roostevaba teras küllaldase hulga kroomi ja nikli lisamisel rauale.

2. Korrosioonivastased katted. Tuntakse metallilisi (kroomimine, nikeldamine, hõbetamine jne.), mittemetallilisi (lakkimine, värvimine) ja keemilisi pinnakatteid. Viimaseid saadakse asoteerimisel, tsüaanimisel, fosfaatimisel jne. Asoteerimisel näiteks küllastatakse kaitstava metalli pind lämmastikuga. Seejuures tekivad metallide nitriidid, mis suurendavad vastava detaili korrosioonikindlust ja pinna tugevust. Tsüaanimisel küllastatakse detaili pind üheaegselt nii süsinikuga kui ka lämmastikuga. Fosfaatimisel tekib detaili pinnal fosfaatide kiht. Kasutatakse ka teistsuguseid viise metalli pinna korrosioonikindluse suurendamiseks.

3. Keskkonna korrodeerivamõju vähendamine. Agressiivse mõju vähendamiseks muudetakse kunstlikult keskkonna koostist. Nii näiteks vähendab minimaalse hulga naatriumkromaadi Na_2CrO_4 lisamine veele märgatavalt sellega kokkupuutuvate rauast ja terasest detailide korrodeerumise kiirust. Laialdaselt kasutatakse ka korrosiooni inhibiitoreid. Viimased võimaldavad metalli korrosiooni produktide lahustamist hapetes, samal ajal kaitstes metalli ennast lahustumise (oksüdeerumise) eest. A. N. Frumkini ja tema kaastöötajate uurimised on näidanud, et enamik inhibiitoreid kujutab endast pindaktiivseid aineid, mis puhastel metallipindadel adsorbeerudes kaitsevad metalli korrodeerumise eest. Oksüdeerunud (korrodeerunud) piirkondades inhibiitorid metalli pinnal kaitsekihti ei moodusta. See võimaldab hapetel nendes piirkondades puhastada metalli pinda korrosiooni produktidest. Nõukogude teadlastest on S. A. Balezin ja I. N. Putilova soovitanud rea efektiivseid inhibiitoreid, mida edukalt kasutatakse praktikas.

4. Metallide katoodne kaitsmine. Metallide anoodset oksüdeerumist saab vältida, kui mingil viisil luua kunstlikult elektronide vool korrosioonivoolule vastupidises suunas. Selleks tuntakse praktikas kahte põhilist meetodit: elektrilist meetodit, mille puhul kasutatakse välist vooluallikat, ja elektrokeemilist meetodit, mille puhul kaitstav metall viiakse kontakti teise, keemiliselt aktiivsema metalliga, näiteks raud tsingiga. Tsingi kontakti puhul rauaga korrodeerub tsink ja raud jääb muutumatuks. Sellist elektrokeemilist kaitset nimetatakse sageli protektorkaitseks.

Metalli kaitseb korrodeerumise eest ka pinna poleerimine, katmine tehnilise vaseliiniga jm.

12. PEATÜKK

ELEKTROLÜÜS

§ 1. ELEKTROLÜÜSI OLEMUS. Koostame vooluahela, mille elektroodid on lühistatud mingi teist liiki juhi abil. Viimaseks võib olla näiteks naatriumkloriidi sulatis termiliselt püsivas anumas (joon. 74). Elektronide liikumine mööda esimest liiki juhti kutsub teist liiki juhis esile teatavaid muutusi. Positiivselt laetud naatriumioonid hakkavad liikuma negatiivsele elektroodile — katoodile. Elektroodile jõudes liidab naatriumioon endaga elektroni, kaotab laengu ja muundub elektroneutraalseks naatriumi aatomiks. Tegemist on elektrokeemilise redutseerumisreaktsiooniga — katoodse protsessiga, mis toimub vastavalt võrrandile

$$\underset{\text{elektro-}}{\text{Na}^{\cdot}} + e^{-} \rightarrow \underset{\text{katoo-dilt}}{\text{Na}}. \qquad (a)$$

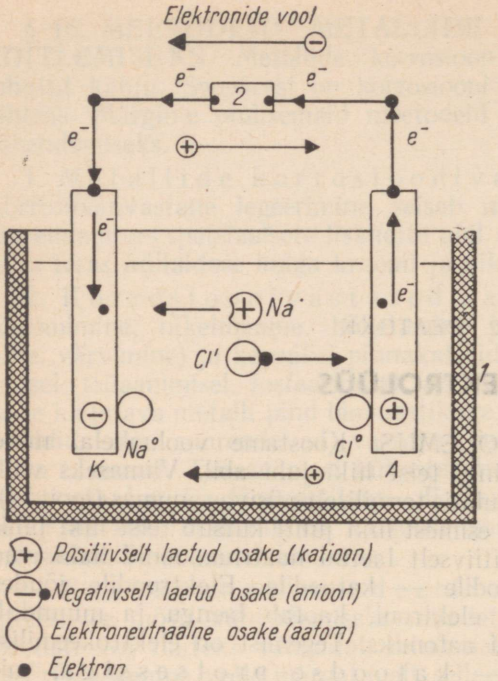
Samal ajal liiguvad negatiivselt laetud kloriidioonid positiivsele elektroodile — anoodile — ja neutraliseeruvad sellel, kusjuures iga ioon annab esimest liiki juhile üle oma liigse elektroni. Siin on tegemist elektrokeemilise oksüdeerumisreaktsiooniga — anoodse protsessiga, mis toimub vastavalt võrrandile

$$\underset{\text{elektro-}}{\text{Cl}'} \rightarrow \underset{\text{anoo-dile}}{\text{Cl}} + e^{-}. \qquad (b)$$

Eralduvad elektroneutraalsed kloori aatomid ühinevad sekundaarses (mitteelektrokeemilises) protsessis omavahel, moodustades gaasilise kloori molekule: $Cl + Cl = Cl_2$.

Kokkuvõttes muutub katood ühe elektroni võrra vaesemaks [võrrand *(a)*], anood aga ühe elektroni võrra rikkamaks [võrrand *(b)*]. See on samaväärne ühe elektroni läbitungimisega elektrolüüdikihist. Sellist protsessi, mis toimub miljardite naatrium- ja kloriidioonidega, käsitletaksegi voolu «läbiminekuna» teist liiki juhist.

Elektrolüüsiks nimetatakse väljastpoolt rakendatava alalisvoolu mõjul erinevatel elektroodidel toimuvat oksüdeerumis- ja redutseerumisprotsessi.



Joon. 74. NaCl elektrolüüs:
1 — elektrolüüsivann; *2* — voolualli-kas; *A* ja *K* — siseahela anood ja katood.

Metalli elektrokeemilist sadestumist katoodile nimetatakse elektrokristallisatsiooniks. Selle protsessi üksikud vaheastmed on järgmised:

a) hüdratiseerunud katioonide liikumine katoodile;

b) katioonide redutseerumine ja tekkinud neutraalsete osakeste vabanemine hüdraatkattest (metalli aatomite dehüdratiseerumine);

c) neutraalsete dehüdratiseerunud aatomite lülitumine metalli kristallivõresse.

Metallide elektrokristallisatsioon sadestumisel katoodile sarnaneb oma olemuselt ainete kristalliseerumisega üleküllastunud lahustest.

§ 2. FARADAY' SEADUSED. Anoodsete ja katoodsete protsesside kulgemine allub kindlatele seaduspärasustele. Viimased avastas Faraday, mille tõttu neid nimetatakse ka Faraday' seadusteks.

Faraday' seadusi võib sõnastada järgmiselt.

1. Antud elektrolüüdi elektrolüüsil eralduv ainehulk on võrdeline elektrolüüsivanni läbiva elektrihulgaga.

2. Erinevate elektrolüütide elektrolüüsil eraldavad võrdsed elektrihulgad ekvivalentseid ainehulki.

Faraday' seadusi on lihtne seletada elektroniteooria seisukohast. HCl elektrolüüsi protsessi võime näiteks kujutada järgmise skeemi abil:

Katoodne protsess	Anoodne protsess
$H^{\cdot} \rightarrow H$	$Cl' \rightarrow Cl$
$\uparrow$	$\downarrow$
e^-	e^-
redutseerumine	oksüdeerumine

Mistahes elemendi grammioon sisaldab teatavasti $6 \cdot 10^{23}$ iooni (Avogadro arv). Sellise hulga vesinikioonide redutseerimiseks katoodil tuleb neile anda samasugune hulk elektrone. $6 \cdot 10^{23}$ elektroni laengut nimetatakse Faraday' arvuks ja tähistatakse tähega F. Kulonites

$$F = e \cdot N_A = 96\,493 \approx 96\,500 \text{ C},$$

kus e — elektroni laeng;
N_A — Avogadro arv.

Et anoodil oksüdeerida $6 \cdot 10^{23}$ kloriidiooni üheks grammaatomiks klooriks, tuleb neilt ära võtta $6 \cdot 10^{23}$ elektroni, mis samuti vastab Faraday' arvule.

Sellest järeldub, et 96 500 kuloni elektri läbiminekul HCl lahusest eraldub elektroodidel lihtainetena 1 grammaatom vesinikku ja 1 grammaatom kloori.

Selleks, et eraldada katoodil 1 grammaatom mingit ühevalentset elementi, näiteks Na (NaCl-st), K (KNO_3-st) jne., tuleb iga kord juhtida läbi elektrolüüdi 96 500 kulonit elektrit.

Näiteks magneesiumkloriidi elektrolüüsil aga läheb ühe magneesiumi aatomi eraldamiseks vaja juba kahte elektroni. Sellele vastavalt kulub 1 grammaatomi magneesiumi eraldamiseks $2 \cdot 96\,500$ kulonit, 1 grammaatomi alumiiniumi eraldamiseks $3 \cdot 96\,500$ kulonit jne. Kui lahusest juhtida läbi 96 500 kulonit elektrit, siis eraldub katoodil 1 grammaatom vesinikku, $\frac{1}{2}$ grammaatomit magneesiumi või $\frac{1}{3}$ grammaatomit alumiiniumi, seega iga kord 1 grammekvivalent elementi. See on täielikus kooskõlas Faraday' seadustega. Seega on meil alust väita, et *96 500 kuloni suuruse elektrihulga läbijuhtimisel elektrolüüdi lahusest eraldub kummalgi elektroodil 1 grammekvivalent ainet.*

Faraday' ühendatud seadust väljendab valem

$$m = \frac{Z}{F} I\tau = \frac{Z}{F} q, \qquad (134)$$

kus m — elektrolüüsi protsessis elektroodil eralduv ainehulk grammides;
Z — antud elemendi grammekvivalent;
$q = I\tau$ — elektrolüüti läbiv elektrihulk kulonites;
I — voolutugevus amprites;
τ — elektrolüüsi kestus sekundites;
F — Faraday' arv (96 500 kulonit).

Suurus $\frac{Z}{F}$ valemis (134) näitab elemendi või radikaali kaalulist hulka, mis eraldub elektroodil 1 kuloni suuruse elektrihulga läbijuhtimisel lahusest. Seda suurust nimetatakse *elektrokeemiliseks ekvivalendiks* ja tähistatakse tähega α.

Elektrokeemilise ekvivalendi (α) ja keemilise ekvivalendi (g-ekv) vahel valitseb järgmine seos:

$$1 \text{ g-ekv} = \alpha F = 96\,500\alpha \text{ g}; \quad \alpha = \frac{\text{g-ekv}}{96\,500} \text{ g}.$$

Praktikas väljendatakse elektrokeemilisi ekvivalente sageli grammides ampertunni kohta ($\frac{\text{g}}{\text{A}\cdot\text{h}}$). Et $F = 96\,500$ ampersekundit[1] = = 26,8 ampertundi, siis

$$\alpha = \frac{\text{g-ekv}}{96\,500} \frac{\text{g}}{\text{A}\cdot\text{h}}. \qquad (135)$$

MÕNEDE IOONIDE ELEKTROKEEMILISED EKVIVALENDID

	$Ag^{\cdot}$	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$H^{\cdot}$	OH'
mg/A·s	1,1180	0,0932	0,2893	0,1928	0,01045	0,1771
g/A·h	4,025	0,335	1,042	0,694	0,0376	0,6346

§ 3. IOONIDE OSAVÕTT REDOKSPROTSESSIDEST VESILAHUSTE ELEKTROLÜÜSI PUHUL. Vesi ioniseerub teatavasti vastavalt võrrandile $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$. Peale selle toimub metallide elektrolüütiline sadestamine praktikas enamasti happelistes keskkondades (kroomimine, nikeldamine, vasetamine, mangaanimine jne.). Seetõttu sisaldab elektrolüüdi lahus alati tunduvat hulka vabu vesinikioone.

Soolade vesilahuste elektrolüüsil siirduvad katoodile üheaegselt nii metalli ioonid kui ka vesinikioonid, kusjuures mõlemad «pretendeerivad» redutseerumisele katoodilt tulevate elektronide arvel. Nii tekib katioonide vahel omapärane võistlus. Elektrokeemilistest redoksreaktsioonidest võib osa võtta ka vesi.

Kuidas tegelikult kulgeb redutseerumisprotsess katoodil? Vastuse sellele küsimusele võime leida metallide pingereast lähtudes. Mida väiksem on metalli normaalpotentsiaali algebraline väärtus, seda nõrgemini «võitleb» ta valentselektronide tagasisaamise eest ja seda raskemini redutseerub ta katoodil. Vastavalt sellele võime metallid jagada järgmisesse kolme põhirühma.

1. *Normaalpotentsiaali väikseima algebralise väärtusega metallid.* Siia kuuluvad kõik tüüpilised metallid: leelis- ja leelismuldmetallid ning ka alumiinium. Nende metallide ioonidel on väikseim sugulus elektronidega. Nimetatud metallide soolade vesilahuste elektrolüüsil ei redutseeru katoodil metalli ioonid,

[1] Ampersekund (A·s) võrdub kuloniga; ampertund (A·h) = 3600 ampersekundit = 3600 kulonit.

vaid vee molekulid (teataval määral ka vesinikioonid) (vt. lk. 248, näide 3).

2. Normaalpotentsiaali keskmise algebralise väärtusega metallid. Siia kuuluvad pingereas alumiiniumi ja vesiniku vahel asetsevad metallid (Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb). Nende metallide soolade vesilahuste elektrolüüsil redutseeruvad katoodil nii metalli ioonid kui ka vee molekulid. Mida suurem on seejuures metalli positiivne potentsiaal, seda suurem osa elektrivoolu elektronidest läheb tema ioonide redutseerimiseks.

3. Normaalpotentsiaali suurima algebralise väärtusega metallid. Selliste metallide hulka kuuluvad Cu, Hg, Ag, Au ja Pt. Nende metallide soolade vesilahuste elektrolüüsil redutseeruvad katoodil üldreeglina ainult metalli ioonid. Siiski võivad näiteks koos ioonidega $Cu^{\cdot\cdot}$ vähesel määral redutseeruda vee molekulid ja vesinikioonid.

Tähtsat osa etendab siin ka elektrolüüdi kontsentratsioon. Mida suurem see on, seda suurem on tõenäolisus, et katoodil redutseeruvad antud metalli ioonid, mitte vee molekulid ja vesinikioonid.

Katoodil tegelikult sadestuva metalli hulga m' ja teoreetilise hulga m suhet nimetatakse metalli voolusaagiseks ja tähistatakse tähega η (eeta). Voolusaagist väljendatakse tavaliselt protsentides:

$$\eta\% = \frac{m'}{m} 100 = \frac{m' F}{Z I \tau} 100, \qquad (136)$$

kus tähised on samad mis valemis (134).

Voolusaagise η väärtus on tihedas seoses metalli asukohaga pingereas. Nii näiteks on alumiiniumi voolusaagis võrdne nulliga. Kroomil on voolusaagis väike, moodustades kõigest 10...13%. Pliil on η väärtus juba tunduvalt suurem, niklil aga 94...98%.

Metallidel, mille normaalpotentsiaali väärtus on nullist suurem, läheneb η väärtus 100%-le. Näiteks vase puhul η=95...100%. Väärismetallide voolusaagiseks on 100%.

Voolusaagis määrab kindlaks antud elektrolüüsiprotsessi kasuteguri.

§ 4. ELEKTROLÜÜSIVANNI ANOODIL TOIMUVAD NÄHTUSED. Eelmises paragrahvis käsitlesime elektrolüüsivanni katoodil toimuvaid protsesse. Tutvume nüüd anoodil toimuvate nähtustega. Siin on võimalikud kaks põhimõtteliselt erinevat juhtu: elektrolüüs a) lahustumatute ja b) lahustuvate anoodide kasutamisel.

a) Elektrolüüs lahustumatute anoodide kasutamisel. Anoodide materjalideks on siin plaatina, kuld, iriidium ja nende sulamid, grafiit ja süsi. Üksikutel juhtudel kasutatakse ka teistest materjalidest anoode. Nii võivad teatavates tingimustes lahustumatute anoodide materjalideks olla Fe, Ni, Pb, Sn jt. Elektrolüütilisel kroomimisel näiteks on võimalik lahustumatu anoodina kasutada pliist või plii ja tina sulamist anoodi.

Lahustumatu anood ei tohi elektrolüüsivanni töötamisel keemiliselt muunduda, tema ülesandeks on ainult elektronide edasikandmine.

Hapnikuta hapete soolade ja nende hapete eneste vesilahuste elektrolüüsil oksüdeeruvad anoodil anioonid F', Cl', Br', I', S'', CN' jt., mitte vee molekulid. Hapnikhapete ja nende soolade elektrolüüsil aga oksüdeeruvad anoodil vee molekulid, mitte lahustunud elektrolüüdi anioonid (NO_3', SO_4'', PO_4''' jt.).[1]

Allpool toome mõningaid näiteid soolade elektrolüüsil toimuvate elektrokeemiliste reaktsioonide kohta. Elektroodid on valmistatud plaatinast, seega elektrolüüsi produktid neile keemilist mõju ei avalda.

N ä i d e 1. $CuCl_2$ lahuse elektrolüüs.

Redutseerumisreaktsioon katoodil:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2e^- \rightarrow Cu.$$

Oksüdeerumisreaktsioon anoodil:

$$2Cl' - 2e^- \rightarrow 2Cl; \quad 2Cl \rightarrow Cl_2\uparrow.$$

Metalli voolusaagis on suur (tavaliselt 95...100%).[2]

N ä i d e 2. $FeSO_4$ lahuse elektrolüüs.

Redutseerumisreaktsioon katoodil:

a) $Fe^{\cdot\cdot} + 2e^- \rightarrow Fe$;
b) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH'$.

} Mõlemad protsessid toimuvad üheaegselt

Oksüdeerumisreaktsioon anoodil:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2\uparrow + 4H^{\cdot}.$$

Metalli voolusaagis on keskmine.

N ä i d e 3. KNO_3 lahuse elektrolüüs.

Redutseerumisreaktsioon katoodil:

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2\uparrow + 4OH'.$$

Oksüdeerumisreaktsioon anoodil:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2\uparrow + 4H^{\cdot}.$$

Nende reaktsioonide tulemusel eraldub paukgaas ($2H_2 + O_2$).
Metalli voolusaagis võrdub nulliga.

b) E l e k t r o l ü ü s l a h u s t u v a t e a n o o d i d e k a s u t a m i s e l. Lahustuvate anoodide korral ei ole peamiseks elektronide allikaks elektrolüüdi lahuses leiduvate ioonide oksüdeerumine (nagu lahustumatute anoodide puhul), vaid peamiselt metalli enda oksüdeerumine elektrolüüsivanni anoodil. Seejuures tekkivad katioonid hüdratiseeruvad ja lähevad üle vedelasse faasi.

N ä i d e. $CuSO_4$ lahuse elektrolüüs vaskanoodi kasutamisel.
Siseahela a n o o d i l — anoodi metalli oksüdeerumine ja lahustumine

$$Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2e^-.$$

---

[1] Liitanioonid (SO_4'', NO_3' jt.) hoiavad oma valentselektrone tugevamini kinni kui vee molekulid. See on tingitud võrdlemisi tugevate ioonisiseste keemiliste sidemete olemasolust. Sellega ongi seletatav, miks näiteks sulfaatide vesilahuste elektrolüüsil oksüdeeruvad anoodil mitte sulfaatioonid, vaid vee molekulid (näide 3).

[2] Real juhtudel võib metalli voolusaagis väheneda polarisatsiooninähtuste esinemise tõttu.

Siseahela katoodil — lahuses leiduvate ioonide $Cu^{\cdot\cdot}$ redutseerumine ja vase sadestumine katoodile:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2e^- \rightarrow Cu.$$

Elektrolüüsivanni töötamisel siirdub anoodi metall katoodile, millele ta sadestub. Nimetatud protsess kestab anoodi täieliku lahustumiseni.

§ 5. POLARISATSIOONINÄHTUSED ELEKTROLÜÜSIL. Elektrolüüsi praktikas võib sageli juhtuda, et välise elektromotoorse jõu arvel elektrolüüsivannist läbijuhitava voolu tugevus väheneb iseendast, mõnikord isegi nullini, vaatamata sellele, et pinge elektrolüüsivanni klemmidel püsib konstantsena. Elektrolüüs aeglustub ja võib isegi seisma jääda. Selle põhjuseks on elektroodide polarisatsioon.

Tuntakse mitmesuguseid polarisatsiooni liike, millest tähtsaimateks võib lugeda keemilist polarisatsiooni ja kontsentratsioonipolarisatsiooni.

a) Keemiline polarisatsioon on tingitud elektroodide olukorrast. Paljude elektrolüütide vesilahuste elektrolüüsil eraldub katoodil vesinik, mis adsorbeerub katoodi pinnal. Katoodi materjal on sellele ainult kandjaks. Vesilahused sisaldavad alati vesinikioone. Viimaste osavõtul tekib vesinikelektrood:

$$(\text{Kandja}), H_2/2H^{\cdot},$$

mis moodustab juba sisemise galvaaniahela anoodi. Sisemise galvaaniahela emj. suund on vastupidine toitevoolu suunale. Selle tulemusel väheneb vanni katoodi negatiivne potentsiaal — ta muutub positiivsemaks (tema algebraline väärtus suureneb veidi). Seda võib nimetada katoodseks polarisatsiooniks.

Elektrolüüsivanni anoodil tekib gaaselektrood, mille kandjaks on anoodi materjal:

$$(\text{Kandja}), \frac{1}{2} O_2/2OH'.$$

Uus elektrood on sisemise galvaaniahela katoodiks. Tema funktsioneerimise tulemuseks on vanni anoodi tööpotentsiaali vähenemine. See potentsiaal muutub negatiivsemaks (tema algebraline väärtus väheneb veidi). Antud juhul on tegemist anoodse polarisatsiooniga.

Sel viisil tekkiva polarisatsioonilise galvaaniahela skeemi võib kujutada järgmiselt:

$$(+)\ (\text{Kandja}), H_2/2H^{\cdot} \parallel (\text{Kandja}), \frac{1}{2} O_2/2OH'(-). \qquad (a)$$

[Vanni katood] [Vanni anood]

Polarisatsioonielemendi elektroodide märgid kehtivad siseahela, s. o. teist liiki juhi suhtes. Nurksulgudesse on paigutatud toitevoolu elektroodid.

Nagu näeme, on polarisatsiooniahela emj. suund toitevoolu suunale

diametraalselt vastupidine. Polarisatsiooni tulemusel võib potentsiaali väärtus nihkuda millivoldi murdosa kuni ligikaudu 2 voldi võrra.

Kirjeldatud polarisatsiooninähtused esinevad näiteks selliste ühendite nagu NaOH, H_2SO_4, KNO_3 jt. vesilahuste elektrolüüsil, kus kasutatakse inertseid elektroode (näiteks plaatinaelektroode). Analoogiline on olukord ka HCl vesilahuse elektrolüüsil. Ka siin tekib gaasiline polarisatsiooniahel, mille skeem on järgmine:

$$(+)\mathrm{Pt,H_2/2H^{\cdot}} \parallel \mathrm{Pt,Cl_2/2Cl'}(-). \qquad (b)$$

[Vanni katood] [Vanni anood]

Toodud polarisatsiooniahela emj. on samuti suunalt vastupidine toitevoolule, vähendades viimase tugevust.

Eespool vaadeldud juhtudel on tegemist adsorptsioonipolarisatsiooniga. Nagu nägime, on selle tekkimine tingitud elektrolüüsi produktide adsorbeerumisest elektroodide pinnal.

Sageli täheldatakse ka kemosorptsioonipolarisatsiooni, mille puhul adsorbeerunud aine astub elektroodi materjaliga keemilisse reaktsiooni. Nii tekitab adsorbeerunud hapnik real juhtudel anoodi pinnal oksiidi kihi. Anoodi elektrokeemiline funktsioon muutub seejuures.

Mõnikord põhjustab keemilist polarisatsiooni see, et elektrolüüsi produktid moodustavad elektroodi pinnal raskesti lahustuva kile. Nii oksüdeerub anoodil tekkinud raud(II)hüdroksiidi kile vees lahustunud hapniku mõjul raud(III)hüdroksiidiks, kusjuures kile lahustuvus väheneb veelgi. Kattes anoodi pinda, pidurdab kile elektrolüüsi protsessi. Sel juhul on tegemist kilepolarisatsiooniga.

b) Kontsentratsioonipolarisatsioon on tingitud elektrokeemiliselt aktiivsete ainete kontsentratsioonide muutumisest elektroodide pinnal olevas õhukeses lahusekihis. Seejuures tekib kontsentratsiooniahel, mille elektromotoorne jõud töötab elektrolüüsi toitevoolule vastupidises suunas.

Näiteks lahustuva anoodi korral võib elektroodi elektrokeemilise lahustumise tulemusel tekkivate katioonide kontsentratsioon anoodilähedases ruumis ebaproportsionaalselt suureneda. See viib selleni, et antud elektrood muutub tekkiva kontsentratsioonielemendi siseahela katoodiks. Sel juhul on tegemist anoodse polarisatsiooni nähtusega. Sama elektrolüüsivanni katoodil väheneb antud liiki katioonide kontsentratsioon seoses nende neutraliseerumise ja sadestumisega. See elektrood muutub kontsentratsioonilise galvaaniahela anoodiks. Selliselt toimub katoodse polarisatsiooni protsess.

Kontsentratsioonilist polarisatsioonisüsteemi, mis tekib näiteks vase soola vesilahuse elektrolüüsil lahustuva vaskanoodi kasutamise korral, võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:[1]

[1] Elektroodide märgid on antud siseahela jaoks, s. o. teist liiki juhi suhtes.

$$(+)\ \underset{\text{katood}]}{(\text{Kandja}),\text{Cu}/\text{Cu}^{\cdot\cdot}(c_1)}\ \|\ \underset{\text{anood}]}{\text{Cu}^{\cdot\cdot}(c_2)/\text{Cu}}(-), \qquad (c)$$

kus (Kandja) — katoodi materjal (süsi, grafiit jt.);

c_1 ja c_2 — elektrokeemiliselt aktiivsete katioonide (antud juhul ioonide $Cu^{\cdot\cdot}$) kontsentratsioonid, kusjuures $c_2 > c_1$.

See galvaaniline süsteem annab voolu toitevoolule vastupidises suunas.

Polarisatsioon on ebasoovitav nähtus. See põhjustab vajaduse suurendada pinget elektrolüüsivanni klemmidel, sest vastasel korral pole kindlustatud vanni häireteta töötamine. Seepärast rakendatakse praktikas alati vajalikke abinõusid depolariseerimiseks, s. o. polarisatsiooni mõju vähendamiseks või selle täielikuks likvideerimiseks.

Depolariseerimiseks on mitmesuguseid võimalusi. Keemilise polarisatsiooni korral näiteks kasutatakse depolarisaatoritena selliseid ühendeid, mis reageerivad elektroodidel adsorbeeruvate ja polarisatsiooni põhjustavate ainetega. Hapniku-vesinikupolarisatsiooni korral [skeem *(a)*] võib katoodse depolarisaatorina kasutada mingit oksüdeerijat, anoodse depolarisaatorina aga redutseerijat. $Fe(OH)_3$ tüüpi kilepolarisatsiooni vastu saab võidelda elektrolüüdi lahuse happelisuse astme, s. o. *pH* väärtuse reguleerimise teel.

Lõpuks, kontsentratsioonipolarisatsiooni vastu võideldakse võimalikult väikest voolutihedust kasutades. See tagab elektrolüüsi protsessi küllalt väikese intensiivsuse, mis omakorda vähendab elektrokeemiliselt aktiivsete ioonide kontsentratsioonide suurte erinevuste tekkimise ohtu elektroodilähedastes piirkondades. Sama eesmärki aitab saavutada ka vedeliku tugev segamine vannis selle töötamise ajal.

§ 6. LAGUNEMISPINGE. ÜLEPINGE. Selleks, et elektrolüüs kulgeks märgatava kiirusega, tuleb vanni klemmidel pidevalt hoida teatavat kindlat pinget. Selle pinge minimaalset väärtust, mis tagab elektrolüüsi protsessi normaalse kulgemise, nimetatakse l a g u n e m i s p i n g e k s. Lagunemispinget väljendatakse voltides ja tähistatakse sümboliga E_l.

Lagunemispingete väärtused leitakse katseliselt. Tabelis 33 on toodud vastavad andmed mõnede elektrolüütide jaoks.

Tabel 33

MÕNEDE ELEKTROLÜÜTIDE LAGUNEMISPINGED KATIOONIDE KONTSENTRATSIOONIL 1 g-ioon/l

Elektrolüüt	E_l V	Elektrolüüt	E_l V	Elektrolüüt	E_l V
H_3PO_4	1,70	HCl	1,31	$NiCl_2$	1,85
HNO_3	1,69	HBr	0,94	$ZnSO_4$	2,35
H_2SO_4	1,67	HI	0,52	Na_2SO_4	2,21
NaOH	1,69	$NaNO_3$	2,15	$NiSO_4$	2,09
KOH	1,67	$AgNO_3$	0,70	$CuSO_4$	1,49

Esimeses veerus toodud elektrolüütide lagunemispinged on üksteisele väga lähedased. See tuleb sellest, et nende ainete elektrolüüsi lõpptulemuseks on ainult vee lagunemine, kusjuures katoodil eraldub vesinik ja anoodil hapnik. Huvitav on võrrelda omavahel ka vesinikhalogeniidhapete E_l väärtusi. Viimased kahanevad seaduspäraselt suunas HCl→HI. See on tingitud halogeniidioonide oksüdeerimisvõime vähenemisest samas suunas (ioonilt I′ on valentselektroni kergem ära võtta kui ioonilt Br′, viimaselt aga omakorda kergem kui ioonilt Cl′).

Protsessidel, mis toimuvad ühelt poolt galvaanielemendis ja teiselt poolt elektrolüüsil, on väga tähtis ühine joon: mõlemad põhinevad elektroodidel toimuvatel oksüdeerumis- ja redutseerumisreaktsioonidel. Nende protsesside suunad aga on mõlemal võrreldaval juhul teineteisele vastupidised. Siit järeldub, et elektrolüüsi teostamiseks peaks teoreetiliselt piisama pingest, mis on arvuliselt võrdne vastava galvaanielemendi elektromotoorse jõuga, kuid sellele vastupidise märgiga.

Võtame näiteks järgmise galvaaniahela:[1]

$$\underset{-0{,}23}{(-)\mathrm{Ni}/\mathrm{Ni}^{\cdot\cdot}} \parallel \underset{+1{,}36}{2\mathrm{Cl}'/\mathrm{Cl}_2(+)}.$$

Leiame selle emj.:

$$E=(+1{,}36\ \mathrm{V})-(-0{,}23\ \mathrm{V})=1{,}59\ \mathrm{V}.$$

Sellega on arvuliselt võrdne $E_{l\,(teor)}$. Katseliselt leitud lagunemispinge väärtus aga on $NiCl_2$ puhul (vt. tabel 33)

$$E_{l\,(kats)}=1{,}85\ \mathrm{V}.$$

Antud elektrokeemilise süsteemi tegeliku lagunemispinge ja sellele süsteemile vastava galvaanielemendi emj. väärtuste vahet nimetatakse ülepingeks:

$$E_{ü}=E_{l\,(kats)}-E_{l\,(teor)}.$$

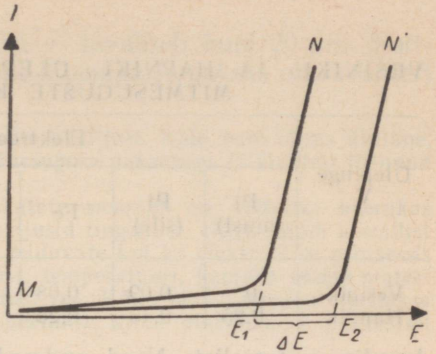
Meie näite puhul

$$E_{ü}=1{,}85-1{,}59=0{,}26\ \mathrm{V}.$$

Elektroodi sellist minimaalset negatiivset potentsiaali, mille puhul algab antud metalli ioonide massilise redutseerumise protsess, nimetatakse selle metalli eraldumise kriitiliseks potentsiaaliks (E_k).

Metallide kriitilisi potentsiaale on võimalik katseliselt leida polarisatsioonikõverate konstrueerimise teel (joon. 75). Need kõverad väljendavad metalli katoodil eraldumise kiiruse (selle üle otsustatakse ahela voolutugevuse järgi) olenevust rakendatavast pingest. Kui seejuures katood on ebapiisavalt negatiivne, siis toimub redutseerumisprotsess $Me^{n+}+ne^{-}=Me$ nõrgalt (kõvera vasakpoolne osa). Voolutugevus ei võrdu küll nulliga, kuid on väga väike, sest

[1] All on näidatud elektroodipotentsiaalide väärtused voltides vastavalt tabelite 31 ja 32 andmeile.



Joon. 75. Kriitiliste potentsiaalide leidmine polarisatsioonikõverate abil:

I — voolutihedus A/cm²; *E* — elektroodi potentsiaal voltides. Polarisatsioonikõverad: *MN* — ülepinge puudub; *MN'* — ülepinge on olemas. E_1 ja E_2 — vastavad kriitilised potentsiaalid (V); ΔE — elektroodi ülepinge (V).

neutraliseeruvad ainult vähesed eriti aktiivsed metalli ioonid. Teatavast kindlast, antud süsteemile iseloomulikust potentsiaali väärtusest alates kasvab voolutugevus järsult: algab katioonide massilise redutseerumise protsess. Polarisatsioonikõvera sellisele järsule tõusule vastavat potentsiaali võimegi lugeda antud metalli eraldumise kriitiliseks potentsiaaliks.[1]

Abstsisstelje lõik ΔE väljendab elektroodi (antud juhul katoodi) ülepinget.

Näeme, et elektroodi ülepinget võib käsitleda teatava täiendava pingena, mis on minimaalselt vajalik antud ioonide massiliseks redutseerimiseks.

Kui ioonide kontsentratsioon on 1 g-ioon/l, siis on ΔE väärtus raua puhul 0,24 V ja nikli puhul 0,23 V. Volframi ja tantaali puhul on ülepinge väärtused suuremad.

Selliste metallide puhul aga nagu Zn, Cd, Ag ja Au on kriitilised potentsiaalid praktiliselt võrdsed tasakaaluliste elektroodipotentsiaalidega ja ΔE väärtus läheneb nullile.

Ülepinge suurus oleneb mitmesugustest teguritest: metalli asukohast pingereas, elektrolüüdi koostisest, lahuse kontsentratsioonist, temperatuurist, voolutihedusest[2], elektroodi keemilisest loomusest ja pinna seisundist jne. Nii näiteks on ülepinge vesiniku eraldumisel plaatinaelektroodil võrdne nulliga, kui elektroodi pind on kaetud plaatinamustaga. Kui elektroodi pind on sile, siis $\Delta E \approx 0{,}09$ V.

Kõik elektroodide polarisatsiooni põhjustavad tegurid mõjustavad tunduvalt ülepinge väärtust, suurendades seda. Kõige sagedamini avaldab sellist mõju hapniku, vesiniku ja pindaktiivsete ainete adsorbeerumine elektroodidel.

Praktikas etendavad tähtsat osa H_2 katoodse eraldumise ja O_2 anoodse eraldumise reaktsioonid. Vastav ülepinge oleneb suurel määral elektroodi (kandja) materjalist.

Tabelis 34 on toodud andmeid H_2 ja O_2 ülepinge olenevuse kohta

[1] Määratakse ekstrapolatsiooni teel polarisatsioonikõvera puutuja ja abstsisstelje lõikumispunktina.

[2] Amprite arvust elektroodi pindalaühiku kohta.

Tabel 34

VESINIKU JA HAPNIKU ÜLEPINGE LIGIKAUDSED VÄÄRTUSED MITMESUGUSTE KANDJATE PUHUL

Ülepinge V	Elektroodi (kandja) materjal							
	Pt (must)	Pt (sile)	Fe	Ni	Pb	Zn	Hg	C (grafiit)
Vesinik	0	0,09	0,08	0,21	0,64	0,70	0,78	0,65
Hapnik	0,25	0,45	0,25	0,06	0,31	—	—	—

kandja materjalist. Need andmed vastavad gaasimullide eraldumise algusele elektroodidel.

Ülepinge võib elektrolüüsil muutuda küllalt suureks, mis toob endaga kaasa elektrienergia ebatootliku lisakulu. Seepärast püütakse praktikas luua elektrolüüsi protsessi kulgemiseks selliseid tingimusi, mille puhul ülepinge väärtus muutub võimalikult väikeseks. Seda võib saavutada näiteks väikeste voolutiheduste kasutamise korral.

Teiselt poolt toob ülepinge nähtus ka mõningat praktilist kasu. Nii näiteks on vesiniku ülepinge sellistel metallidel nagu Mn, Zn, Fe, Ni, Sn ja Pb suur, metallide eneste ülepinge aga väga väike. See võimaldab neid metalle sadestada (elektrokeemiliselt redutseerida) nende soolade vesilahustest sellele vaatamata, et nad pingereas asetsevad vesinikust eespool. Ülepinge nähtusega on seotud ka võimalus kasutada pliid lahustumatu anoodina näiteks kroomimisel, samuti pliiakumulaatorites.

§ 7. ELEKTROLÜÜSI PRAKTILISI RAKENDUSALASID.

Elektrivoolu keemiline toime leiab laialdast kasutamist mitmesugustes tööstusharudes. Nimetame nendest kasutusaladest tähtsamaid.

1. Galvanotehnika. Galvanotehnikas rakendatakse elektrolüüsi meetodeid metallide eraldamiseks vastavate soolade lahustest ja nende metallide sadestamiseks metallist või mittemetallist esemete pinnale.

Galvanotehnika jaguneb kaheks haruks, mis on omavahel tihedas seoses: galvanosteegiaks ja galvanoplastikaks.

a) Galvanosteegia (kreeka k. *stege* — kate) kujutab endast kaetava esemega tugevasti seotud õhukeste metallkatete saamist elektrokeemilisel viisil. Kaetav ese on antud juhul elektrolüüsivanni katoodiks.

Galvaanilisi katteid jaotatakse olenevalt nende otstarbest dekoratiivseteks (annavad tootele nägusa välisilme), korrosioonivastasteks (kaitsevad toodet korrosiooni eest) ja tugevust suurendavateks. Galvaanilised katted võimaldavad ka anda esemetele sobivaid mõõtmeid jne. Kuldamise ja hõbetamise teel saadakse kaitse-dekoratiivkatteid, kroomimise teel aga katteid, mis kaitsevad eset korrosiooni eest ning annavad selle pinnale tugevuse ja kulumiskindluse.

Dekoratiivkatete paksus on väike — tavaliselt kuni 20 μm. Kaitsekatted on palju paksemad. Näiteks kroomkatte paksus on tavaliselt 0,2. . .0,3 mm.

Suure tähtsusega on galvaanilise katte kvaliteet. Kate peab olema ühtlane, ilma pragude ja pooridega, sile, täiesti ühesuguse paksusega ja kindlalt liitunud eseme pinnaga.[1]

Kõrgekvaliteediliste galvaaniliste katete saamine on küllaltki keerukas ülesanne. Siin on vaja arvestada väga paljusid tingimusi: elektrolüüdi keemilist koostist ja *pH* väärtust, niihästi vannis leiduvate kui ka elektrolüüsi protsessis tekkivate lisandite loomust, voolutihedust, temperatuuri, kaetava eseme materjali keemilist loomust, eseme pinna puhtust jne. Kõiki neid tingimusi uuritakse galvanotehnikas hoolikalt ja nendest peetakse kinni elektrolüüsi praktilisel teostamisel.

Lõpuks märgime, et galvanosteegia meetodeid kasutatakse laialdaselt polügraafiatööstuses nõndanimetatud stereotüüpide valmistamisel. Selleks kaetakse trükiladu galvaaniliselt näiteks kroomiga, mis suurendab lao tugevust kümneid kordi, võimaldades antud stereotüübilt trükimasinas teha sadu tuhandeid äratõmbeid.

b) Galvanoplastika kujutab endast elektrokeemilist külmvalu (tavaliselt figuurvalu). See seisneb elektrolüüsi teel küllaldase paksusega reljeefsete kujutiste saamises. Sellised kujutised peavad pärast kandja kõrvaldamist olema küllalt tugevad. Galvanoplastiliselt valmistatakse kujusid, büste jne. Sel viisil on väga mugav saada täpseid kujutisi kõige erinevamatest reljeefsetest esemetest.

Galvanoplastika meetodeid kasutatakse ka paksude metallkatete kandmiseks teistele metallidele. Ulatuslikku rakendamist leiavad need meetodid polügraafiatööstuses.

2. Elektrometallurgias rakendatakse elektrokeemilisi meetodeid metallide saamiseks nende keemilistest ühenditest katoodse redutseerimise teel, samuti metallide elektrolüütiliseks puhastamiseks. Elektrometallurgia jaguneb järgmiseks kolmeks alaks.

a) Sulatiste elektrolüüs. Kergeid metalle (Na, K, Mg, Ca, Al jt.) saadakse elektrolüüsi teel nende sulatatud ühenditest. Metallilist kaaliumi saadakse näiteks sulatatud kaaliumhüdroksiidist, kaltsiumi sulatatud kaltsiumkloriidist jne. Seejuures kasutatakse temperatuure 700. . .1000 °C. Alumiiniumi saadakse sulas krüoliidis lahustatud alumiiniumoksiidi Al_2O_3 elektrolüüsimisel (krüoliit on mineraal koostisega $3NaF \cdot AlF_3$).

b) Elektrohüdrometallurgia on metallide elektrokeemiline saamine nende soolade (peamiselt sulfaatide) vesilahustest. Selleks viiakse metalli looduslik ühend mingil viisil (näiteks väävelhappega töötlemise teel) vesilahusesse, mida siis elektrolüüsitakse. Sellisel viisil saadakse Mn, Zn, Ni, In, Cu, Ta ja teisi metalle, samuti valmistatakse Zn, Fe, Ni, Cu ja teiste metallide pulbreid.

[1] Eseme pinnaga kindlalt liitunud katete saamist takistab sageli gaaside eraldumine elektroodidel vesilahuste elektrolüüsi korral. Seoses sellega uuritakse tänapäeval võimalusi orgaaniliste lahustite (alkoholi, atsetooni, nende segude jt.) kasutamiseks elektrolüüsis.

Metallide tootmine nende ühendite vesilahustest on tehnoloogiliselt lihtne ja majanduslikult kasulik.

c) Metallide elektrolüütilisel puhastamisel (rafineerimisel) kasutatakse lahustuvaid anoode. Elektrolüüsivanni anoodiks on sel juhul näiteks toorvase tükk, katoodiks aga puhtast vasest õhuke plaat. Elektrolüüsi protsessis anood lahustub ja vask sadestub puhta metallina katoodile. Sellisel viisil rafineeritakse vaske, hõbedat, pliid, niklit, rauda, kulda ja teisi metalle. Saadavad metallid on väga puhtad. Rafineeritud ehk nn. elektrolüütiline vask sisaldab näiteks ligikaudu 99,9% Cu.

3. Elektrosünteees on mitmesuguste, nii anorgaaniliste kui ka orgaaniliste keemiliste ühendite valmistamine elektrokeemilisel viisil. Osa aineid saadakse seejuures redutseerimisel elektrolüüsivanni katoodil, osa aga oksüdeerimisel elektrolüüsivanni anoodil. Elektrooksüdeerimise teel valmistatakse peamiselt anorgaanilisi ühendeid (kloraate, perkloraate, $KMnO_4$, MnO_2, H_2O_2 jt.), elektroredutseerimise teel aga orgaanilisi ühendeid (mõningaid aldehüüde, para-aminofenooli jt.).

Paljude ainete elektrokeemiline saamine on lihtne ja odav, kusjuures saadavad produktid on väga puhtad. Nii näiteks valmistatakse elektrolüüsi teel puhast vesinikku, hapnikku, kloori ja teisi gaase.

Elektrolüütiliselt valmistatakse tänapäeval ka leelisi, rasket vett (deuteeriumoksiidi D_2O) ja hüpokloriteid.

Elektrokeemiliste meetodite rakendamine keemilises tehnoloogias mitmekesistub pidevalt.

4. Elektroanalüüs. Elektrolüüsi meetodid leiavad rakendamist ka analüütilises keemias. Määratav metall sadestatakse tema katioonide vesilahusest plaatinakatoodile, mis pestakse, kuivatatakse ja kaalutakse. Sadestades metalli anoodile, saadakse tema oksiid.

Elektroanalüüs on kasutatav ka metallide katioonide segude puhul, sest minimaalne potentsiaal, mis on vajalik metalli eraldamiseks tema soola lahusest, on igal metallil erinev. See on seotud metalli asukohaga elektrokeemilises pingereas. Elektrolüüsivanni klemmidele sobiva pinge rakendamise teel saab seetõttu metalle nende katioonide segust üksteise järel eraldada. Siit tuleneb ka võimalus kõiki neid metalle kvantitatiivselt määrata.

Elektroanalüüsi valdkonda kuulub ka polarograafiline meetod, mis põhineb polarisatsioonikõverate uurimisel.

5. Elektrolüüsi teistest rakendusaladest mainime järgmisi.

a) Vee puhastamine — vees lahustunud soolade kõrvaldamine. Saadakse pehme vesi, mis on omadustelt lähedane destilleeritud veele.

b) Valkude ja puuviljamahlade elektrokeemiline puhastamine.

c) Metallide katmine oksiidsete kaitsekiledega (anodeerimine).

d) Metallesemete pinna elektrokeemiline töötlemine, mis paljudel juhtudel asendab mehhaanilist töötlemist (näiteks elektrokeemiline poleerimine).

e) Lõikeinstrumentide (skalpellide, habemenugade jne.) elektrokeemiline teritamine.

f) Vase, valgevase, tsingi, kroomi, roostevaba terase ja teiste metallide elektrokeemiline värvimine. Tänapäeval on nimetatud viisil võimalik saada paljusid erinevaid värvitoone (musta, kullakarva, sinist jne.).

g) Metalli anoodne söövitamine vastavalt etteantud joonisele. Seda kasutatakse näiteks trükiklišeede valmistamiseks.

h) Elektrimõõtetehnika, näiteks alalisvooluarvestite kasutamine (elektrolüütiline mõõtesüsteem). Siia kuulub ka kulonomeetria.

Lõpuks märgime, et nähtusi, millel põhineb galvaanielemendi töötamine ja elektrolüüsi protsess, kasutatakse akumulaatorites, mis võimaldavad keemilise energia arvel salvestada elektrienergiat.

II OSA

KOLLOIDKEEMIA

13. PEATÜKK

ADSORPTSIOONI TEOORIA

§ 1. ADSORPTSIOONI NÄHTUS. Molekulidevaheliste adhesioonijõudude toimega on vahetult seotud väga oluline nähtus, mida nimetatakse adsorptsiooniks.

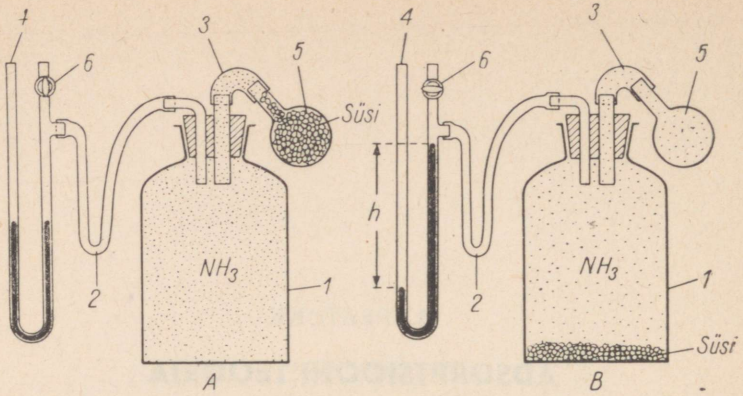
Selle nähtusega tutvumiseks vaatleme järgmist katset. Anum *1* (joon. 76, *A*) on täidetud gaasilise ammoniaagiga ning ühendatud kummivoolikute *2* ja *3* abil manomeetriga *4* ja kolviga *5*. Kolb sisaldab peenestatud sütt, mida on hiljuti kuumutatud ja seejärel jahutatud (nn. aktiivsütt). Kui seadis on kokku pandud, siis avame korraks kraani *6* ja suleme selle jälle otsekohe. See on vajalik vedeliku nivoo ühtlustamiseks manomeetri mõlemas torus. Tõstame kolvi *5* üles ja puistame sellest kogu aktiivsöe anumasse *1*. Et ammoniaak saaks söega täielikult kontakti astuda, raputame anumat mitu korda. Peagi näeme, et vedeliku nivoo manomeetri parempoolses torus hakkab tõusma (joon. 76, *B*), sest teatav osa ammoniaagist koguneb söe pinnale ja gaasi kontsentratsioon anumas *1* väheneb.[1]

Gaasi kogunemist aktiivsöele on kerge kindlaks teha ka söe kaalumise teel enne ja pärast katset, kusjuures kaaluvahe näitab söele kogunenud gaasi hulka. Seega näeme, et aktiivsöe viimine ammoniaagiga täidetud anumasse kutsub esile gaasi kontsentratsiooni muutumise — selle suurenemise söe pinnal ja vähenemise gaasi vabas ruumalas. Sellist nähtust nimetataksegi a d s o r p t s i o o n i k s.

Katset on võimalik korrata teiste gaasidega (N_2, CO, CO_2, H_2S, SO_2, O_2 jt.). Iga kord kutsub aktiivsüsi esile gaasi kontsentratsiooni vähenemise anumas *1*, kuid ühe gaasi puhul toimub see suuremal, teise gaasi puhul väiksemal määral.

Süsi võib adsorbeerida ka mitmesuguseid värvaineid. Kui näiteks indigo või fuksiini vesilahusesse puistame peent söepulbrit ja segu korralikult loksutame, siis saame pärast filtreerimist värvuseta vedeliku, sest kogu värvaine adsorbeerub söel.

[1] Manomeeter *4* näitab tegelikult ainult rõhu vähenemist anumas *1*. Kuid vastavalt Boyle'i-Mariotte'i seadusele on gaasi kontsentratsioon ja rõhk püsival temperatuuril teineteisega võrdelised. Gaasi rõhu vähenemine kirjeldatud katses näitab seetõttu ka tema kontsentratsiooni vähenemist.



Joon. 76. Seadis ammoniaagi adsorbeerimiseks aktiivsöel:
A — enne katse teostamist; *B* — adsorptsioonitasakaalu korral.

Võime adsorbeerida gaase, aure ja lahustunud aineid on iseloomulik mitte üksnes aktiivsöele, vaid ka paljudele teistele ainetele — mullale, jahule, mitmesugustele savidele ja tervele reale spetsiaalsetele adsorbentidele, näiteks silikageelile, alumiiniumoksiidile jne.

Adsorptsiooni nähtust seletatakse molekulidevaheliste jõudude toimega ja pinnakihi molekulide erilise asendi ning olekuga. Eespool märkisime, et pinnakihi molekulide jõuväli on ainult ühesuunaliselt kompenseeritud (vt. joon. 13). Molekulaarvälja kompenseerimata osa võimaldab osakesel *b* ligi tõmmata teiste, nii gaasiliste kui ka lahustunud ainete molekule. Eespool kirjeldatud katse puhul oli selliseks aineks ammoniaak, kuid niisama hästi oleksid selleks sobinud ka CO_2, SO_2, värvained jne. Adsorptsiooni tulemusel kompenseerub pinnakihi molekulide jõuvälja kompenseerimata osa. Seejuures eraldub soojust, sest adsorptsioon on eksotermiline nähtus.

Nagu nägime, toimuvad adsorptsiooni protsessid faaside eralduspinnal. Viimasel on olemas teatav vaba energia, mille väärtus on seda suurem, mida suurem on mõlema faasi molekulaarjõudude intensiivsuste erinevus.

Nüüd saame adsorptsiooni mõistele anda järgmise definitsiooni: *adsorptsiooniks nimetatakse heterogeense süsteemi ühe komponendi kontsentratsiooni isevoolulist suurenemist faaside eralduspinnal selle pinna vaba energia vähenemise arvel.*

Adsorptsioonijõududel on samasugune loomus nagu molekulidevahelistel jõududel gaasides, vedelikes ja tahketes ainetes (2. ptk.).

Tähtsat osa etendab sageli ka vesiniksideme moodustumine adsorbendi pinnakihi hüdroksüülrühmade ja adsorptiivi molekulide vahel.

L. G. Gurvitš (1912) väitis esimesena, et adsorptsioonijõudusid võib real juhtudel käsitleda keemiliste jõududena, mis tekivad sekundaarse valentsi arvel.

Ainet, millel on võime kontsentreerida oma pinnale teist ainet, nimetatakse adsorbendiks. Ainet, mis koguneb adsorbendi pinnale, nimetatakse adsorptiiviks. Eespool toodud näidetes olid adsorbentideks aktiivsüsi, jahu, muld, silikageel jt., adsorptiivideks aga gaasid NH_3, CO_2, H_2S jt., samuti värvained. Adsorptiividena võivad esineda kõige mitmekesisemad ained.

Adsorbent avaldab oma toimet pinna kaudu. Et adsorptiivi kiht adsorbendi pinnal on väga õhuke, praktiliselt ühe molekuli paksune, siis muutub pinnale kogunenud adsorptiivi hulk märgatavaks alles väga suurte adsorbeerivate pindade korral. Seepärast ongi tehnikas kasutatavatel adsorbentidel — aktiivsöel, silikageelil, aktiivsavidel, muldadel, mõningatel oksiididel jne. — tohutu suur eripindala.

Adsorptsioonikompleksi, mis koosneb adsorbendist ja sellele kogunenud adsorptiivist, nimetatakse adsorbaadiks. Adsorbaadi pind erineb oma koostiselt nii adsorbendi kui ka adsorptiivi sisekihtidest. Adsorptsioonikompleksi näitena võib nimetada joodi ja tärklise sinise värvusega ühinemisprodukti. See kompleks on ebapüsiv: soojendamisel ta laguneb (värvus kaob), jahtumisel aga tekib uuesti (värvus taastub).

Mõnede ainete puhul on adsorptsioonikompleksid väga püsivad. Näiteks klaasil adsorbeerunud niiskusekiht on nii tugevasti klaasiga seotud, et selle kõrvaldamiseks tuleks klaasi kuumutada sügavas vaakuumis temperatuurini 400 °C.

Adsorptiivi hulk adsorbendi pinnal moodustab tavaliselt 1...10 mikromooli ruutmeetri kohta, mis vastab mõnele molekulile 100 ruutongströmi kohta. Nimetatud suurused olenevad adsorptiivi molekulide mõõtmetest ja aktiivsete tsentrite hulgast adsorbendi pinnal.

Adsorptsioonienergia koosneb adsorptiivi molekulide või aktiivsete lülide ja adsorbendi kõigi aktiivsete tsentrite (aatomite, ioonide, molekulide) vastastikuse toime energiatest. Üldiselt erineb adsorptsioonisoojus vähe kondensatsioonisoojusest, moodustades tavaliselt 1...5 kilokalorit mooli kohta väikeste molekulide puhul ja 10...20 kilokalorit mooli kohta suurte molekulide puhul. Kui adsorptiivi ja adsorbendi vahel toimub keemiline reaktsioon, siis on vastava soojusefekti väärtus lähedane tavalise keemilise reaktsiooni soojusefektile, moodustades 10...100 kilokalorit mooli kohta.

§ 2. TEISI SORPTSIOONILISI PROTSESSE. Heterogeense süsteemi faaside kokkupuutumisel võib lisaks adsorptsioonile toimuda veel mitmesuguseid teisi protsesse. Vaatleme neist järgmisi.

1. Absorptsioon. Väga sageli ei piirdu adsorptsiooni käsitlemisel kirjeldatud protsess ainult adsorbendi pinnaga. Gaasilise või aurutaolise adsorptiivi molekulid võivad järk-järgult tungida (difundeeruda) adsorbendi sisemusse, moodustades sellega homogeense massi. Niisugust nähtust nimetatakse absorptsiooniks. Absorptsioon on seega ruumiline nähtus, adsorptsioon aga puhtal

kujul ainult pinnanähtus. Absorptsiooni näitena võib nimetada gaaside lahustumist vedelikes. Veeauru absorptsiooni nähtusega tuleb pidevalt tegemist teha laboratooriumides gaaside kuivatamisel, kui selleks otstarbeks juhitakse gaase näiteks läbi väävelhappega täidetud pesupudelite.

Gaaside absorptsioon tahketes absorbentides toimub võrdlemisi äeglaselt. See on tingitud difusiooni väikesest kiirusest tahketes kehades. Seevastu adsorptsioon kui pinnanähtus toimub väga suure kiirusega.[1]

Gaasi või auru absorptsioon algab tavaliselt ikka adsorptsiooniga, mis moodustab üldise neeldumisprotsessi esimese staadiumi. Sel juhul, kui adsorptsioon esineb koos absorptsiooniga, nimetatakse nähtust s o r p t s i o o n i k s.[2] Sorbeerivat ainet nimetatakse siis s o r b e n d i k s, sorbeeritavat ainet aga s o r p t i i v i k s. Sorptsiooniprotsessiga on tegemist näiteks sel juhul, kui taimse või loomse päritoluga kuivatatud aine paigutatakse niiskesse atmosfääri: kuiv aine hakkab õhust niiskust sorbeerima. See kestab seni, kuni kujuneb teatav kindel sorptsioonitasakaal:

$$\begin{bmatrix}\text{Absoluutselt}\\ \text{kuiv aine}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Veeaur}\\ \text{õhust}\end{bmatrix} \underset{\text{Desorptsioon}}{\overset{\text{Sorptsioon}}{\rightleftarrows}} \begin{bmatrix}\text{Õhukuiv}\\ \text{aine}\end{bmatrix}.$$

Temperatuuri tõusmisel (näiteks kuivatuskapis) nihkub tasakaal vasakule, jahtumisel niiskes õhus aga paremale. Aine niiskusesisaldus tasakaalumomendil oleneb aine loomusest, õhu suhtelisest niiskusest, ruumi temperatuurist ja mitmesugustest teistest teguritest. Nii suureneb näiteks paljude toiduainete (teravilja, jahu, küpsiste jt.) niiskusesisaldus, kui neid paigutada kuivemast ruumist niiskemasse. Kui aga produkt (taigen, leib, džemm) sisaldab niiskust rohkem, kui vastab tasakaaluseisundile, siis algab niiskuse eraldumine, kusjuures produkt kuivab ja tema kaal väheneb. Sellise nähtusega tuleb sageli praktikas kokku puutuda (leiva kuivamine selle säilitamisel lahtiselt õhu käes).

2. K e m o s o r p t s i o o n. Kui sorptiivi ja sorbendi vahel toimub keemiline reaktsioon, siis nimetatakse protsessi kemosorptsiooniks. Olenevalt reaktsiooniproduktide loomusest võib kemosorptsioon piirduda sorbendi pinnakihiga või haarata kogu sorbendi massi. Kui sorbendi pinnal tekkiv õhuke reaktsiooniproduktide kiht ei lase sorptiivi osakesi läbi, siis toimub ainult pinnakemosorptsioon. Nii moodustub õhuke oksiidikiht mitmete metallide, näiteks Al, Zn, Mn, Cu, Pb jt. pinnal. Selline oksiidikiht kaitseb alumiiniumist, tsingist ja teistest taolistest metallidest valmistatud tooteid korrosiooni eest.

Kui kemosorptsioonilise reaktsiooni produkt on sorptiivile enam-

[1] Muuseas märgime, et mõistet «absorptsioon» kasutatakse ka optikas. Siis mõeldakse absorptsiooni all valguse neeldumist läbiminekul mingist keskkonnast. Kehade värvus läbivas valguses oleneb liitvalguse valikabsorptsioonist.

[2] Sorptsiooni mõiste alla kuulub ka kompleksnähtus «adsorptsioon+kapillaarkondensatsioon».

vähem läbitav (difusiooni teel), siis haarab kemosorptsioon järk-järgult kogu sorbenti, mida sel juhul nimetatakse keemiliseks sorbendiks. Keemilisi sorbente kasutatakse praktikas mitmesuguste gaaside ja aurude kinnipüüdmiseks gaasisegudest, näiteks õhust, samuti mitmesuguste ainete eraldamiseks lahustest.

Vahel kombineeritakse keemilisi sorbente tüüpiliste adsorbentidega, näiteks aktiivsöega. Sel viisil tugevdatakse sorbendi sorbeerimisvõimet. Kombineeritud sorbente kasutatakse ka gaasitorbikutes.

3. Kapillaarkondensatsioon. Aurude, s. o. allpool kriitilist temperatuuri olevate gaaside neeldumisel tahketes ainetes, näiteks aktiivsöes, võib adsorptsiooniga kaasneda auru kondenseerumine (veeldumine) adsorbendi kapillaarides. Sellist protsessi nimetatakse kapillaarkondensatsiooniks. Kapillaarkondensatsiooni nähtus esineb kõige sagedamini kergesti veelduvate aurude puhul. Suurte auruhulkade neeldumist seletatakse just kapillaarkondensatsiooniga. Nii näiteks suudab 1 g aktiivsütt neelata sellise hulga auru, mille ruumala vedelas olekus moodustaks 0,5 ml. Suurem osa sorptiivist kondenseerub antud juhul söe kapillaarides.

§ 3. ADSORPTSIOONITASAKAAL. Adsorptsioon on pöörduv protsess. Selle protsessi tasakaal kujuneb üldiselt väga kiiresti: mõne sekundi, maksimaalselt mõne minuti jooksul. Kui tasakaal ei saabu lühikese ajavahemiku jooksul, siis võib kindlalt väita, et adsorptsiooni protsess on komplitseeritud teiste sorptsiooniliste protsessidega, näiteks kemosorptsiooniga.

Adsorptsioonitasakaal kujuneb siis, kui adsorptsiooni kiirus v_1 muutub võrdseks desorptsiooni kiirusega v_2, s. o. $v_1 = v_2$:

Eksotermiline protsess

Adsorptsioon

$$[\text{Adsorbent}] + [\text{Adsorptiiv}^1] \rightleftarrows [\text{Adsorbaat}] + q \text{ cal.} \quad (137)$$

Desorptsioon

Endotermiline protsess

Kui adsorbeerunud aine võtab osa keemilisest reaktsioonist, siis muutub protsess pöördumatuks (kemosorptsioon on pöördumatu protsess). Samasugust mõju avaldavad kapillaarkondensatsioon ja mõned teised adsorbeerunud ainega toimuvad sekundaarsed protsessid, näiteks kile moodustumise protsess. Nii moodustavad paljud valkained adsorptsiooni tõttu lahuse pinnale kogunedes püsivaid kilesid. Seejuures teevad nad läbi pöördumatuid muutusi: toimub nende denatureerumine. Kemosorptsiooni, kapillaarkondensatsiooni või kile moodustumise protsesside kaasnemine sorptsiooniga põhjustab niisiis viimase muutumise pöördumatuks.

[1] Siin pole mõeldud adsorptiivi üldist kogust katse algul, vaid sellist adsorptiivi hulka, mis tasakaaluseisundis on ühinenud adsorbendiga adsorptsioonikompleksiks (adsorbaadiks).

Võtame kasutusele järgmised tähistused:

V — gaasilise faasi (adsorbeeritava gaasi) ruumala cm^3;

c_0 — adsorbeeritava gaasi kontsentratsioon katse algul (adsorptiivi algkontsentratsioon) mool/cm^3;

c — sama gaasi kontsentratsioon (gaasilises faasis) katse lõpul (adsorptiivi tasakaalukontsentratsioon) mool/cm^3;

S — adsorbendi pindala cm^2;

m — adsorbendi mass g.

Siis:

a) katseks võetud adsorptiivi mass on $c_0 V$ mooli;

b) vaba (adsorbeerumata) adsorptiivi mass pärast adsorptsioonitasakaalu kujunemist on cV mooli;

c) kokku adsorbeerub ainet (adsorbeerunud aine hulk tasakaalumomendil)

$$x = c_0 V - cV = (c_0 - c)V \text{ mooli};$$

d) adsorbendi pinna 1 cm^2 kohta adsorbeerub

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{S} = \frac{x}{S} \frac{\text{mool}}{\text{cm}^2}; \tag{138}$$

e) 1 g adsorbendi kohta adsorbeerub

$$A = \frac{(c_0 - c)V}{m} = \frac{x}{m} \frac{\text{mool}}{\text{g}}. \tag{139}$$

1 cm^2 suurusel pinnal tasakaaluolekus adsorbeerunud aine hulka moolides nimetatakse e r i a d s o r p t s i o o n i k s (ka pindliiaks) ja tähistatakse kreeka tähega Γ (gamma). Niisiis

$$\Gamma = \frac{x}{S} = \frac{\text{tasakaaluolekus adsorbeerunud aine hulk moolides}}{\text{adsorbendi pindala ruutsentimeetrites}}. \tag{140}$$

Tahketel poorsetel adsorbentidel (aktiivsöel, silikageelil jt.) on adsorbeeriva pinna suurust S väga raske täpselt määrata. Seepärast väljendatakse eriadsorptsiooni tavaliselt moolides 1 g adsorbendi kohta ja tähistatakse tähega A:

$$A = \frac{x}{m} = \frac{\text{tasakaaluolekus adsorbeerunud aine hulk moolides}}{\text{adsorbendi mass grammides}}. \tag{141}$$

Avaldiste (140) ja (141) vahel valitseb seos[1]

$$A = \Gamma S_0, \tag{142}$$

kus S_0 tähistab adsorbendi eripindala cm^2/g.

Iga adsorbendi jaoks on katseliselt leitud mitmesuguste adsorptiivide maksimaalsed hulgad, mis kõige soodsamatel tingimustel küllas-

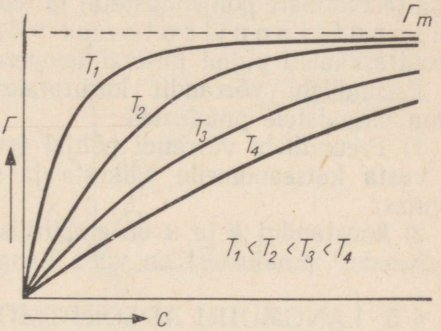
[1] Valemitest (140) ja (141) saame $x = \Gamma S = Am$, millest $A = \frac{\Gamma S}{m} = \Gamma \frac{S}{m} = \Gamma S_0$, kus $\frac{S}{m} = S_0$ on adsorbendi eripindala cm^2/g.

tavad antud adsorbendi pinna täielikult. Sellele vastavat eriadsorptsiooni tähistatakse sümboliga Γ_m. Niisiis

$$\Gamma_m = \frac{\text{adsorbeerunud aine moolide maksimaalne arv}}{\text{adsorbendi pindala ruutsentimeetrites}}. \qquad (143)$$

A_m väljendab vastavat suurust 1 g adsorbendi kohta.

Adsorptsioonitasakaal on liikuv, dünaamiline tasakaal. Igale adsorptiivi kontsentratsioonile ja temperatuurile vastab tasakaaluolekus teatav kindel adsorbeerunud aine hulk Γ. Kontsentratsiooni ja temperatuuri muutumisel muutub ka Γ.



Joon. 77. Adsorptsiooni olenevus kontsentratsioonist (adsorptsiooni-isotermid erinevatel temperatuuridel).

Jooniselt 77 on näha, kuidas Γ suureneb adsorptiivi kontsentratsiooni kasvamisel püsiva temperatuuri korral. Temperatuuri tõus tõrjub adsorptsiooni tagasi. Maksimaalse adsorptsiooni Γ_m saavutamiseks kõrgemal temperatuuril tuleb kasutada suuremaid adsorptiivi kontsentratsioone. Antud kontsentratsiooniga adsorptiivist adsorbeerub seda rohkem ainet, mida madalam on temperatuur.

Tasakaalu (137) nihkumine temperatuuri muutumisel toimub kooskõlas Le Chatelier' printsiibiga. Temperatuuri tõusmisel intensiivistub endotermiline protsess ja tasakaal nihkub vasakule — desorptsiooni suunas. Soojendamine kutsub esile adsorptiivi molekulide osalise lahkumise adsorbendi pinnalt ja Γ väheneb. Temperatuuri alanemisel aga nihkub tasakaal eksotermilise protsessi, s. o. adsorptsiooni suunas (paremale). Järelikult temperatuuri alanemisel Γ suureneb (tingimusel, et kontsentratsioon ei muutu).

§ 4. FREUNDLICHI ADSORPTSIOONIISOTERM. Kontsentratsiooni c ja adsorbeerunud ainehulga Γ või A vahelist olenevust adsorptsioonitasakaalu korral on võimalik väljendada kas graafiliselt — vastava kõvera näol, või analüütiliselt — teatava matemaatilise seose abil. Et nimetatud olenevust uuritakse püsival temperatuuril, siis nimetatakse seda a d s o r p t s i o o n i i s o t e r m i k s. Mõned adsorptsiooniisotermid on graafiliselt kujutatud joonisel 77. Adsorbeerunud

ainehulga ja adsorptiivi tasakaalukontsentratsiooni vahelist olenevust võib väljendada seosega

$$A = kc^{\frac{1}{n}}, \tag{144}$$

kus A — adsorbeerunud ainehulk moolides 1 g adsorbendi kohta;
c — adsorptiivi tasakaalukontsentratsioon faasis, millest ta adsorbeerub;
k ja n — katseliselt leitavad konstandid.

Toodud võrrand on empiiriline (s. t. saadud eksperimentaalselt, ilma teoreetiliste põhjendusteta) ja teda nimetatakse Freundlichi adsorptsiooniisotermi võrrandiks. Ta kehtib adsorptsioonitasakaalu puhul püsival temperatuuril.

Freundlichi võrrandit kasutatakse praktikas sageli, vaatamata tema järgmistele puudustele:

1) Freundlichi võrrandi põhjal arvutatud adsorptsiooni väärtused ei vasta katseandmeile väikeste ja suurte kontsentratsioonide piirkonnas;

2) konstandid k ja n on empiirilised.

Nendest puudustest on vaba Langmuiri võrrand.

§ 5. LANGMUIRI ADSORPTSIOONIISOTERM. Toetudes molekulaarkineetilisele teooriale ja mõningatele oletustele, tuletas Langmuir võrrandi

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{c}{b+c} \frac{\text{mool}}{\text{cm}^2}, \tag{145}$$

kus c — adsorptiivi tasakaalukontsentratsioon;
b — konstant.

Seoses (145) on Γ antud adsorbendi pinna 1 cm² kohta. Kui selle pinna suurus pole teada, siis antakse adsorbeerunud ainehulk 1 g adsorbendi kohta. Sel juhul kasutatakse avaldist

$$A = A_m \frac{c}{b+c} \frac{\text{mool}}{\text{g}}. \tag{146}$$

Jagame Langmuiri võrrandis lugejat ja nimetajat suurusega b ning võtame kasutusele uue konstandi $k = \frac{1}{b}$. Saame

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{kc}{1+kc} \frac{\text{mool}}{\text{cm}^2}, \tag{147}$$

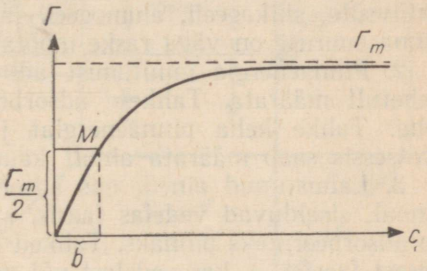
$$A = A_m \frac{kc}{1+kc} \frac{\text{mool}}{\text{g}}. \tag{148}$$

Langmuiri adsorptsiooniisotermi võrrand (145) väljendab adsorptsiooni Γ ja adsorptiivi tasakaalukontsentratsiooni c vahelist olene-

vust. Võrrandis leiduva konstandi b olemuse selgitamiseks vaatleme sellist kontsentratsiooni $c=c_1$, mille puhul adsorbendi pind on adsorptsiooniliselt küllastunud ainult poole võrra, seega $\Gamma=\frac{\Gamma_m}{2}$. Asetades need väärtused seosesse (145), saame

$$\frac{\Gamma_m}{2}=\Gamma_m\frac{c_1}{b+c_1};\ b+c_1=2c_1;\ b=c_1.$$

Konstant b on seega arvuliselt võrdne adsorptiivi sellise kontsentratsiooniga, mille puhul on saavutatud pool adsorptsiooni maksimaalsest väärtusest ehk, teiste sõnadega, mille puhul pool adsorbendi pinna aktiivsetest punktidest on hõivatud adsorptiivi poolt, teine pool aga on vaba.



Joon. 78. Langmuiri adsorptsiooni-isoterm.

Samu suhteid väljendab ka kõver joonisel 78. Abstsissteljele on kantud tasakaalukontsentratsioonid c, ordinaatteljele aga neile vastavad adsorptsiooni Γ väärtused, mis on arvutatud Langmuiri võrrandi põhjal. Abstsisstelje lõigule b vastab kõveral punkt M. Selle punkti ordinaat on $\frac{1}{2}\Gamma_m$, seega kui adsorptiivi kontsentratsioon on b, siis on adsorptsioon $\frac{1}{2}\Gamma_m$. Me näeme, et kõik Langmuiri võrrandisse kuuluvad suurused omavad teatavat füüsikalist mõtet ja on teoreetiliselt põhjendatud.

Kui c on konstandi b väärtusega võrreldes väga väike, siis võime avaldise (145) nimetajas c väärtusest loobuda. Sel juhul omandab võrrand märgatavalt lihtsama kuju:

$$\Gamma=\Gamma_m\frac{c}{b}\ \text{ehk}\ \Gamma=\Gamma_m kc. \qquad (149)$$

See on koordinaatide algust läbiva sirge võrrand. Nimetatud sirge on puutujaks adsorptsiooni isotermile selle algpunktis.

Me näeme, et algul langeb isoterm oma puutujaga ühte. See tähendab seda, et küllastusolekust kaugel suureneb adsorptsioon võrdeliselt kontsentratsiooniga.

Langmuiri teoorias on eelduseks, et adsorbendi aktiivsetesse punktidesse tõmmatud adsorptiivi molekulid üksteisele mingit mõju ei avalda.

Kui aga adsorbendi pinnale kogunevad suure molekulmassiga ained, siis võivad nende ainete molekulide vahel tekkida küllalt tugevad külgetõmbejõud. Sel juhul ei vasta Langmuiri võrrand tegelikkusele.

Praktikas, eriti suure adsorbeerimisvõimega poorsete adsorbentide (aktiivsöe, silikageeli) kasutamise korral, annab Freundlichi võrrand täpsemaid tulemusi kui Langmuiri võrrand. Sellele vaatamata etendab Langmuiri isoterm tähtsat osa adsorptsiooni protsessi mõistmisel ja uurimisel.

§ 6. ADSORPTSIOON VEDELIKU JA GAASI PIIRPINNAL.

Adsorptsioon vedeliku ja gaasi piirpinnal erineb tunduvalt adsorptsioonist tahke aine pinnal. Peamised erinevused on siin järgmised.

1. Adsorbeeriva pinna suurust S on alati võimalik täpselt mõõta. Tahkete adsorbentide korral saab seda teha ainult harva (mitmesuguste aktiivsüte, silikageeli, alumogeeli ja teiste adsorbentide adsorbeeriva pinna suurust on väga raske mõõta).

2. Pinnaenergia muutumist adsorptsiooni protsessis on võimalik vahetult määrata. Tahkete adsorbentide korral pole seda võimalik teha. Tahke keha pinnaenergiat ja selle muutumist adsorptsiooni protsessis saab määrata ainult kaudsel viisil.

3. Lahustunud ained, mis adsorbeeruvad vedeliku ja gaasi piirpinnal, sisalduvad vedelas faasis, s. o. sellessamas faasis, mille pind on adsorbeerivaks pinnaks. Tahked kehad adsorbeerivad aineid ainult teisest faasist — kas vedelast või gaasilisest.

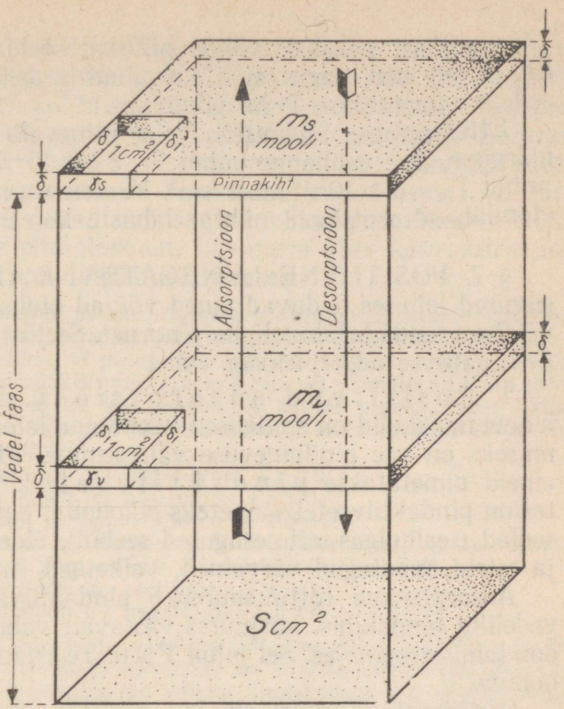
4. Vedeliku pinnakiht on molekulaarselt liikuv. Seda moodustavad molekulid vahetavad pidevalt oma asukohta: ühed siirduvad faasi sisemusse, nende asemele tulevad vedeliku sisepiirkondadest teised. See protsess on seotud osakeste molekulaarkineetilise liikumisega. Vedeliku molekulide ja lahustunud aine osakeste vahel tekib just nagu võitlus koha pärast pinnakihis. Tahkete adsorbentide kasutamise korral sellist nähtust ei esine.

Kui lahustunud aine osakeste sattumine pinnakihti vähendab viimase vaba energiat, siis toimub nende koondumine pinnale. Selle tulemusel muutub lahuse kontsentratsioon: kujuneb kontsentratsioonide erinevus pinnakihi ja lahuse ülejäänud ruumala vahel. See aga tugevdab omakorda osmootseid jõudusid, mille püüdeks on ühtlustada kontsentratsiooni kogu lahuse ruumalas. Seega kulgevad siin nagu teistelgi adsorptsiooni juhtudel üheaegselt kaks teineteisele vastupidist protsessi:

1) adsorptsiooni protsess, mis kulgeb vastavalt vaba energia miinimumi printsiibile ja mille eesmärgiks on lahustunud aine koondamine vedeliku pinnakihti;

2) desorptsiooni protsess, mis on põhjustatud osmootsetest jõududest ja mille eesmärgiks on kontsentratsiooni ühtlustamine kogu lahuse ruumalas.

Selle tulemusel kujuneb adsorptsioonitasakaal, mida iseloomustab lahustunud aine osakeste teatav kindel jaotus pinnakihi ja lahuse



Joon. 79. Adsorptsioonitasakaal pindaktiivse aine lahuses.

ruumala vahel. Nimetatud tasakaalu kujutab skemaatiliselt joonis 79. Pinnakihi paksus on δ (delta) ja pindala S cm². Adsorptsioonitasakaalu korral sisaldab ta m_s mooli adsorptiivi. Täpselt samasugune ruumala vedelikku (põhjapindalaga S ja paksusega δ) sisaldab m_v mooli adsorptiivi. Adsorptsiooni kvantitatiivset külge väljendab sel juhul nende suuruste vahe lahuse pinnaühiku kohta:

$$\Gamma = \frac{m_s - m_v}{S} \frac{\text{mool}}{\text{cm}^2}, \tag{150}$$

kus Γ tähistab eriadsorptsiooni moolides ruutsentimeetri kohta.

Eriadsorptsiooni väärtust Γ võimaldab määrata ka valem

$$\Gamma = (c_s - c)\delta, \tag{151}$$

kus δ — pinnakihi paksus cm;

c_s ja c — adsorptiivi keskmine kontsentratsioon pinnakihis ja vedeliku ruumalas mool/cm³.

Pinnakihi paksus δ on väga väike — tema suurusjärk langeb ühte molekulide mõõtmete suurusjärguga. On näiteks kindlaks tehtud, et lahuse pinna küllastumisel etaanhappe molekulidega $\delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$ cm. Teiste adsorptiivide korral on saadud teistsuguseid δ väärtusi, kuid kõik nad on ühes ja samas suurusjärgus. Pidades silmas pinnakihi

väga väikest paksust, võime piltlikult öelda, et adsorptiivi moolide liig Γ on just nagu laiali valgunud vedeliku pinnaühikule. Seoses sellega nimetatakse Γ ka pindliiaks.

Ettekujutuse andmiseks siin esinevate suuruste suurusjärgust märgime, et etaanhappe puhul $\Gamma_m = 3{,}8 \cdot 10^{-10}$ mool/cm² ja pentanooli puhul $\Gamma_m = 6{,}4 \cdot 10^{-10}$ mool/cm². Vaatamata nende suuruste väiksusele etendab adsorptsiooni nähtus lahuste korral küllaltki olulist osa.

§ 7. POSITIIVNE JA NEGATIIVNE ADSORPTSIOON. Mitmesugused lahuses leiduvad ained võivad olulisel määral vähendada või veidi suurendada lahusti pindpinevust. Seetõttu tehakse vahet positiivse ja negatiivse adsorptsiooni vahel.

1. Positiivne adsorptsioon. Paljude vees lahustuvate ainete molekulid on suutelised koonduma lahuse pinnakihti. Selle tulemuseks on vee pindpinevuse vähenemine. Pindpinevust vähendavaid aineid nimetatakse pindaktiivseteks aineteks. Vee suhtes on pindaktiivseteks aineteks alkoholid, karboksüülhapped ja nende soolad (sealhulgas mitmesugused seebid), aldehüüdid, ketoonid, eetrid ja estrid, mõningad värvained, valkained jt.

Adsorptsiooni tõttu suureneb pindaktiivse aine kontsentratsioon vedeliku pinnakihis, kusjuures vastavalt väheneb tema kontsentratsioon lahuse ruumalas. Sel juhul $\Gamma > 0$. Tegemist on positiivse adsorptsiooniga.

Positiivset adsorptsiooni iseloomustab järelikult pindaktiivse aine koondumine lahuse pinnakihti, millega kaasneb lahusti (antud juhul vee) pindpinevuse vähenemine.

2. Negatiivne adsorptsioon. Tuntakse paljusid aineid, mille sisaldumine vesilahuses suurendab lahusti pindpinevust. Vastavalt vaba energia miinimumi printsiibile leiab sel juhul aset taoliste ainete molekulide või ioonide eemaletõrjumine lahuse pinnakihist. Täielikku väljatõrjumist seejuures siiski ei toimu, sest lahuse ruumalas tekkivad osmootsed jõud takistavad seda. Teatav adsorptiivi moolide arv m_s jääb pinnakihti alles. Kokkuvõttes osutub lahustunud aine kontsentratsioon pinnakihis väiksemaks kui lahuse ruumalas: $m_s < m_v$ ja $c_s < c_v$. Sel juhul $\Gamma < 0$ ja adsorptsioon on negatiivne.

Aineid, mis ei muuda pindpinevust või isegi suurendavad viimast, adsorbeerudes seega negatiivselt, nimetatakse pindinaktiivseteks aineteks. Vee suhtes pindinaktiivsete ainete hulka kuuluvad anorgaanilised soolad, metallide hüdroksiidid, suhkrud, tärklis jt.

Peamine erinevus positiivselt ja negatiivselt adsorbeeruvate ainete vahel seisab selles, et esimesed (s. o. pindaktiivsed ained) on suutelised olulisel määral vähendama pindpinevust juba väikeste kontsentratsioonide korral seoses nende kontsentratsiooni märgatava suurenemisega pinnakihis. Teised (s. o. pindinaktiivsed ained) suudavad ainult veidi suurendada pindpinevust, sest kontsentratsiooni suhteline vähenemine lahjendatud lahuse pinnakihis ei saa olla eriti suur.

Näitena võiks siin tuua tavalise (seepide hulka kuuluva) pindaktiivse aine — naatriumoleaadi $C_{17}H_{33}COONa$, mis juba kontsentratsioonis 1 millimool liitri kohta vähendab vee pindpinevust temperatuuril 20 °C rohkem kui poole võrra (72,8→30 erg/cm²). Seejuures ületab naatriumoleaadi kontsentratsioon pinnakihis kümneid tuhandeid kordi tema kontsentratsiooni lahuse ülejäänud ruumalas. Pindinaktiivsed ained suurendavad samasuguse molaarse kontsentratsiooni korral ainult veidi vee pindpinevust, kusjuures aine kontsentratsioon on pinnakihis väiksem kui ülejäänud lahuses.

Pindaktiivsus on suhteline mõiste; ta oleneb segunevate ainete pindpinevuste suhtest. Kujutleme kahte vastastikku lahustuvat vedelikku: vedelikku A pindpinevusega σ_1 ja vedelikku B pindpinevusega σ_2. Kumb nendest vedelikest osutub pärast segunemist pindaktiivseks aineks? Siin on võimalikud kolm juhtu.

1. $\sigma_1 > \sigma_2$. Komponent B on komponendi A suhtes pindaktiivne. Lahuse pinnakihti kontsentreeruvad komponendi B molekulid, tõrjudes sealt välja komponendi A molekule. Järelikult
komponendi A adsorptsioon on negatiivne: $\Gamma_A < 0$;
komponendi B adsorptsioon on positiivne: $\Gamma_B > 0$.
2. $\sigma_1 = \sigma_2$. Adsorptsiooni ei esine: $\Gamma_A = 0$ ja $\Gamma_B = 0$.
3. $\sigma_1 < \sigma_2$. Komponent A on komponendi B suhtes pindaktiivne. Lahuse pinnakihti kontsentreeruvad komponendi A molekulid. Järelikult
komponendi A adsorptsioon on positiivne: $\Gamma_A > 0$;
komponendi B adsorptsioon on negatiivne: $\Gamma_B < 0$.

N ä i d e 1. On antud järgmiste vedelike pindpinevused (vedeliku ja õhu piirpinnal): metüülbenseen (toluool) $\sigma_1 = 23{,}5$, aminobenseen (aniliin) $\sigma_2 = 43{,}3$, vesi $\sigma_3 = 72{,}8$. Segus toluool+aniliin on toluool pindaktiivne ($\sigma_1 < \sigma_2$) ja aniliin pindinaktiivne. Segus aniliin+vesi aga on aniliin juba pindaktiivseks aineks, sest $\sigma_2 < \sigma_3$. Seega võib üks ja sama aine (aniliin) olenevalt teise komponendi pindpinevuse väärtusest olla kas pindaktiivne või pindinaktiivne.

N ä i d e 2. Vähese hulga vee lisamine alkoholile kutsub esile selle pindpinevuse vähemärgatava suurenemise. Toimub vee negatiivne adsorptsioon Vesi on siin alkoholi suhtes pindinaktiivseks aineks. Vähese hulga alkoholi lisamine veele aga põhjustab viimase pindpinevuse järsu vähenemise: toimub alkoholi positiivne adsorptsioon. Alkohol on siin vee suhtes pindaktiivseks aineks.

On arusaadav, miks orgaaniliste ühendite hulgas on nii palju vee suhtes pindaktiivseid aineid: kõigi nende pindpinevused on väiksemad vee pindpinevusest. Nii näiteks on pindpinevus dietüüleetril 17,4, etanoolil 22,3, propanoolil 23,8, butaanhappel 26,5, etaanhappel 27,6, benseenil 28,9 jne. Kõik need suurused on tunduvalt väiksemad vee pindpinevusest: $\sigma_{H_2O} = 72{,}8$.

Inaktiivsete ainete — tavaliste anorgaaniliste soolade — vesilahuste korral võib vett vaadelda pindaktiivse ainena. Samal ajal aga kahe vedela faasi või vedeliku ja tahke aine piirpinnal võivad tavalised anorgaanilised elektrolüüdid adsorbeeruda positiivselt, s. t. osutuda pindaktiivseteks aineteks.

Muuseas märgime, et vaakuumis on igasuguse aine aur teataval määral pindaktiivne praktiliselt lendumatute vedelike või tahkete ainete suhtes, adsorbeerub nendel ja vähendab nende pindpinevust.

§ 8. GIBBSI VÕRRAND. Lähtudes teoreetilistest kaalutlustest, tuletas J. W. Gibbs (1876) võrrandi, mis seostab adsorbeerunud ainehulga Γ lahusti pindpinevuse muutumisega lahuse kontsentratsiooni muutumisel (kui T=const). Gibbsi võrrand on järgmine:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT}, \qquad (152)$$

kus Γ — eriadsorptsioon mool/cm²;
c — lahustunud aine tasakaalukontsentratsioon lahuse ruumalas mool/cm³;
R — universaalne gaasikonstant, antud juhul $8{,}315 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{deg} \cdot \text{mool}}$;
T — absoluutne temperatuur;
$d\sigma$ — lahuse kontsentratsiooni väga väikesele muutusele dc vastav lahusti pindpinevuse muutus.

Gibbsi võrrandist selgub, et Γ väärtus võib olla kas positiivne või negatiivne. See oleneb sellest, kas c suurenemisel σ suureneb või väheneb. Esimesel juhul

$$\frac{d\sigma}{dc} > 0, \quad -\frac{d\sigma}{dc} < 0 \text{ ja } \Gamma < 0,$$

teisel juhul aga

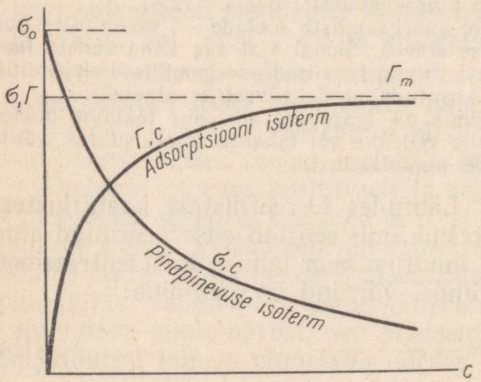
$$\frac{d\sigma}{dc} < 0, \quad -\frac{d\sigma}{dc} > 0 \text{ ja } \Gamma > 0.$$

Suurust $-\frac{d\sigma}{dc}$ nimetatakse p i n d a k t i i v s u s e k s ja tähistatakse tähega G. Järelikult

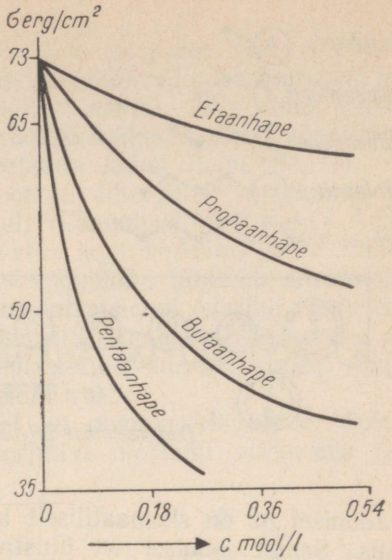
$$-\frac{d\sigma}{dc} = G = RT\frac{\Gamma}{c}.$$

Pindaktiivsus G, s. t. pindaktiivse aine võime vähendada lahuse pindpinevust antud temperatuuril T, oleneb seega suurusest Γ/c, olles viimasega võrdeline. Võrdeteguriks on siin RT — suurus, mis on kõigil pindaktiivsetel ainetel ühesugune (kui T=const).

Pindaktiivsus G iseloomustab lahuse pindpinevuse muutumise intensiivsust pindaktiivse aine kontsentratsiooni muutumisel. Vastavad kõverad, mis saadakse T=const puhul, kujutavad endast a d s o r p t s i o o n i i s o t e r m e.



Joon. 80. Gibbsi võrrandile vastavad tüüpilised Γ,c ja σ,c isotermid.



Joon. 81. σ, *c* isotermid mõnede karboksüülhapete vesilahuste puhul.

Gibbsi adsorptsiooniisoterm koosneb tegelikult kahest kõverast: 1) pindpinevuse isotermist $\sigma = f(c)$ — kõver σ,c joonisel 80 ja 2) adsorptsiooni isotermist $\Gamma = F(c)$ — kõver Γ,c samal joonisel.

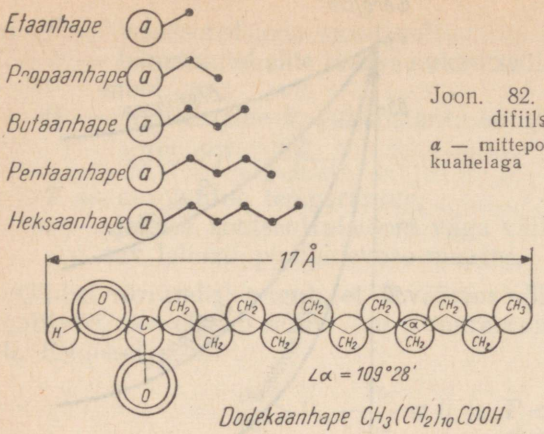
Joonisel 81 on kujutatud mõnede pindaktiivsete orgaaniliste hapete pindpinevuse muutumine olenevalt nende vesilahuste kontsentratsioonist. Näeme, et võrreldavatest hapetest alandab etaanhape vee pindpinevust kõige vähem; ühtlasi adsorbeerub ta kõige nõrgemini. Seevastu pentaanhape alandab vee pindpinevust tugevasti juba üsna väikeste kontsentratsioonide korral; seoses sellega on ka tema adsorbeerumisvõime kõige suurem. Ülejäänud happed asetsevad nende kahe happe vahepeal.

Lõpuks märgime, et Gibbsi võrrand on rakendatav lahjendatud lahuste suhtes. Ta sobib pindaktiivse aine adsorptsiooni arvutamiseks, kui on teada lahuse pindpinevus mitmesuguste kontsentratsioonide puhul. Esimesena tõestas Gibbsi võrrandi praktilise rakendatavuse A. N. Frumkin oma katsetega (1925).

S. N. Aljošin tuletas valemi pindaktiivse aine kontsentratsiooni ja selle aine vesilahuse pindpinevuse vahelise seose väljendamiseks. See valem annab võimaluse valmistada pindaktiivsete ainete lahuseid, mille pindpinevus on ette kindlaks määratud.

§ 9. ADSORPTIIVIKIHI STRUKTUUR. Võrdleme kõige lihtsamate küllastunud karboksüülhapete lahustuvust vees:

Etaanhape	CH_3COOH	lahustuv
Propaanhape	CH_3CH_2COOH	lahustuv
Butaanhape	$CH_3CH_2CH_2COOH$	lahustuv
Pentaanhape	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	vähelahustuv
Heksaanhape	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	lahustumatu



Joon. 82. Mõnede karboksüülhapete difiilsete molekulide ehitus:
a — mittepolaarse (hüdrofoobse) süsivesinikuahelaga seotud polaarne (hüdrofiilne) rühm.

Joonisel 82 on skemaatiliselt kujutatud mõnede hapete molekulide ehitus. Samal joonisel on illustreerimiseks toodud dodekaanhappe (lauriinhappe) molekuli struktuuri skeem, mille aluseks on röntgenikiirte abil teostatud uurimiste tulemused.

Karboksüül kui polaarne rühm on hüdrofiilne. Tal on veega suhteliselt suur sugulus. Orgaanilise happe lahustumisel vees püüab viimane seetõttu karboksüülrühma tõmmata vedeliku sisemusse. Hüdrofoobne süsivesinikuahel aga takistab lahustumist, kusjuures takistav mõju on seda suurem, mida pikem on see ahel. Kui molekuli hüdrofoobne osa on väike, siis omandab ülekaalu karboksüüli hüdrofiilsus ja hape lahustub vees (etaanhape, propaanhape, butaanhape).

Pika süsivesinikuahela olemasolu korral happe molekulis omandab ülekaalu juba hüdrofoobsus ja hape ei lahustu enam vees (heksaanhape ja sellele järgnevad suurema molekulmassiga happed). Niisuguste hapete molekulide kokkupuutumisel veega suudavad sellesse tungida ainult hüdrofiilsed rühmad (COOH), kuna hüdrofoobsed süsivesinikuahelad jäävad peatuma vee pinnale, ulatudes veest välja.

Selliselt käituvad karboksüülhapped vee kui polaarse lahusti suhtes. Mittepolaarsete lahustite, näiteks benseeni C_6H_6 korral on olukord vastupidine. Nendes lahustites solvateeruvad paremini mittepolaarsed rühmad: $—CH_3$, $—CH_2CH_3$ jne. Seetõttu suureneb hapete lahustuvus mittepolaarsetes lahustites happe molekuli süsivesinikuahela kasvamisel.

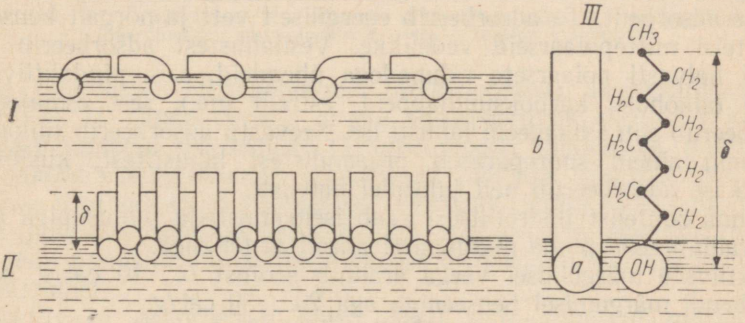
Eespool toodud andmeid aluseks võttes tõlgendas Langmuir ainete pindaktiivsust järgmiselt.

Pindaktiivsete ainete lahjade lahuste puhul, kui adsorptiivikiht pole veel kaugeltki küllastunud, on nimetatud ainete molekulide asend adsorptiivikihis peaaegu horisontaalne (molekulid «lamavad» veepinnal; joon. 83, *I*). Adsorptiivikihi küllastuse suurenemisel tõusevad hüdrofoobsed süsivesinikuahelad teatavasse kaldasendisse, kuid

täiesti kindlat orientatsiooni molekulid seejuures veel ei saavuta. Adsorptiivikihi täielikul küllastumisel omandavad adsorbeerunud molekulid vedeliku pinna suhtes vertikaalse asendi, mille puhul vette on sukeldunud ainult hüdrofiilsed karboksüülrühmad, kuna süsivesinikuahelad asetsevad vertikaalselt veepinna kohal (joon. 83, *II*).

Sellist maksimaalse orientatsiooniga adsorptiivi molekulide kihti vedeliku pinnal nimetatakse piltlikult «Langmuiri püsttaraks». Adsorptiivi molekulidest on sel juhul hõivatud kogu vedeliku ja õhu vaheline eralduspind. «Langmuiri püsttara» valmimine tähistab adsorptsiooni piiri. Sellepärast ei too lahuse kontsentratsiooni edasine suurenemine endaga enam kaasa Γ ja σ muutumist; täiendavalt lahustuva pindaktiivse aine osakesed saavad küllastunud adsorptiivikihti tungida ainult vahetuse teel molekul molekuli vastu.

Adsorptiivikiht vedeliku pinnal on monomolekulaarne. Seetõttu võrdub selle kihi paksus δ adsorptiivi molekuli pikkusega (joon. 83, *III*).[1]



Joon. 83. Pindaktiivse aine monomolekulaarne kiht vedeliku ja õhu eralduspinnal:

I — küllastumata kiht; *II* — küllastunud kiht, milles pindaktiivse aine molekulide orientatsioon on maksimaalne; *III* — oktanooli $C_8H_{17}OH$ molekulide paigutus küllastunud kihis; *a* — polaarne (hüdrofiilne) rühm; *b* — mittepolaarne (hüdrofoobne) süsivesinikuahel; δ — adsorptiivikihi paksus.

Süsiniku aatomite arvu suurenemine süsivesinikuahelas kutsub esile adsorptiivi molekuli pikkuse ja adsorptiivikihi paksuse δ vastava suurenemise. Heksadekaanhappe (palmitiinhappe) $C_{15}H_{31}COOH$ molekuli pikkus näiteks on 24 Å, ja heksakosaanhappe (tserotiinhappe) $C_{25}H_{51}COOH$ molekuli pikkus 31 Å. Niisama suured on ka nende hapete poolt moodustatavate pinnakilede paksused adsorptiivikihi täieliku küllastuse korral.

P. A. Rebinder andis polaarsuste võrdsustumise reegli, mis ütleb, et kahe faasi piiril adsorbeerub see aine, mille polaarsus asub mõlemat faasi moodustavate ainete polaarsuste vahepeal. Faaside polaarsuste erinevuse kasvamisel adsorptsioon suureneb.

[1] Ainult sel juhul, kui adsorptiivikihit on küllastunud ja pindaktiivse aine molekulid asetsevad vedeliku pinna suhtes perpendikulaarselt.

§ 10. ADSORPTSIOON TAHKE ADSORBENDI JA LAHUSE PIIRPINNAL. Lahustunud ainete adsorbeerumine tahke faasi pinnal oleneb suurel määral 1) lahustunud aine (adsorptiivi) keemilisest loomusest, 2) adsorptiivi sisaldava keskkonna füüsikalis-keemilistest iseärasustest, 3) adsorbendi pinna polaarsusest.

Antud adsorbendi ja adsorptiivi puhul etendab tähtsat osa selle keskkonna molekulaarne loomus, millest toimub lahustunud aine osakeste adsorbeerimine. Vaatleme siin näitena kahte adsorbenti — aktiivsütt ja silikageeli.

Adsorptsioon aktiivsöel. Aktiivsüsi on tüüpiline hüdrofoobne adsorbent. Vett adsorbeerib ta nõrgalt, benseeni aga väga energiliselt. Seetõttu on aktiivsüsi väga sobiv lahustunud ainete adsorbeerimiseks vesilahustest. Vett ta nendest lahustest peaaegu ei adsorbeeri, küll aga adsorbeerib hästi vees lahustunud aineid. Orgaaniliste lahustite puhul seevastu adsorbeerib aktiivsüsi peamiselt lahusti enda molekule ja ainult väga vähesel määral lahustunud aine osakesi.

Adsorptsioon silikageelil. Silikageel on tüüpiline hüdrofiilne adsorbent. Ta adsorbeerib energiliselt vett ja nõrgalt benseeni ning teisi mittepolaarseid vedelikke. Vesilahustest adsorbeerib silikageel halvasti polaarsete rühmadega ühendeid, s. o. pindaktiivseid aineid (alkohole, karboksüülhappeid, estreid jne.), sest esmajoones adsorbeerub siin silikageelil lahusti ise. Seevastu adsorbeerib silikageel neidsamu aineid suurepäraselt orgaanilistest lahustitest, kusjuures lahusti ise adsorbeerub neil juhtudel halvasti.

Pinna suhtelist hüdrofiilsust saab iseloomustada soojushulga abil, mis eraldub selle pinna märgumisel antud vedelikuga.

Aktiivsöe märgumisel veega eraldub soojust 6...10 cal/g, sama adsorbendi märgumisel benseeniga aga 20...30 cal/g.

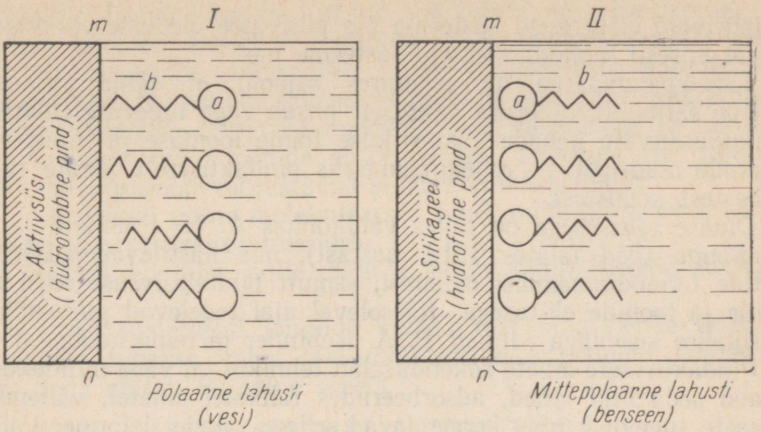
Aktiivsüsi on teatavasti tüüpiline hüdrofoobne adsorbent. Nagu näeme, on tema märgumissoojus benseeni puhul kolm korda suurem kui vee puhul. Silikageel seevastu on tüüpiline hüdrofiilne adsorbent ja tema märgumisel veega eraldub umbes kaks korda rohkem soojust kui märgumisel benseeniga.

Adsorbente klassifitseeris hüdrofoobseteks (aktiivsüsi) ja hüdrofiilseteks (silikageel) esimesena L. G. Gurvitš (1923).

Me näeme, et adsorbeerumisel lahustest ja üldse kahekomponendilistest süsteemidest tekib lahusti ja lahustunud aine vahel just nagu võitlus koha pärast adsorbendi pinnal. Mida suurem on seejuures lahusti enda adsorbeerumisvõime, seda tugevamini tõrjub ta tagasi lahustunud aine adsorptsiooni.

Hästi adsorbeeruv lahusti võib lahustunud aine mõningatel juhtudel peaaegu täielikult adsorbendi pinnast eemale tõrjuda, s. t. kutsuda esile negatiivse adsorptsiooni. Adsorbendi ja keskkonna füüsikalis-keemilistest iseärasustest olenevalt toimub seega kas lahusti või lahustunud aine eelis- ehk valikadsorptsioon.

Adsorbeeruvate pindaktiivsete ainete molekulid orienteeruvad aktiivsöe ja silikageeli puhul erinevalt. Aktiivsöe hüdrofoobse pinna



Joon. 84. Adsorbeerunud pindaktiivse aine molekulide orientatsioon:
I — söel; *II* — silikageelil; *a* — polaarne (hüdrofiilne) rühm; *b* — mittepolaarne (hüdrofoobne) süsivesinikuahel; *mn* — faaside eralduspind.

poole pöörduvad mittepolaarsed (hüdrofoobsed) süsivesinikuahelad (joon. 84, *I*). Pindaktiivsete ainete adsorbeeruvus aktiivsöel kasvab süsivesinikuahela pikenemisel (Traube reegel). Silikageeli puhul aga on olukord vastupidine: mittepolaarsest lahustist adsorbeeruva pindaktiivse aine molekulid pöörduvad adsorbendi pinna poole oma hüdrofiilse (polaarse) rühmaga (joon. 84, *II*). Pindaktiivne aine adsorbeerub siin seda paremini, mida lühem on tema molekulis hüdrofoobne süsivesinikuahel.

Aktiivsüsi adsorbeerib õhust hästi mitmesuguseid mürkaineid. Sellel põhineb N. D. Zelinski poolt leiutatud gaasitorbiku töötamine.

M. M. Dubinin uuris adsorbendi poorsuse mõju adsorptsiooni protsessi kulgemisele. Ta tegi kindlaks, et olulise tähtsusega on siin pooride suurus. Väga väikesed poorid näiteks on suurtele adsorptiivi molekulidele raskesti ligipääsetavad. See on võrdväärne adsorbeeriva pinna vähenemisega.

Seda, kuidas poorsus mõjustab adsorbendi üldpindala, iseloomustab järgmine näide.

Oletame, et kuupi, mille serva pikkus on 1 cm, läbivad kanalid, mille diameeter on 20 Å, kusjuures need kanalid asetsevad üksteisest samuti 20 Å kaugusel. Selliste kanalite arv on $6{,}25 \cdot 10^{12}$, nende summaarne pindala moodustab aga $3{,}9 \cdot 10^6$ cm^2, seega umbes 400 m^2.

§ 11. PINNANÄHTUSTE JA DISPERSSETE SÜSTEEMIDE FÜÜSIKALINE KEEMIA. See on teadusala, mis uurib võimalusi pindaktiivsete ainete kasutamiseks mitmesugustes teaduse ja tehnika harudes. Pindaktiivsete ainete toime võib olla väga mitmekesine. Nende ainete orienteeritud adsorptsioon võimaldab näiteks kunstlikult muuta hüdrofiilseid pindu hüdrofoobseteks ja vastupidi, muuta järsult aurustumis-, kondenseerumis- ja kristalliseerumiskiirusi, viia

ebapüsivaid dispersseid süsteeme üle püsivasse olekusse või vajaduse korral kiiresti lõhkuda selliseid süsteeme jne.

Tähelepanuväärne on seejuures asjaolu, et tänu adsorptiivikihtide äärmiselt väikesele paksusele piisab väga tugevate efektide — kokkupuutuvate kehade vastastikuse toime loomuse ja intensiivsuse järskude muutuste — esilekutsumiseks pindaktiivsete ainete tühiselt väikestest kogustest.

Olulise tähtsusega on selles valdkonnas A. N. Frumkini ja tema koolkonna tööd (alates 1919. aastast), mis käsitlevad adsorptiivikihtide termodünaamilisi omadusi, samuti pindaktiivsuse seost molekulide ja ioonide ehitusega. Käesoleval ajal tegelevad pinnanähtuste füüsikalise keemiaga edukalt P. A. Rebinder ja tema koolkond.

Pindaktiivsete ainete rakendusalad tehnikas on väga mitmekesised. Mõned seda liiki ained, adsorbeerudes tahketel ainetel, vähendavad viimaste tugevust ning kergendavad sellega nende deformeerimist ja dispergeerimist (peenestamist). Sellist nähtust nimetatakse Rebinderi efektiks.

Rebinderi efekti rakendatakse laialdaselt kivimite puurimisel (puurimiskiirus suureneb seejuures 60% võrra ja rohkemgi), metallide lõikamisel ja survetöötlemisel, tahkete ainete (näiteks pigmentide) pihustamisel jne.

Suurt rühma pindaktiivseid aineid kasutatakse maakide rikastamiseks flotatsioonimeetodil. Ühed spetsiaalsed pindaktiivsed ained võimaldavad välja töötada uut efektiivset ja ökonoomset betooni tehnoloogiat (N. V. Mihhailov), teised toovad rahvamajandusele suurt kasu väärtuslike polümeeride tehnoloogias. Väga tähtsa pindaktiivsete ainete rühma moodustavad looduslikud ja sünteetilised pesemisvahendid.

Pindaktiivsed ained leiavad efektiivset kasutamist ka toiduainete tööstuses (N. A. Petrov). Siin tuleks märkida margariini, majoneesi, jäätise ja šokolaadi tootmist, kõrgekvaliteedilise halvaa valmistamist jne.

Pindaktiivsete ainete osast suspensioonide, emulsioonide ja vahtude stabiliseerimisel räägime edaspidi lähemalt.

§ 12. ELEKTROLÜÜTIDE ADSORPTSIOON TAHKE FAASI PINNAL. Elektrolüütide adsorptsioonil vesilahustest on suur praktiline tähtsus. Vaatleme selle protsessi mõningaid iseärasusi.

Antud elektrolüüdi katioonide ja anioonide adsorbeerumisvõime pole ühesugune. See oleneb iooni keemilisest loomusest, valentsist (laengu suurusest) ja hüdratiseeritavusest, samuti iooni ja adsorbendi vahelise adsorptsioonikompleksi lahustuvusest. Tähtsamad katioonid ja anioonid võib nende adsorbeerumisvõime järgi paigutada järgmistesse ridadesse:

$$Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+} < NH_4^{+} < Mg^{++} < Ca^{++} < Ba^{++} < Al^{+++} < Fe^{+++} \ldots < H^{+}$$

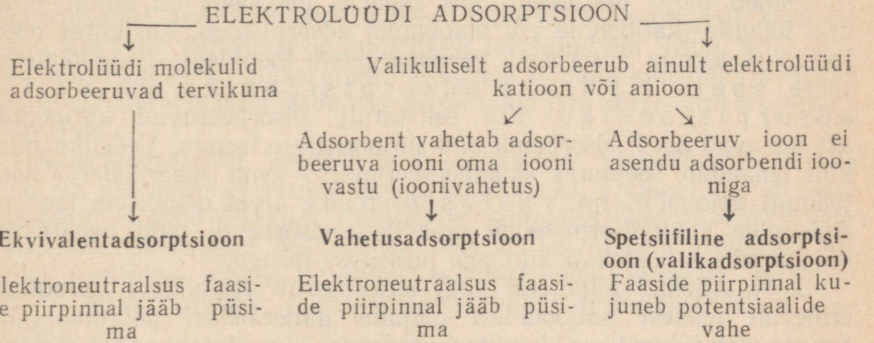
$$SO_4^{--} < Cl^{-} < Br^{-} < I^{-} < SCN^{-} < OH^{-}$$

Teatava laengumärgiga ioonide valikuline adsorbeerumine, s. o. üleminek lahusest adsorbendi pinnale, toob endaga kaasa süsteemi elektrilise tasakaalu muutumise: kujuneb elektriliste potentsiaalide erinevus. Seetõttu võivad süsteemis tekkida protsessid, mis püüavad seda potentsiaalide erinevust maksimaalselt vähendada ja takistada antud laengumärgiga ioonide adsorptsiooni. Tugevate elektrolüütide ioonide adsorptsiooni mõjustavad seega kahte liiki jõud:

a) adsorbendi pinna molekulaarsed jõud, mille mõju avaldub igasugustes adsorptsiooniprotsessides;

b) elektrilised jõud, mille mõju avaldub ainult ioonide adsorptsiooni korral.

Olenevalt nimetatud jõudude vahekorrast ning nende koosmõju tulemustest tehakse vahet elektrolüütide adsorptsiooni kolme liigi vahel. Seda näitab järgmine skeem.



E k v i v a l e n t a d s o r p t s i o o n i korral tõmbab antud elektrolüüdi paremini adsorbeeruv ioon vastandmärgilise, halvemini adsorbeeruva iooni endaga kaasa adsorbendi pinnale. Seejuures suureneb teist liiki ioonide adsorbeerumisvõime, kuna esimest liiki ioonide adsorbeerumisvõime väheneb (osa nendest ioonidest jääb halvemini adsorbeeruvate ioonide mõjul lahusesse). Näiteks $AlCl_3$ lahusest adsorbeeruva kloori hulk ületab NaCl lahusest adsorbeeruva kloori hulga. On ilmne, et ioon $Al^{\cdots}$ adsorbeerub ioonist $Na^{\cdot}$ paremini ja toob endaga lahusest kaasa suurema hulga ioone Cl'.

Tänu katioonide ja anioonide ekvivalentsele adsorbeerumisele adsorbeeruvad elektrolüütide molekulid sellistel juhtudel tervikuna. Seetõttu nimetatakse ekvivalentadsorptsiooni sageli ka molekulaarseks (või apolaarseks) adsorptsiooniks.

Ekvivalentadsorptsioon on iseloomulik nõrkadele elektrolüütidele.

V a h e t u s a d s o r p t s i o o n i korral kaasneb lahustunud elektrolüüdi iooni adsorbeerumisega samamärgilise iooni väljatõrjumine adsorbendist. Ioonivahetus toimub seega elektroekvivalentsetes hulkades, mille tõttu elektroneutraalsus jääb püsima nii adsorbendi pinnal kui ka elektrolüüdi lahuses.

Vahetusadsorptsiooni, mille puhul adsorbent saadab adsorbeeru-

vate neutraalse soola ioonide asemele lahusesse kas vesinik- või hüdroksiidioone, nimetatakse hüdrolüütiliseks adsorptsiooniks. Hüdrolüütiliseks adsorptsiooniks loetakse igasugust vahetusadsorptsiooni, mille puhul lahusesse siirduvad ioonid $H^{\cdot}$ või OH', sõltumatult sellest, kas need ioonid tekivad mingite protsesside tulemusel adsorbendi pinnal või kuuluvad adsorbendi molekulide koostisse (heteropolaarsed adsorbendid). Nii näiteks võtab kaoliin hüdrolüütilisest vahetusadsorptsioonist osa oma vesinikioonidega.

Olenevalt sellest, kas lahusesse siirduvad vesinik- või hüdroksiidioonid, muutub hüdrolüütilise adsorptsiooni korral vastavalt ka keskkonna reaktsioon kas *pH* vähenemise või suurenemise suunas.

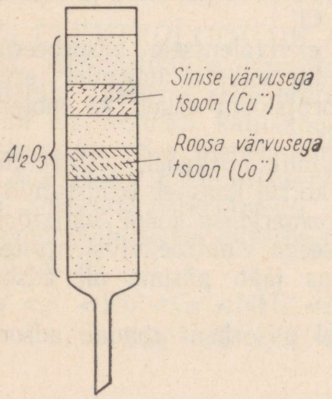
Hüdrolüütiline adsorptsioon avaldab suurt mõju taimede toitumisele juurte kaudu. Seda adsorptsiooniliiki kasutatakse laialdaselt tehnikas, eriti vee magestamisel.

Esineb palju juhtumeid, kus tugevas ülekaalus on ainult ühte liiki ioonide (katioonide või anioonide) adsorptsioon, kusjuures need ioonid ei asendu adsorbendi samamärgiliste ioonidega. Seda nimetatakse spetsiifiliseks adsorptsiooniks ehk valikadsorptsiooniks. Kui eelistatult adsorbeeruvad katioonid, siis annavad need adsorbendi pinnale positiivse laengu. Vedeliku piirkiht omandab seejuures «kompenseerimata» (oma «paarilistest» ilma jäänud) anioonide, nn. vastasioonide arvel negatiivse laengu. Anioonide valikadsorptsioonil omandab adsorbendi pind negatiivse, sellega piirnev vedeliku kiht aga positiivse laengu.

S. N. Aljošini hüpoteesi järgi adsorbeerub vesinikioon (prooton) erinevalt teistest katioonidest paljudel mineraalidel pöördumatult. See etendab tähtsat osa kivimite murenemise ja mullatekke protsessides.

Spetsiifilisel adsorptsioonil on eriti suur tähtsus kolloiddispersete süsteemide puhul (vt. järgmine peatükk).

§ 13. KROMATOGRAAFILISE ANALÜÜSI MEETOD. Adsorptsiooni nähtusel põhineb vene botaaniku M. S. Tsveti poolt 1903. aastal väljatöötatud kromatograafiline meetod keerukate segude analüüsimiseks.



Joon. 85. Ioonide $Cu^{\cdot\cdot}$ ja $Co^{\cdot\cdot}$ segu kromatogramm.

Selle meetodi olemust selgitab järgmine näide. Laseme läbi mingi adsorbendiga, näiteks alumiiniumoksiidiga täidetud klaaskolonni voolata koobalti ja vase soolade vesilahust. Näeme, et alumiiniumoksiidis tekib kaks erineva värvusega tsooni (joon. 85), kusjuures ülemine tsoon on sinise värvusega (hüdratiseerunud ioonide Cu^{++} värvus), alumine tsoon aga roosa värvusega (hüdratiseerunud ioonide Co^{++} värvus). Selline teineteisest eraldatud tsoonide ilmumine on tingitud nimetatud metallide ioonide erinevast adsorbeerumisvõimest.

M. S. Tsvet tõestas oma uurimismeetodi abil, et taimede roheline pigment klorofüll ei ole koostiselt homogeenne aine.

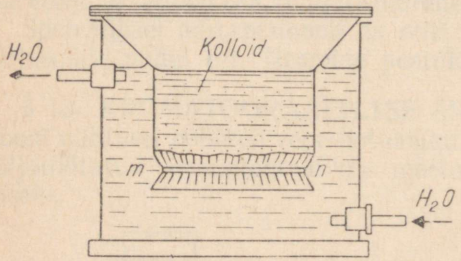
Kromatograafilise analüüsi meetod leiab tänapäeval üha laialdasemat kasutamist mitmesuguste keerukate segude koostise määramisel. Seda meetodit rakendatakse näiteks aminohapete segude uurimisel, veinide, mahlade, nastoikade ja õlle analüüsimisel, reaktiivide puhtuse kontrollimisel jne. Kromatograafilisel meetodil saab kergesti kindlaks teha, kas veini värvitoon on kunstlikult tekitatud või ehtne. Selle meetodi abil tehti ka kindlaks, et mitmesuguste veinimarkide lõhn ja maitse olenevad suurel määral virde käärimisel tekkivate kõrgemate alkoholide koostisest.

Kromatograafilisi meetodeid rakendatakse mitmesuguste ainete (näiteks süsivesinike) aurude segude lahutamisel. Viimasel ajal on need meetodid leidnud laialdast kasutamist kiirguskeemias radioaktiivsete isotoopide üliväikeste hulkade eraldamisel keerukatest segudest. Sel viisil uuritakse süsteeme, milles radioaktiivseid isotoope sisaldub $10^{-8}...10^{-11}$ grammi 1 grammi segu kohta (ultralahjendatud süsteemid).

14. PEATÜKK

KOLLOIDDISPERSSED SÜSTEEMID

§ 1. GRAHAMI KATSED. Inglise keemik Thomas Graham uuris möödunud sajandi kuuekümnendail aastail mitmesuguste ainete difundeerumist läbi poolläbilaskva membraani. Selleks kasutas ta seadist, mida nimetatakse dialüsaatoriks (joon. 86). Uuritava aine lahus valati sisemisse anumasse ja teatava aja möödumisel analüüsiti välisvedelikku. Graham avastas, et sellised ained nagu anorgaanilised soolad, glükoos, suhkur jt. tungivad suuremal või väiksemal määral läbi dialüsaatori membraani. Tahkes olekus esineb enamik nendest ainetest kristallilisel kujul. Sellepärast nimetas Graham kõik niisugused ained k r i s t a l l o i d i d e k s. Hiljem arvati kristalloidide hulka ka sellised ained nagu alkoholid, atsetoon ja teised, mille osakesed on samuti suutelised läbi dialüsaatori membraani tungima.



Joon. 86. Lihtsaim dialüsaator: *mn* — poolläbilaskev membraan.

Hoopis teisiti käitusid dialüsaatoris näiteks valkude ja nendega sarnaste ainete vesilahused. Nende ainete osakesed ei tunginud läbi membraani ka siis, kui katse kestust tunduvalt suurendati (välisvedelikust ei leitud ühelgi juhul nende ainete osakesi).

Et need ained tahkes olekus esinesid liimitaolisel kujul, siis nimetas Graham nad k o l l o i d i d e k s (kreeka k. *kolla* — liim, *eidos* — kuju). Siit tulenebki nimetus «kolloidkeemia».

Hiljem selgus, et paljud ained võivad esineda nii kolloididena kui ka mittekolloididena (kristalloididena). Vesilahuses tüüpilise kristalloidi naatriumkloriidi lahus benseenis näiteks on kolloidlahus. Samal ajal

moodustab seep veega kolloidlahuse, alkoholiga aga tõelise lahuse (viimasel juhul esineb seep kristalloidina). Vene teadlane P. P. Veimarn tõestas rohkearvuliste katsete varal, et ka kolloidosakesed ise on enamikul juhtudel kristallilise või sellele lähedase ehitusega. Sellele juhtis tähelepanu ka I. G. Borštšov (1869).

Grahami arvates iseloomustab kolloidlahuseid ainult lahustunud aine osakeste suurus. Kaasaegse kolloidkeemia seisukohast aga on küsimus palju keerukam ja selle lahendamiseks on vaja kõigepealt endale selgeks teha disperssete süsteemide mõiste olemus.

§ 2. DISPERSSED SÜSTEEMID. Dispersseks süsteemiks[1] nimetatakse vähemalt kahefaasilist heterogeenset süsteemi, milles üks faasidest on pihustunud ning ühtlaselt jaotunud teises. Pihustunud ained nimetatakse dispersseks faasiks ehk sisefaasiks. Ained, milles dispersne faas on jaotunud, nimetatakse dispersioonikeskkonnaks ehk välisfaasiks.

Näiteid disperssete süsteemide kohta:

a) tolmune õhk — dispersioonikeskkonnaks on õhk, dispersse faasi moodustavad väga väikesed tahke aine osakesed; veskites, jahuladudes ja leivatehastes võivad nendeks osakesteks olla üliväikesed tärkliseterakesed;

b) mootorite heitõlid — dispersioonikeskkonnaks on õli, dispersse faasi moodustavad peened metalliosakesed (metalldetailide kulumise produktid).

Tehakse vahet mitut liiki disperssete süsteemide vahel. Nimetame neist järgmisi.

1. Jämedisperssed süsteemid. Dispersse faasi osakeste mõõtmed on 10^{-3}... 10^{-5} cm piirides. Siia kuuluvad suspensioonid ja emulsioonid.

Suspensioonid[2] (heljumid) koosnevad vedelikust ja selles vedelikus praktiliselt lahustumatust tahkest ainest, mis on vedelikus enam-vähem ühtlaselt jaotunud üksikute osakestena (terakestena). Näiteid: tärklise suspensioon vees, sogane vesi.

Emulsioonid[3] koosnevad kahest vedelikust, millest üks on teises dispergeerunud väikeste tilgakestena. Näiteid: piim (loomse rasva tilgakesed vees), kastoorõli emulsioon vees.

Jämedispersseid süsteeme käsitleme 20. peatükis.

2. Kolloiddisperssed süsteemid (kolloidsüsteemid). Dispersse faasi osakeste mõõtmed on 10^{-5}... 10^{-7} cm (1...100 nm). Selliste mõõtmetega osakesed ei sadestu disperssest süsteemist välja isegi pika ajavahemiku jooksul. Nad läbivad filterpaberi poore ega ole nähtavad tavalises mikroskoobis.

Kolloiddisperssete süsteemide klassifikatsioon on antud käesoleva peatüki lõpus.

[1] Ladina k. *dispersus* — hajunud, laialipuistatud.
[2] Ladina k. *suspensus* — külgeriputatud.
[3] Ladina k. *emulsus* — väljalüpstud.

Dispersete süsteemide hulka kuuluvad laiemas mõttes ka tõelised lahused. Näiteks suhkur laguneb vees lahustudes üksikuteks molekulideks. Nii tekib *molekulaardispersne süsteem*. Kõik mitteelektrolüütide tõelised vesilahused on molekulaardisperssed süsteemid. Tugevate elektrolüütide — HCl, NaCl, KNO_3 jt. lahjendatud vesilahused kujutavad endast *ioondispersseid süsteeme*. Nõrkade elektrolüütide — CH_3COOH, HCN jt. lahused asuvad molekulaar- ja ioondisperssete süsteemide vahepeal.

Lahustunud (pihustunud) aine osakeseks on molekulaar- ja ioondisperssetes süsteemides üksik molekul või ioon; need süsteemid kuuluvad *tõeliste lahuste* kategooriasse. Kolloidlahustes moodustab dispersse faasi osake terve *agregaadi*, mis koosneb sadadest ja isegi tuhandetest aatomitest või molekulidest. Väga sageli on selliseks agregaadiks antud vedelikus tõeliselt lahustumatu aine kristalli killuke.

Seetõttu nimetatakse vedela dispersioonikeskkonnaga kolloidsüsteeme mõnikord *pseudolahusteks*. Tuleb märkida, et ka tõelistes lahustes võivad esineda molekulaarsed kompleksid. Viimased moodustuvad kas assotsiatsiooni tulemusel või fluktuatsioonimehhanismi arvel. Need kompleksid koosnevad aga väga väikesest hulgast molekulidest (2...5). Oma mõõtmetelt ja püsivuselt erinevad nad olulisel määral kolloidsüsteemide dispersse faasi osakestest.

Eespool toodust selgub, et dispersse faasi osakeste mõõtmete poolest asuvad kolloiddisperssed süsteemid jämedisperssete süsteemide ja tõeliste lahuste vahepeal.

Suspensioonide ja emulsioonide heterogeensust on kerge avastada tavalise mikroskoobi abil. Kolloidlahuste puhul pole seda võimalik teha, sest dispersse faasi osakestel on siin ultramikroskoopilised mõõtmed (ladina k. *ultra* — üli-) ja nende olemasolu on võimalik kindlaks teha ainult spetsiaalse optilise aparaadi — ultramikroskoobi abil, mille ehitust kirjeldame lähemalt 15. peatükis. Ultramikroskoop võimaldab avastada ka kõige väiksemat kolloidosakest ja täiesti kindlalt öelda, kas on tegemist kolloidsüsteemi või tõelise lahusega.

Kolloidlahuse dispersse faasi üksikosakest nimetatakse *mitselliks* (ladina k. *micellum* — tükike), vedelat dispersioonikeskkonda aga *intermitsellaarseks vedelikuks* (ladina k. *inter* — vahel).

Mitsellide ultramikroskoopiliste mõõtmete tõttu on dispersse faasi ja dispersioonikeskkonna vaheline summaarne eralduspind kolloidsüsteemides tohutu suur. Kui võtame näiteks 1 cm^3 kriiti ja peenestame selle kolloidosakeste mõõtmeteni, siis saame 10^{21} üksikut osakest, mille summaarne pindala on umbes 6000 m^2.

Kolloidosakese minimaalne läbimõõt on kümne ongströmi suurusjärgus. See on süsteemi heterogeensuse piiriks. Pihustunud aine osakeste mõõtmete edasisel vähenemisel molekulide mõõtmete tasemeni kaob faaside eralduspind ja süsteem muutub homogeenseks (ühefaasiliseks): kolloidne pseudolahus läheb üle tõeliseks lahuseks, s. o. mole-

kulaar- või ioondispersseks süsteemiks. Kolloidsüsteemid on seega piiriliselt kõrgdisperssed süsteemid, millele on iseloomulik maksimaalne faaside eralduspind.

Ultramikroheterogeensusest ja sellest tingitud tohutu suurest summaarsest faaside eralduspinnast olenevad kolloiddisperssete süsteemide põhilised omadused.

§ 3. KOLLOIDDISPERSSETE SÜSTEEMIDE OMADUSED.

Vaatleme kolloidlahuste tähtsamaid omadusi.

1. Faasidevahelise piirpinna energia. Kolloidosakeste summaarne pinnaenergia on küllaltki suur. See selgub järgmisest näitest.

Kujutleme kerakujulist elavhõbeda «tilka», mille raadius on 1 cm. Vastavalt valemile $S=4\pi r^2$ on sellise kera pindala 12,56 cm^2. Elavhõbeda pindpinevus vaakuumis (piirpinnal «elavhõbe — elavhõbeda aur») $\sigma=480$ erg/cm^2 $=1{,}15\cdot10^{-5}$ cal/cm^2. Vaadeldava elavhõbeda «tilga» pinna vaba energia

$$W=480\cdot12{,}56\approx6000 \text{ ergi}$$

ehk

$$W=1{,}15\cdot10^{-5}\cdot12{,}56\approx1{,}4\cdot10^{-4} \text{ cal.}$$

See on väga väike suurus. Kui nüüd peenestame antud hulga elavhõbedat kolloidosakesteks, mille keskmine raadius on näiteks 10^{-7} cm, siis saame 10^{21} tilgakest summaarse pindalaga $12{,}56\cdot10^7$ cm^2. Selle pinna vaba energia

$$W_1=480\cdot12{,}56\cdot10^7\approx6\cdot10^{10} \text{ ergi}=6 \text{ kJ}$$

ehk

$$W_1=1{,}15\cdot10^{-5}\cdot12{,}56\cdot10^7\approx1400 \text{ cal}=1{,}4 \text{ kcal.}$$

Nagu näeme, on siin tegemist juba küllaltki olulise suurusega.

Toodud näites kasutasime elavhõbeda pindpinevust vaakuumis (piirpinnal «elavhõbe — elavhõbeda aur»). Kolloidsüsteemides aga, nagu eespool märgitud, on alati olemas vähemalt kaks teineteisega kokkupuutuvat faasi. Seetõttu on siin tegemist faasidevahelise piirpinna vaba energiaga. Viimane on pinnaenergiast väiksem, kuid võib kolloidlahuste korral siiski ulatuda küllalt suurte väärtusteni. Seda ei esine jämedisperssetes süsteemides (faaside eralduspind on väike) ega ka tõelistes lahustes (faasidevaheline pind puudub üldse). Siit tuleneb kolloidlahuste põhimõtteline ebapüsivus.

2. Kolloidlahuste ebapüsivus. Me teame, et mitmest kehast koosnev süsteem viibib püsiva tasakaalu olekus sel juhul, kui süsteemi vaba energia väärtus on antud tingimustes minimaalne (vaba energia miinimumi printsiip). Et kolloidsüsteemidele on iseloomulik suur faaside eralduspind ja seetõttu suur vaba energia, siis on need süsteemid ebapüsivad. Kolloidlahuste eneste loomuses peitub püüd faaside summaarset eralduspinda vähendada. See tuleneb termodünaamika teisest seadusest.

Oletame, et faaside *1* ja *2* piirpinna vaba energia on σ_{12} erg/cm^2 (lugeda: sigma üks-kaks). Olgu esimeseks faasiks dispersne faas, teiseks aga dispersioonikeskkond (vedelik või gaas). Sel juhul

$$W_{12}=\sigma_{12}S_{12},$$

kus W_{12} — summaarne vaba energia piirpinnal «kolloiddispersne faas — dispersioonikeskkond» ergides;
S_{12} — faaside summaarne eralduspind cm^2.

Vastavalt vaba energia miinimumi printsiibile püüab W_{12} väärtus saavutada miinimumi. Avaldis $W_{12}=\sigma_{12}S_{12}$ näitab, et suurus W_{12} läheneb miinimumile siis, kui väheneb kas faaside eralduspind S_{12} või vaba energia σ_{12} piirpinnal «kolloidosake — dispersioonikeskkond». Kolloidsüsteemide puhul on mõlemad võimalused olemas.

S_{12} väärtuse vähenemise tagab väikeste kolloidosakeste ühinemine suuremateks. Osakeste arv muutub seejuures väiksemaks ja nende summaarne pind väheneb. Kolloidlahustes tekib selline protsess kergesti; seda nimetatakse koagulatsiooniks. Koagulatsiooni protsessi olemust ja kulgemise tingimusi käsitleme hiljem.

Faasidevahelise piirpinna vaba energiat σ_{12} vähendab intermitsellaarses vedelikus tõeliselt lahustunud ainete adsorbeerumine kolloidosakestel.

3. Kolloidlahuste stabiliseerumine (püsivuse suurenemine). Kolloidsüsteemides peitub ka eelmisele vastupidine tendents, mille suunaks on süsteemi püsivuse (stabiilsuse) suurendamine. Nimelt on kolloiddisperssel faasil tema suure summaarse pinna tõttu suur adsorbeerimisvõime. Kolloidosakesed adsorbeerivad mitmesuguseid intermitsellaarses vedelikus tõeliselt lahustunud aineid. Selle tulemusel väheneb faasidevahelise piirpinna vaba energia σ_{12} ja kolloidlahuse püsivus suureneb.

Aineid, mille adsorbeerumine kolloiddisperssel faasil suurendab kolloidsüsteemi püsivust, nimetatakse stabilisaatoriteks (ladina k. *stabilis* — püsiv).

Anorgaaniliste kolloidide puhul on stabilisaatoriteks tavaliselt elektrolüüdid (ioonstabilisaatorid). Orgaaniliste kolloidide puhul võivad ioonide kõrval avaldada stabiliseerivat mõju ka polaarsed molekulid (elektroneutraalsed stabilisaatorid). Igasugune stabilisaator peab intermitsellaarses vedelikus tõeliselt lahustuma ja adsorbeeruma kolloiddisperssel faasil. Stabilisaatorite olemasolu räägib mitselli ehituse keerukusest.

Tüüpiliste kolloidlahuste tekkimise vältimatuks tingimuseks on see, et antud ained ei tohi moodustada antud dispersioonikeskkonnaga tõelisi lahuseid (molekulaar- või ioondispersseid süsteeme). Nii on võimalik valmistada näiteks kulla, hõbeda, väävli, AgCl, $BaSO_4$, As_2S_3, $Fe(OH)_3$ ja teiste vees lahustumatute ainete kolloidlahuseid. Niisugused lahused ei teki aga komponentide lihtsal segamisel (nagu näiteks suhkru vesilahus). Kolloidlahuste valmistamiseks tuleb kasutada spetsiaalseid meetodeid.

Sadestumine, sademete lahustumine ja teised sellised protsessid kulgevad tõelistes lahustes teatavate kindlate kvantitatiivsete (stöhhiomeetriliste) seaduspärasuste järgi. Kolloidlahuste puhul on olukord teistsugune. Siin pole võimalik kindlaks teha reageerivate ainete stöh-

hiomeetrilisi vahekordi. Mõnikord näiteks kutsub väga väike elektrolüüdi kogus esile kolloiddispersse aine suurte hulkade eraldumise kolloidlahusest räitsakase sademena. Samuti on võimalik vastupidine nähtus: väike elektrolüüdi hulk võib kolloidlahusesse viia sellise hulga tahket faasi, mis ületab sadu kordi vastava arvutusliku ainehulga.

Kolloidlahused erinevad tõelistest lahustest ka terve rea kineetiliste, optiliste, elektriliste ja muude omaduste poolest.

On olemas mitmeid omadusi, mis maksimaalselt avalduvad just osakeste kolloidsete mõõtmete puhul. Loksutades näiteks mingi vees lahustumatu aine pulbrit veega, saame häguse vedeliku. Kui seejuures aine peenestusastet üha suurendame, siis näeme, et süsteemi hägusus algul suureneb, saavutab osakeste kolloidsete mõõtmete korral maksimumi ja hakkab seejärel uuesti vähenema. Analoogiline nähtus esineb ka süsteemi värvuse puhul. Suspensioon, mis sisaldab kulla osakesi diameetriga umbes 1000 nm, on peaaegu värvuseta. Osakeste mõõtmete vähenemisel tekib kolloidlahus, mille värvus muutub siniseks, seejärel violetseks ja lõpuks, kui osakeste diameeter on alla 30 nm, erepunaseks (rubiinpunaseks). Kulla osakeste edasisel peenendamisel jõuame lõpuks välja tõelise lahuseni, mis on jälle peaaegu värvuseta (sellises lahuses esineb kuld mingi lahustuva soolana). Kolloidsuse piirkonda iseloomustab seega värvuse maksimaalne intensiivsus. Hõbeda kolloidlahusel näiteks on selgesti märgatav pruun värvus isegi väga suure lahjenduse korral (1 : 5 000 000).

Aine kolloidne olek on looduses väga sageli esinev nähtus. Loomorganismide tähtsaimad koostisosad (valkained, veri, lümf jt.), samuti taimede koostisse kuuluvad ained (valgud, süsivesikud, pektiinained) esinevad peamiselt kolloidsel kujul. Kolloidid avaldavad suurt mõju mulla viljakusele.

Kolloidsüsteemid etendavad ülitähtsat osa ka paljudes rahvamajandusharudes (kautšuki tootmine, fotomaterjalide tööstus, naha- ja liimitööstus, toiduainete tööstus jne.).

Õpetus kolloididest (kolloidkeemia) ja disperssetest süsteemidest moodustab tänapäeval iseseisva keemiaharu.

§ 4. KOLLOIDLAHUSTE VALMISTAMINE. Kolloidlahuseid saab valmistada kahel põhimõtteliselt erineval viisil: d i s p e r g e e r i m i s- ja k o n d e n s e e r i m i s m e e t o d i t e abil.

Dispergeerimismeetodid põhinevad lähteaine peenendamisel kolloidosakeste mõõtmeteni. Selleks kasutatakse mitmesuguseid seadiseid, näiteks kolloidveskeid.

Kondenseerimismeetodite puhul saavutatakse vajalik dispersiooniaste väiksemate, nn. primaarsete osakeste ühendamisel suurematek agregaatideks. Kui näiteks vees tekitatakse hõbedast, kullast või mõnest muust metallist elektroodide vahel elektrikaar, siis aurustub metall kõrge temperatuuri mõjul, vees jahtudes aga kondenseerub aur kolloidosakesteks. Sellisel viisil saadakse paljude metallide (Ag, Au, Pt, Fe jt.) hüdrosoole.

Kolloidsüsteemide valmistamise keemilised meetodid kuuluvad kondenseerimismeetodite hulka.

Z. J. Berestneva ja V. A. Kargin tõestasid, et kondenseerimismeetodite puhul toimub kolloidosakeste moodustumine kahes faasis: algul tekib amorfne moodustis, mis seejärel järk-järgult omandab korrapärase kristallilise sisestruktuuri.

Tuntakse paljusid keemilisi reaktsioone, mille produktid eralduvad kolloidosakestena (sellised ained ei moodusta antud lahustiga tõelisi lahuseid). Niisugune nähtus esineb sageli analüütilises keemias (AgCl, $BaSO_4$ ja teiste ainete tekkimisel).

Toome mõningaid näiteid keemiliste reaktsioonide kohta, mille puhul tekivad kolloidsüsteemid (kolloidse dispersiooniastmega ainete valemid on raamistatud):

1. $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + \boxed{S} + H_2O + SO_2$;
2. $2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2\boxed{S}$;
3. $AgNO_3 + HCl = \boxed{AgCl} + HNO_3$;
4. $2H_3AsO_3 + 3H_2S = \boxed{As_2S_3} + 6H_2O$;
5. $FeCl_3 + 3H_2O = \boxed{Fe(OH)_3} + 3HCl$.

Viimati toodud reaktsioon kuulub hüdrolüütiliste reaktsioonide hulka; kõige täielikumalt kulgeb ta soojendamisel.

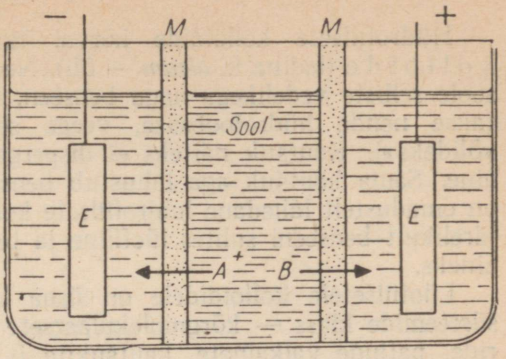
§ 5. KOLLOIDLAHUSTE PUHASTAMINE. Mitmesugusel viisil saadavad kolloidlahused (soolid) sisaldavad alati suuremal või väiksemal hulgal kõrvalisi elektrolüüte, mis oma juuresolekuga takistavad kolloidlahuste omaduste uurimist.

Soolide puhastamine põhineb poolläbilaskvate membraanide kasutamisel. Viimased lasevad vabalt läbi väikese molekulmassiga ainete ioone ja molekule, kuid ei lase läbi palju suuremate mõõtmetega kolloidosakesi. Soolide puhastamist lisanditest nimetatakse *dialüüsiks*. Joonisel 86 on kujutatud kõige lihtsama ehitusega dialüsaator. Poolläbilaskva membraani võib valmistada härjapõiest, kolloodiumist (kolloodiumi saadakse nitrotselluloosi lahustamisel alkoholi ja eetri segus) või teistest materjalidest.

Kolloidlahus valatakse dialüsaatori sisemisse anumasse, mille põhjaks on poolläbilaskev membraan. Välises anumas tsirkuleerib destilleeritud vesi. Elektrolüütide ioonid difundeeruvad läbi membraani ja vesi kannab nad ära. Dialüüs lõpetatakse siis, kui vastav proov näitab, et välisvedelik ei sisalda enam elektrolüüti.

Kirjeldatud juhul kulgeb dialüüs võrdlemisi aeglaselt. Protsessi kiirendamiseks kasutatakse sageli *elektrodialüüsi* meetodit. Vastava seadise skeem on toodud joonisel 87.

Elektroodide E potentsiaalide vahe mõjul difundeeruvad elektrolüüdi ioonid A^+ ja B^- läbi membraanide M tunduvalt kiiremini kui



Joon. 87. Elektrodialüsaatori skeem:
E — elektroodid; A+, B+ — «saastavad» ioonid; *M* — poorsed membraanid.

tavalise dialüüsi korral. Elektrodialüüs kestab ainult mõni tund, tavaline dialüüs aga vältab mitu ööpäeva.

Elektrodialüüsi meetodit rakendatakse laialdaselt tööstuses ja laboratoorses praktikas. Sel viisil puhastatakse toiduželatiini, liimi, parkaineid jt. Elektrodialüüsi kasutatakse ka vee efektiivseks magestamiseks.

§ 6. KOLLOIDDISPERSSETE SÜSTEEMIDE LIIGID. Tuntakse mitut liiki kolloidsüsteeme. Kui dispersioonikeskkonnaks on vedelik, siis tehakse vahet s o o l i d e ehk k o l l o i d l a h u s t e (ladina k. *solutio* — lahus) ja g e e l i d e ehk t a r r e t e (ladina k. *gelatus* — külmunud, tardunud) vahel. Viimastel on mõningaid tahkete ainete omadusi. Olenevalt dispersioonikeskkonnast eristatakse hüdrosoole ja hüdrogeele, alkosoole ja alkogeele, glütserosoole, bensosoole jne.

Kolloiddispersse faasi ja dispersioonikeskkonna vastastikuse toime järgi jaotatakse kolloide lüofoobseteks ja lüofiilseteks. Selline klassifikatsioon on aga küllaltki tinglik.

Tüüpilisi l ü o f o o b s e i d k o l l o i d e (kreeka k. *lüo* — lahustan, *fobos* — pelgus, kartus; lüofoobne — «lahustit kartev») iseloomustab nõrk vastastikune toime neid ümbritseva dispersioonikeskkonnaga: nad seovad lahustit ainult vähesel määral (üksnes adsorptsioonilise vastastikuse toime, nn. l ü o s o r p t s i o o n i arvel). Kui dispersioonikeskkonnaks on vesi, siis nimetatakse selliseid kolloide h ü d r o f o o b s e t e k s. Hüdrofoobsete kolloidide hulka kuuluvad paljud metallid kolloiddispersses olekus (Au, Ag, Fe, Cu, Pt jt.), samuti S, As_2S_3, AgCl, $BaSO_4$ ja mitmed teised vees lahustumatud ained.

L ü o f i i l s e i d k o l l o i d e (kreeka k. *fileo* — armastan; lüofiilne — «lahustit armastav») iseloomustab intensiivne vastastikune toime lahustiga: nad seovad lahustit tunduval määral, kusjuures see sidumine ei toimu ainuüksi lüosorptsiooni arvel, vaid ka teistel, vastavate kolloidsüsteemide sisestruktuuri iseärasustest põhjustatud viisidel. Kui dispersioonikeskkonnaks on vesi, siis nimetatakse selliseid kolloide h ü d r o f i i l s e t e k s. Hüdrofiilsed kolloidid on seep, mõned valkained jt.

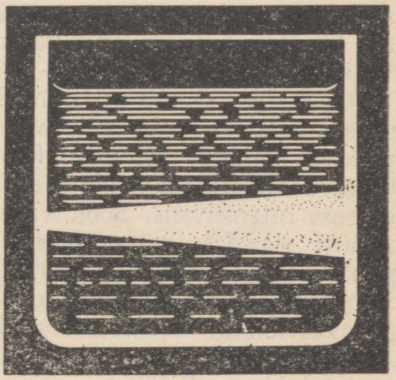
Hüdrofiilsete kolloidide kõrval tuntakse ka oleofiilseid kolloide (ladina k. *oleum* — õli). Need on ained, mis moodustavad soole selliste vedelikega nagu benseen, tolueen jt. (viimaseid nimetatakse nende hüdrofoobsuse, veega segunematuse tõttu tinglikult «õlideks»). Kautšuk näiteks ei dispergeeru vees, ta on hüdrofoobne aine. Sama kautšuk aga lahustub benseenis, kusjuures tekkiv lahus on omadustelt lähedane hüdrofiilsete kolloidide soolidele. Kautšuk on järelikult benseeni suhtes lüofiilne ja teda võib nimetada oleofiilseks aineks.

Lüofiilsetele kolloididele on üsna lähedane iseseisev disperssete süsteemide klass — kõrgmolekulaarsete ainete (sünteetiliste polümeeride, paljude valkainete, kautšukite jt.) tõelised lahused vastavates lahustites.

15. PEATÜKK

KOLLOIDSÜSTEEMIDE OPTILISED JA KINEETILISED OMADUSED

§ 1. TYNDALLI EFEKT. Läbivas valguses paistavad kolloidlahused täiesti ühtlastena ja läbipaistvatena ega erine näiliselt mitte millegi poolest kristalloidide lahustest. Olukord muutub, kui kolloidlahuseid vaadelda näiteks nii, et vaatekiir on risti valguskiirte sihiga. Sel juhul võib täheldada suurt erinevust kolloidlahuste ja tõeliste lahuste vahel: soolid pole siis enam läbipaistvad, vaid näivad suuremal või väiksemal määral hägustena. Nähtus muutub eriti märgatavaks, kui pimedas ruumis läbi kolloidlahuse juhtida valguskiirte kimp. Sel juhul on kiirte tee lahuses täiesti selgesti nähtav. Koonduv või hajuv kiirtekimp näiteks moodustab vaateväljas heleda koonuse (joon. 88).



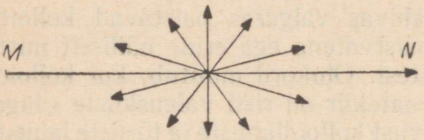
Joon. 88. Tyndalli efekt.

Esimesena kirjeldas kõnesolevat nähtust Faraday, kes kasutas seda kulla soolide heterogeensuse kindlakstegemiseks. Põhjalikumalt uuris seda Tyndall, mille tõttu nähtus kannab T y n d a l l i e f e k t i nimetust.

Tyndalli efekt on analoogiline (kuid pole samane) kõigile hästi tuntud nähtusega, mis seisab selles, et tuppa tunginud päikesekiirte

teel muutuvad hästi nähtavaks toas hõljuvad tolmuübemekesed. Samasugust nähtust võime tähele panna kinosaalis, samuti uduses õhus autolaternate või prožektorite valguses jne.

Tyndalli efekt oleneb kolloidosakeste mõõtmetest ja valguskiirte lainepikkusest. Valguskiirte lainepikkusest suuremad osakesed peegeldavad valgust. Seda teevad näiteks eespool mainitud tolmuübemed päikesekiirte teele sattudes. Valgust peegeldavad ka suspensioonide osakesed, mistõttu suspensioonid tõelist Tyndalli efekti ei anna. Mida väiksemad on osakesed, seda keerukamalt peegeldavad nad valgust ja seda suuremat mõju avaldab valguse difraktsioon, s. o. kiirte kõrvalekaldumine nende sirgjooneliselt liikumisteelt. Osakesed, mille mõõtmed on väiksemad pealelangeva valguse poolest lainepikkusest, ei peegelda enam valgust, vaid hajutavad seda kõikvõimalikes suundades (joon. 89).



Joon. 89. Valguse hajutamine osakese poolt, mille läbimõõt on väiksem valguse poolest lainepikkusest (skemaatiline joonis): *MN* — pealelangeva valguse suund.

Valguse hajutamist väga väikeste aineosakeste poolt nimetatakse opalestsentsiks. See nähtus ongi Tyndalli efekti põhjustajaks. Kolloidosakeste mõõtmed on tunduvalt väiksemad valguse lainepikkusest: nende diameeter on 1...100 nm, nähtava spektriosa lainepikkus aga 380...760 nm. Seetõttu hakkab iga kolloidosake valguse lainevälja sattudes valgust hajutama, muutudes ise just nagu valgusallikaks. See hajutatud valgus ongi nähtav Tyndalli koonuses, kui seda kõrvalt vaadelda.

Opalestsentsi nähtust uuris Rayleigh. Ta leidis, et hajutatud valguse intensiivsus on pöördvõrdeline soolile langeva valguse lainepikkuse neljanda astmega (Rayleigh' seadus). Siit näeme, et pealelangeva valguse lainepikkuse vähenemisel kasvab kiiresti hajutatud valguse intensiivsus. Sooli valgustamisel tavalise valgusega, mis tea-tavasti sisaldab mitmesuguse lainepikkusega valguskiiri[1], hajuvad punased ja kollased kiired järelikult sinistest ja violetsetest nõrgemini. Seetõttu näivadki kolloidlahused Tyndalli koonuses sinakasvioletsetena (sinakasvioletne opalestsents on teiste värvuste suhtes ülekaalus). Analoogiliselt on seletatav kooritud piima sinakas värvus, samuti pimedat kinosaali läbiva valgusekoonuse värvus, udust õhku valgustavate autolaternate ja prožektorite valgusvihkude värvus jne. Viimati toodud näidetes on sinakas värvus tingitud õhus leiduvate tolmuosakeste, veepiisakeste ja teiste aineosakeste valgust hajutavast toimest.

[1] Nähtava spektriosa lainepikkused on järgmised (nm): punane 760...620, oranž 620...590, kollane 590...560, roheline 560...510, helesinine 510...480, sinine 480...450, violetne 450...380. Seega, nagu juba märkisime, asuvad nähtava spektriosa lainepikkused 380...760 nm piirides.

Opalestsentsi nähtusega seletas Rayleigh taeva sinist värvust ja Raman merevee värvust.

Omal ajal oletati, et taeva sinine värvus on tingitud õhus leiduvate tolmuosakeste, veepiisakeste ja teiste kõrgdisperssete aineosakeste valgust hajutavast toimest. Tänapäeval on kindlaks tehtud, et valgust hajutab ka täiesti puhas õhk. Selle põhjuseks on asjaolu, et molekulide kaootilise soojusliikumise tagajärjel võivad õhus lühikeseks ajaks tekkida väga väikesed piirkonnad, mis erinevad teistest tiheduselt.

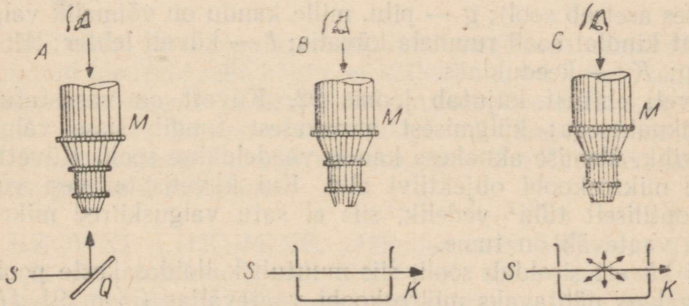
Tiheduse fluktuatsioonide tõttu tekib atmosfääri üksikute piirkondade vahel murdumisnäitajate erinevus. Atmosfääri tunginud päikesekiired hajuvad seetõttu nii, nagu läbiksid nad heterogeenset süsteemi. Vaadeldes paksu õhumassiivi, näeme me neid kiiri, mis hajuvad teistest rohkem, s. o. violetseid ja siniseid kiiri. Sellest ongi tingitud taevavõlvi sinine värvus.

Kontsentratsiooni fluktuatsioonidega on tõenäoliselt võimalik seletada paljude kristalloidide tõeliste lahuste puhul täheldatavaid valguse hajutamise juhtumeid.

Rayleigh' seaduse rakendusala piirdub soolidega, milles dispersse faasi osakeste mõõtmed ulatuvad sajast nanomeetrist mõne nanomeetrini. Väiksemate osakeste puhul opalestsents nõrgeneb kiiresti, muutudes tõeliste lahuste korral praktiliselt märkamatuks.

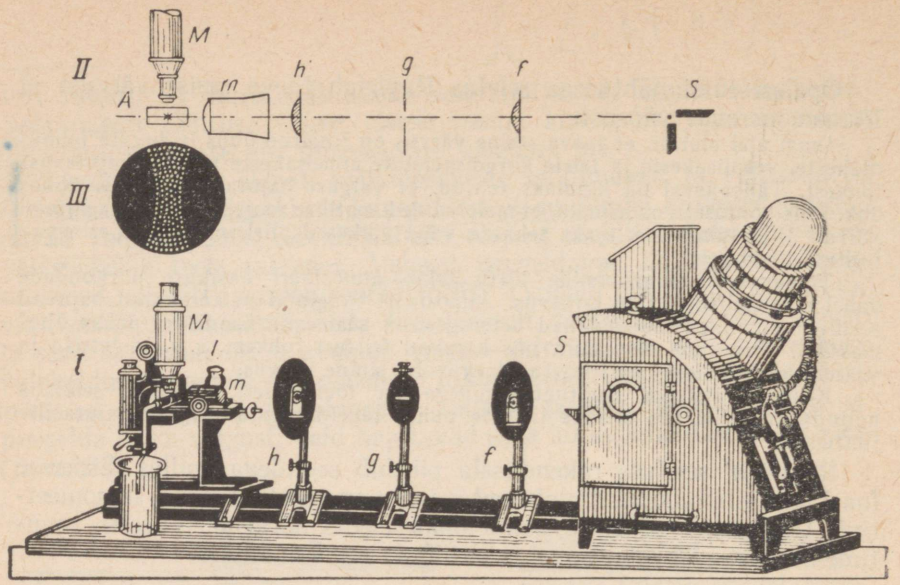
§ 2. ULTRAMIKROSKOOP. Kolloidosakesi pole võimalik näha isegi kõige tugevama suurendusvõimega tavalise mikroskoobi abil. Selle põhjuseks on asjaolu, et esemeid vaadeldakse läbivas valguses (ese asetseb valgusallika ja vaatleja silma vahel). Kiirte käiku tavalises mikroskoobis kujutab skemaatiliselt joonis 90, *A*. Kui osakesed on väga väikesed, siis ei suuda nad pealelangevaid valguskiiri kinni pidada: esineb difraktsiooni nähtus — valguskiirte paindumine osakeste taha. Seetõttu pole osakesed, mille mõõtmed on väiksemad pealelangeva valguse poolest lainepikkusest ($2r < {}^1/_2\lambda$), tavalises mikroskoobis nähtavad.

Nimetatud puuduse kõrvaldamiseks on konstrueeritud vastavad aparaadid, mida nimetatakse u l t r a m i k r o s k o o p i d e k s. Ultramikroskoop võimaldab kindlaks teha kolloidosakeste sisaldumist soolis.



Joon. 90. Kiirte käik tavalises mikroskoobis ja ultramikroskoobis:

A — tavalises mikroskoobis; *B* — ultramikroskoobis kolloidosakeste puudumise korral; *C* — valgust hajutava osakese olemasolu korral; *M* — mikroskoop; *S* — pealelangeva valguse suund; *Q* — peegel; *K* — küvett.



Joon. 91. Ultramikroskoop:
I — üldvaade; *II* — skeem; *III* — sooli pilt ultramikroskoobis.

Et pealelangeva valguse kiired on siin perpendikulaarsed mikroskoobi telgjoonega, siis ei satu valgus mikroskoobi vaatevälja ja viimane jääb tumedaks (joon. 90, *B*). Teistsugust pilti näeme, kui horisontaalsuunas liikuvad valguskiired kohtavad oma teel kolloidosakesi: need hajutavad valgust igas suunas ja muutuvad ise valgusallikaiks (joon. 90, *C*). Sel juhul ilmuvad mikroskoobi vaatevälja tumedale foonile heledad täpid, millest igaüks vastab üksikule kolloidosakesele.

Joonisel 91 on toodud ultramikroskoobi üldvaade ja skeem. Optilisele alusele pikkusega 1 m on paigutatud *S* — kaarlamp (valgusallikas); *f* ja *h* — läätsed; *m* — liikuv okulaar, mis koondab valgust küvetile *A* (viimases asetseb sool); *g* — pilu, mille kaudu on võimalik valgustada teatavat kindlat sooli ruumala küvetis; *l* — küveti lehter; *M* — mikroskoop; *K* — keeduklaas.

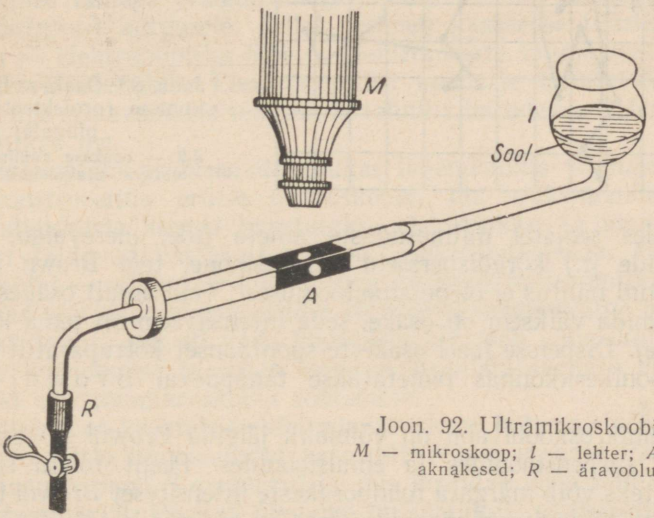
Küveti ehitust kujutab joonis 92. Küvett on varustatud kahe kvartsaknakesega: külgmisest aknakesest tungib sisse valgusallika valgusvihk, ülemise aknakese kaudu vaadeldakse sooli. Küvett paigutatakse mikroskoobi objektiivi alla. Kui küvetis on vesi või üldse mingi optiliselt tühi[1] vedelik, siis ei satu valguskiired mikroskoopi ja selle vaateväli on tume.

Kui küvett sisaldab sooli, siis muutub kolloidosakeste poolt hajutatav valgus nähtavaks mikroskoobi vaateväljas (joon. 91, *III*).

[1] Optiliselt tühjadeks nimetatakse vedelikke, millel puudub märgatav opalestsents. Optiliselt täiesti tühja vedelikku on äärmiselt raske saada. Selle põhjuseks on asjaolu, et küllalt puhaste vedelike valmistamine on keerukas ülesanne, vähimadki lisandid põhjustavad aga opalestsentsi.

Tuleb arvestada, et ultramikroskoobis näeme ainult kolloidosakese poolt hajutatavat valgust, mitte aga osakest ennast. Seetõttu ei saa valguskujutiste värvus, kuju ja suurus anda vahetut ettekujutust osakeste eneste värvusest, kujust ja mõõtmetest.[1] Ultramikroskoop võimaldab ainult jälgida kolloidosakesi ja määrata nende arvu. Nimetatud kitsendusele vaatamata on ultramikroskoop väga tähtsaks tehniliseks vahendiks kolloidsüsteemide uurimisel.

Mida väiksem on osake, seda nõrgemini hajutab ta valgust (vastavalt Rayleigh' seadusele) ja seda raskem on ultramikroskoobi abil kindlaks teha tema olemasolu. Tänu tugevale valgustusele ja mõnedele konstruktiivsetele täiustustele on kaasaegsete ultramikroskoopide abil õnnestunud soolides kindlaks teha osakesi diameetriga kuni 2 nm. See on kaugel väljaspool parimate tavaliste mikroskoopide võimete piiri.



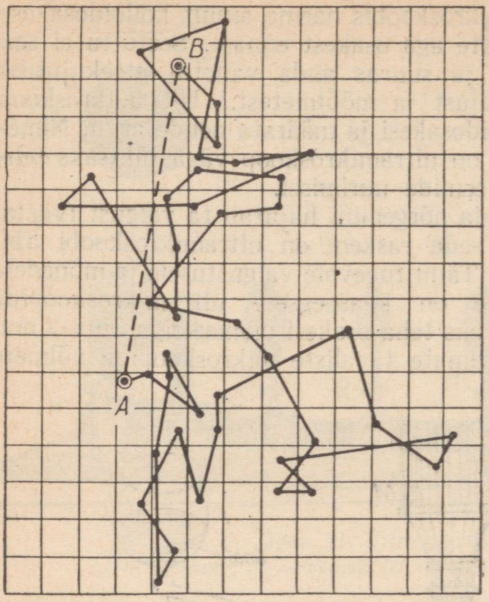
Joon. 92. Ultramikroskoobi küvett:
M — mikroskoop; *l* — lehter; *A* — kvartsaknakesed; *R* — äravoolutoru.

Tyndalli efekt ja ultramikroskoopilised vaatlused annavad meile vaieldamatuid tõendeid selle kohta, et kolloidlahused kujutavad endast heterogeenseid süsteeme ja sisaldavad suuremaid osakesi kui tõelised lahused. Arvestades dispersse faasi osakeste mõõtmeid, võime kolloidlahuseid iseloomustada kui mikroheterogeenseid või täpsemalt ultramikroheterogeenseid süsteeme.

§ 3. BROWNI LIIKUMINE. Jälgides vees hõljuvat õietolmu mikroskoobi abil, märkas Brown (1828), et tolmuosakesed viibivad lakkamatus korrapäratus liikumises, mille suund kogu aeg muutub (joon. 93).[2]

[1] Iga helendava punkti lineaarsed mõõtmed ületavad palju kordi osakese enese mõõtmeid.

[2] Joonisel on osakese tegelik ruumiline liikumine teatavate võrdsete ajavahemike järel projekteeritud tasapinnale.



Joon. 93. Osakese Browni liikumine (projekteeritult tasapinnale):
AB — osakese summaarne nihe teatava ajavahemiku vältel.

Uurides seejärel mitmesuguste ainete (söe, merevaigu, paljude mineraalide jt.) kõrgdispersseid suspensioone, tegi Brown kindlaks, et mainitud nähtus ei olene aine loomusest, vaid ainult osakeste mõõtmetest (mida väiksem on osake, seda intensiivsem on tema kaootiline liikumine). Dispersse faasi osakeste spontaanset korrapäratut liikumist dispersioonikeskkonnas nimetatakse tänapäeval B r o w n i l i i k u m i s e k s.

Ultramikroskoobi abil on võimalik jälgida Browni liikumist aerosoolides, suspensioonides ja emulsioonides. Peent tolmu sisaldavas õhus näiteks võib märgata tolmuosakeste intensiivset Browni liikumist.

Browni liikumise põhiiseärasusteks on püsivus ja täielik sõltumatus nii vaatluste ajast kui ka süsteemi olemasolu kestusest (muidugi kui süsteem ise ei tee läbi mingeid sügavamaid muutusi). Temperatuuri muutumine muudab ainult Browni liikumise intensiivsust, ei peata aga seda liikumist.

Browni liikumise põhjusi ei suudetud kaua aega selgitada.

Browni liikumist on uurinud paljud teadlased: Einstein, Smoluchowski, Perrin, Svedberg jt.

Käesoleval ajal on lõplikult kindlaks tehtud, et Browni liikumine on kolloidosakese ja korrapäratult liikuvate dispersioonikeskkonna molekulide kokkupõrgete summeerumise tulemus. Kui dispersse faasi osake on suur, siis põrkab ta igal momendil kokku miljonite molekulidega. Tõuked, mida ta seejuures igast suunast saab, tasakaalustuvad omavahel või tekitavad nii väikese resultantjõu, et see pole suuteline suure massiga osakest liikuma panema (Browni liikumist pole tähel-

datud osakeste puhul, mille mõõtmed ületavad 4 mikromeetrit). Mida väiksem on osake, seda suurem on tõenäolisus, et mingil antud momendil saab ta ühest suunast tugevama summaarse tõuke kui ülejäänud suundadest. See annab osakesele teatava kindla liikumissuuna. Dispersioonikeskkonna molekulide soojusliikumise täieliku korrapäratuse tõttu muutub kolloidosakesele mõjuvate impulsside resultant lõpmata väikese ajavahemiku vältel kaootiliselt nii suuruse kui ka suuna poolest. Sellega ongi seletatav Browni liikumise korrapäratus. Mida väiksem on kolloidosake, seda intensiivsem on tema liikumine. See tuleb sellest, et väikeste osakeste puhul väljendub igast suunast saadavate tõugete tugevuse erinevus eriti teravalt.

§ 4. ELEKTRONMIKROSKOOP. Teatava kiirusega liikuvate elektronide vool on kvandimehhaanika seisukohast ekvivalentne elektromagnetilise lainega (valguslainega), mille pikkus vastab lühilainelisele (röntgeni-) kiirgusele. Sellel põhineb kaasaegse füüsikateaduse uus haru — elektronoptika (õpetus elektronkiirte suunamisest elektri- ja magnetväljade abil). Elektronoptilisi aparaate kasutatakse tänapäeval kõige erinevamates teaduse ja tehnika harudes — televisioonis, automaatikas jne.

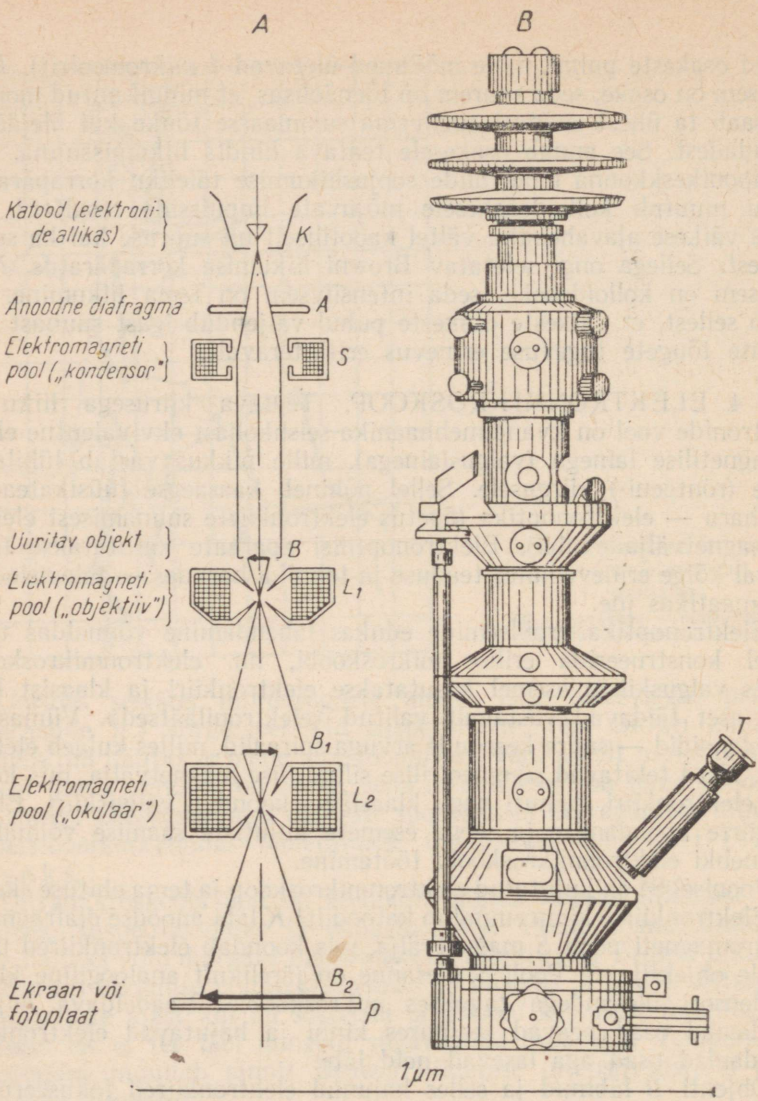
Elektronoptika probleemide edukas lahendamine võimaldas teadlastel konstrueerida erilise mikroskoobi, nn. elektronmikroskoobi, milles valguskiirte asemel kasutatakse elektronkiiri ja klaasist läätsede aset täidavad vastavalt valitud «elektroniläätsed». Viimasteks on solenoidid — suure keerdude arvuga spiraalid, milles kulgeb elektrivool. Need tekitavad sümmeetrilise silindrilise magnetvälja, mis koondab elektronkiiri, samuti nagu klaasläätsed koondab valguskiiri. Elektronkiirte koondamise ja seega esemete kujutiste saamise võimalusel põhinebki elektronmikroskoobi töötamine.

Joonisel 94 on kujutatud elektronmikroskoop ja tema ehituse skeem. Elektronkiirte kimp suundub katoodilt[1] K läbi anoodse diafragma A elektromagneti pooli S magnetvälja, mis koondab elektronkiired uuritavale objektile B. Pooli S ülesanne on järelikult analoogiline klaaskondensori ülesandega tavalises mikroskoobis. Vaadeldava objekti tihedamad osad peavad seejuures kinni ja hajutavad elektronkiiri, hõredamad osad aga lasevad neid läbi.

Objekti B läbinud ja selles hajunud elektronkiired fokuseeruvad «magnetläätses» L_1 (magnetilises objektiivis) ja annavad eseme suurendatud kujutise B_1. Edasiliikumisel läbib elektronkiirte kimp veel kolmanda magnetvälja (poolis L_2), mille tulemusel tekib eseme tugevasti suurendatud kujutis B_2. Pool L_2 täidab seega sama ülesannet mis okulaar optilises mikroskoobis.

Elektronkiired ei ole vahetult nähtavad. Seetõttu kasutatakse eseme kujutise B_2 vastuvõtmiseks fluorestseerivat ekraani P, mida vaadeldakse läbi vaatetoru T. Kui ekraan asendatakse fotoplaadiga, siis kutsuvad selle vastu põrkavad elektronid esile valgustundliku

[1] Elektronide allikaks (katoodiks) on hõõguv volframniit.



Joon. 94. Elektronmikroskoop:
A — skeem; *B* — üldvaade.

kihi tumenemise. Selliselt on võimalik valmistada uuritavate objektide elektronmikrofotosid.

Tavalise mikroskoobi lahutusvõime[1] suureneb valguse lainepikkuse vähenemisel, kusjuures lahutusvõime piir oleneb valguse difraktsi-

[1] Mikroskoobi lahutusvõimeks nimetatakse minimaalset kaugust kahe punkti vahel, mille kujutised mikroskoobis saadakse veel eraldi seisvatena (punktid ei valgu veel kokku).

oonist. Heade optiliste mikroskoopide lahutusvõime küünib 260 nanomeetrini. Objekti valgustamisel nähtava spektriosa kõige lühemate (violetsete) kiirtega on võimalik nimetatud suurust vähendada 150 nanomeetrini.

Kasutades ultravioletset valgust lainepikkusega 250 nm, saadakse ebaselgeid kujutisi, millel kahe eristatava punkti vaheline kaugus on 75 nm. See on tavalise optilise mikroskoobi võimaluste piir.

Elektronmikroskoobi lahutusvõime piir sõltub elektronide difraktsioonist, seega elektronide voolule vastavast lainepikkusest, mis omakorda oleneb elektronide kiirusest. Elektronide kiiruse määrab elektrivälja pinge seadme katoodi ja anoodi vahel. Tavaliselt kasutatakse pinget 10^5 volti. Nii kõrge pinge on vajalik elektronide küllaldase kiiruse saavutamiseks (mida suurem on elektronide kiirus, seda väiksem on elektronilaine pikkus ja seda suurem on elektronmikroskoobi lahutusvõime). Nimetatud pingele (10^5 V) vastab lainepikkus $4 \cdot 10^{-6}$ μm = $= 4 \cdot 10^{-10}$ cm. See on nähtava spektriosa kõige väiksemast lainepikkusest (violetse valguse lainepikkus on 0,38 μm) 100 000 korda väiksem. Sellise väga väikese lainepikkuse kasutamine ongi elektronmikroskoobi tohutu lahutusvõime põhjuseks.[1]

Elektronmikroskoobi abil saadav suurendus ületab tänapäeval juba 500 000, samal ajal kui parimate optiliste mikroskoopide suurenduse piiriks on umbes 3000 (tavaliselt kasutatakse 1000-kordset suurendust). Elektronmikroskoop võimaldab teostada selliseid vaatlusi, mis varem tundusid mõeldamatuina, kusjuures ta annab vaadeldava objekti tegeliku kujutise, mitte difraktsioonipildi nagu ultramikroskoop.

Elektronmikroskoop võimaldab vahetult näha hõbeda, kulla ja teiste ainete kõrgdisperssete soolide osakesi. 360 000-kordse suurenduse puhul muutuvad nähtavaks osakesed läbimõõduga 3...4 nm. Elektronmikrofotode abil on õnnestunud kindlaks teha mõningate valkainete molekulide mõõtmeid. Nii näiteks on selgunud, et valkaine hemotsüaniini molekuli läbimõõt on 20 nm. Kautšuki soolide uurimisel on täheldatud pikki niite koos neil asetsevate sõlmpunktidega. Paljude kõrgmolekulaarsete orgaaniliste ainete pikad molekulid moodustavad tugevasti hargnenud võrke, milles esineb kokkupõimunud silmuseid. See kinnitab teoreetilisi järeldusi paljude kõrgpolümeersete ühendite niiditaolise struktuuri kohta.

Elektronmikroskoobi kasutamine loob uusi võimalusi mikrostruktuuride uurimiseks. Eriti puudutab see kolloidsüsteemide valdkonda, sest nimetatud mikroskoobi lahutusvõime haarab just aine kolloidset dispersiooniastet.

---

[1] Elektroodide pinge muutumisel muutub elektronide liikumiskiirus. See annab võimaluse laiades piirides reguleerida mikroskoobi lahutusvõimet. Peale selle, muutes voolutugevust solenoidides (elektromagneti poolides), saame suvaliselt muuta nende «läätsede» fookusekaugust. See on elektroniläätsede tohutuks eeliseks klaasist läätsedega võrreldes. Elektronmikroskoobi rakendusala laieneb seetõttu tunduvalt, kusjuures avaneb võimalus kujutisi palju täpsemini fokuseerida kui tavalises optilises mikroskoobis.

§ 5. KOLLOIDLAHUSTE OSMOOTNE RÕHK. Eespool jõudsime järeldusele, et kolloidlahused ei erine kineetiliste omaduste poolest põhimõtteliselt tõelistest lahustest. See võimaldab rakendada nende suhtes van't Hoffi valemit

$$\pi V = nRT,$$

kus π — sooli osmootne rõhk;
n — kolloidosakeste «moolide» arv V liitri sooli kohta.[1]
Kui kogu kolloidlahus sisaldab ν kolloidosakest, «mool» aga N_A samasugust osakest, siis on «moolide» arv $n = \frac{\nu}{N_A}$. Seda silmas pidades võime van't Hoffi valemile anda järgmise kuju:

$$\pi V = \frac{\nu}{N_A} RT,$$

millest

$$\pi = \frac{\nu}{V} \cdot \frac{RT}{N_A}, \qquad (153)$$

kus tegur $\frac{\nu}{V}$ väljendab kolloidosakeste arvu sooli ruumalaühikus.

Näide. On antud 1 liiter diarseentrisulfiidi kolloidlahust, mis sisaldab 7,2 g As_2S_3. Osakeste keskmine läbimõõt $D = 20$ nm. As_2S_3 tihedus on 2,8. Leida kolloidosakeste arv soolis ja sooli osmootne rõhk.

Arvutuste lihtsustamiseks kasutame ümardatud arve. 7,2 g As_2S_3 võtab enda alla ruumala $7{,}2 : 2{,}8 \approx 2{,}5$ cm$^3 = 2{,}5 \cdot 10^{21}$ nm^3. Ühe kolloidosakese ruumala on $4 \cdot 10^3$ nm^3 (arvutatud valemi $v = \frac{\pi D^3}{6}$ järgi, võttes $\pi = 3{,}14$ ja $D = 20$ nm).

Seega osakeste arv

$$\nu = \frac{2{,}5 \cdot 10^{21}}{4 \cdot 10^3} \approx 6 \cdot 10^{17}.$$

Sooli osmootse rõhu leiame valemi (153) abil. Temperatuuriks võtame 0 °C, osmootset rõhku väljendame elavhõbedasamba millimeetrites ja ruumala liitrites. Sel juhul $R = 62{,}36$; $T = 273$; $V = 1$; $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ ja $\nu = 6 \cdot 10^{17}$;

$$\pi = \frac{6 \cdot 10^{17} \cdot 62{,}36 \cdot 273}{1 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}} \approx 0{,}017 \text{ mm Hg}.$$

Toodud näitest selgub, et kolloidlahuste osmootsed rõhud on väga väikesed ja seetõttu raskesti mõõdetavad. Sellepärast jõudiski Graham omal ajal ebaõigele järeldusele, et kolloidlahustel puudub osmootne rõhk.

Mitteelektrolüüdi molaarse lahuse osmootne rõhk on van't Hoffi seaduse kohaselt 22,4 atm. Eelmises näites antud dispersiooniastmega As_2S_3 «mooli» (s. o. $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ kolloidosakese) mass aga oleks

[1] Kolloidosakeste «mooli» all on mõeldud nende Avogadro arvu ($N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$).

7,2 tonni.[1] Loomulikult pole võimalik valmistada diarseentrisulfiidi sooli kontsentratsiooniga 7,2 t/l. Tegelikult võimalikud kontsentratsioonid moodustavad sellest suurusest ainult sajatuhandiku või isegi miljondiku osa. Eespool toodud näites on As_2S_3 sool ligikaudu 0,000001-«molaarne». On arusaadav, et sellise sooli osmootne rõhk on väga väike.

Kolloidlahuste suhteliselt väikesed «molaarsed» kontsentratsioonid põhjustavad mitte ainult väikesi osmootse rõhu väärtusi, vaid mõjustavad ka mitmesuguseid teisi molaarsest kontsentratsioonist sõltuvaid omadusi. Nii on soolidel, iseäranis hüdrofoobsete kolloidide puhul, äärmiselt väike aururõhu alanemine, külmumistemperatuuri langust ja keemistemperatuuri tõusu aga pole üldse võimalik katseliselt määrata. Nii näiteks kulla soolil, mille kontsentratsioon on 1 g/l ja osakeste läbimõõt 4 nm, moodustab külmumistemperatuuri langus kõigest 0,000004°.

§ 6. DIFUSIOON SOOLIDES. Difusiooni põhjustab molekulide korrapäratu liikumine gaasides, vedelikes ja tahketes ainetes. Et Browni liikumise suhtes on rakendatavad kõik molekulaarkineetilised seaduspärasused, siis võib arvata, et soolides toimub samuti difusioon, mille tagajärjel teatava aja vältel ühtlustub kolloiddispersse faasi kontsentratsioon kogu sooli ruumalas. Graham aga oma katsete puhul sellist nähtust ei täheldanud. Alles hiljem õnnestus seda täpsete uurimismeetodite abil kindlaks teha, sest kolloidlahustes toimub difusioon väga aeglaselt. Selle põhjuseks on järgmised asjaolud.

Iga gaasi, vedeliku või lahustunud aine molekulide kulgliikumise keskmine kineetiline energia on antud temperatuuril püsiv suurus. See kehtib ka kolloidlahuste puhul. Järelikult on osakeste liikumiskiirused kõigi ülejäänud tingimuste võrdsuse korral pöördvõrdelised ruutjuurtega osakeste massidest. Et kolloidosakeste massid ületavad tuhandeid kordi tavaliste molekulide masse, siis on kolloidosakeste liikumiskiirused palju väiksemad molekulide liikumiskiirustest tõelistes lahustes. Difusiooni kiirus aga on võrdsete tingimuste korral võrdeline osakeste keskmise liikumiskiirusega. Seega põhjustavad kolloidosakeste suurtest mõõtmetest ja massist tingitud väikesed liikumiskiirused nende väikesi difusioonikiirusi soolides: difusioon kulgeb soolides sadu kordi aeglasemalt kui väikese molekulmassiga ainete tõelistes lahustes ja sadu tuhandeid kordi aeglasemalt kui gaasides.

---

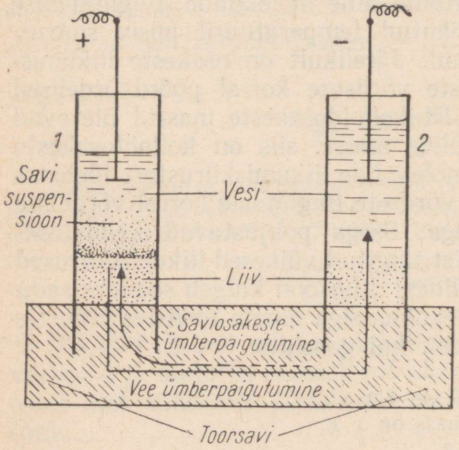
[1] $6 \cdot 10^{17}$ As_2S_3 kolloidosakese mass on 7,2 g,
$6{,}02 \cdot 10^{23}$ As_2S_3 kolloidosakese mass on x g;

$$x = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 7{,}2}{6 \cdot 10^{17}} \approx 7{,}2 \cdot 10^{6}\ \text{g} = 7{,}2\ \text{t}.$$

16. PEATÜKK

HÜDROFOOBSETE KOLLOIDIDE SOOLID

§ 1. ELEKTROKINEETILISED NÄHTUSED. Moskva Ülikooli professor F. Reiss teostas 1807. aastal järgmise katse. Ta surus niiskesse savitükisse kaks klaastoru (*1* ja *2* joonisel 95). Tekkis kaks savipõhjaga anumat, millesse Reiss puistas hästi pestud liiva. Seejärel täitis ta mõlemad torud ühesuguse kõrguseni veega ja paigutas vette Volta samba elektroodid (Volta sammas oli tol ajal üheks vähestest teadaolevatest elektrienergia allikatest). Varsti pärast seda muutus vedelik positiivse elektroodiga varustatud torus *1* häguseks: üliväikesed saviosakesed kerkisid ülespoole, moodustades vees suspensiooni. Ühtlasi toimus vedeliku nivoo alanemine anoodi torus *1*, kuna katoodi torus *2* kerkis vedelik ülespoole.



Joon. 95. Reissi katse.

Reissi katse näitab, et saviosakesed on vees laetud negatiivselt. Edasised uurimised näitasid, et elektrivälja mõjul paigutuvad ümber mitte ainult savi suspensiooni, vaid ka teiste suspensioonide osakesed, samuti väga mitmekesiste ainete kolloidosakesed. Kõik need katsed tõestavad elektrilaengute olemasolu dispersse faasi osakestel.

Dispersse faasi osakeste liikumist elektrivälja mõjul nimetatakse elektroforeesiks. Analoogilist nähtust, mis seisab selles, et välise potentsiaalide vahe rakendamise korral hakkab vedelik liikuma läbi poorse tahke keha, nimetatakse elektroosmoosiks.

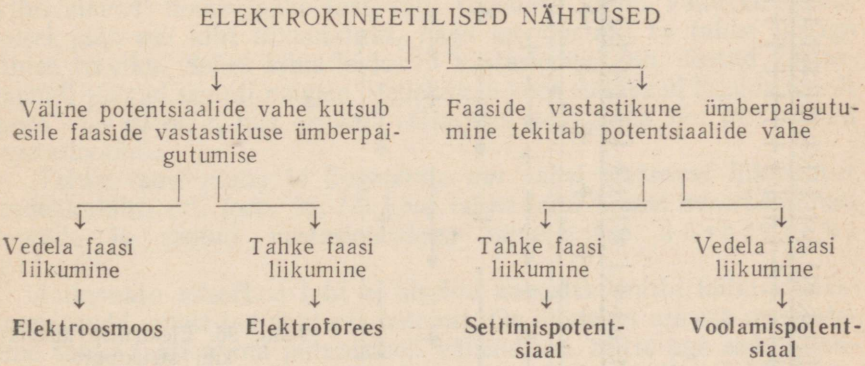
Vedelik võib elektroosmoosi puhul läbida mitte ainult savi, vaid ka mitmesugustest teistest materjalidest (portselanist, klaasi- või kvartsipulbrist jne.) valmistatud poorseid membraane.

Edasi avastati järgmised nähtused.

Kui vedelik panna voolama läbi kapillaari (selleks võib kasutada rõhku), siis tekib kapillaari otstes potentsiaalide vahe, mis takistab vedeliku edasiliikumist. Antud juhul on tegemist nn. voolamispotentsiaaliga. Samasugune potentsiaalide vahe tekib ka poorse membraani vastasseintel, kui läbi membraani suruda vedelikku. Nimetatud nähtus on vastupidine elektroosmoosile: elektroosmoosi korral kutsub väljastpoolt rakendatav potentsiaalide vahe esile vedeliku liikumise, siin aga on vedeliku enda liikumine potentsiaalide vahe tekkimise põhjuseks.

Edasi, kui tahke aine osakesed setivad kiiresti anuma põhja, siis tekib vedeliku pinna- ja põhjakihi vahel teatav potentsiaalide vahe, mida nimetatakse osakeste settimispotentsiaaliks. See nähtus on vastupidine elektroforeesile: elektroforeesi korral kutsub väljastpoolt rakendatav potentsiaalide vahe esile osakeste liikumise, antud juhul aga on faaside vastastikune ümberpaigutumine potentsiaalide vahe tekkimise põhjuseks.

Elektriliste nähtustega seoses olevaid tahke ja vedela faasi vastastikuseid ümberpaigutumisi nimetatakse elektrokineetilisteks nähtusteks.

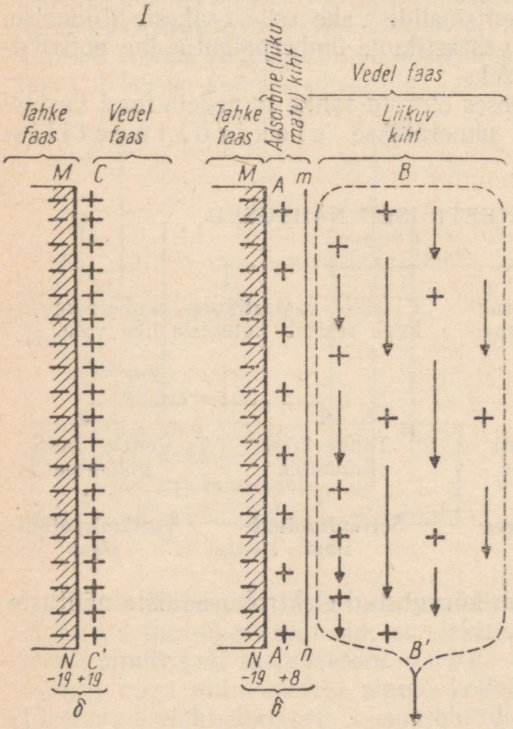


Eespool toodud skeemis on kõrvutatud elektrokineetiliste nähtuste üksikud liigid.

§ 2. ELEKTRILINE KAKSIKKIHT. Elektrilise kaksikkihi moodustumise juhtudega puutusime kokku juba eespool. Füüsikalises keemias oli juttu elektrilisest kaksikkihist metalli ja vedeliku piirpinnal. Käsitledes nn. spetsiifilist adsorptsiooni, märkisime, et teatava laengumärgiga ioonide valikadsorptsiooni tulemusel tekib tahke keha ja vedeliku piirpinnal samuti potentsiaalide vahe.

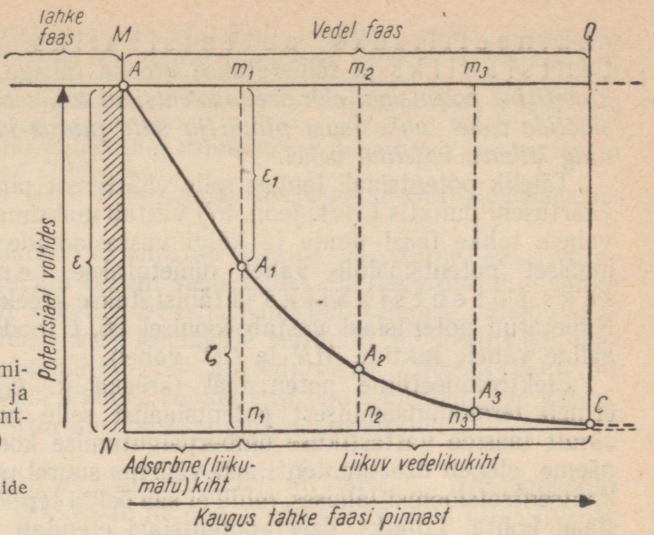
Varem arvati, et elektriline kaksikkiht tahke keha ja vedeliku piiril kujutab endast kahte teineteise suhtes paralleelset pinda (joon. 96, *I*): tahke adsorbendi pinda *MN*, mis on näiteks anioonide adsorbeerimise tõttu laetud negatiivselt, ja vastasioonide (katioonide) kihti *CC'*, millel on positiivne laeng.

Tegelikult aga mõjustavad vedelas faasis olevaid vastasioone kaks teineteisele vastupidist jõudu. Ühelt poolt tõmbab neid elektrostaatiliselt ligi tahke faasi pind, teiselt poolt püüab vedeliku osakeste soojusliikumine, millest võtavad osa ka vastasioonid, hajutada neid ioone ühtlaselt kogu vedeliku massis (difusiooni protsess). Nende vastandlike (elektrostaatiliste ja difusiooniliste) jõudude toimel moodustavad vastasioonid vedelikus tahke adsorbendi pinna läheduses d i f u u s s e ioonatmosfääri (joon. 96, *II*): pinna *MN* juures on vastasioonide kontsentratsioon maksimaalne, sellest pinnast eemaldumisel aga väheneb ta järk-järgult.



Joon. 96. Elektrilise kaksikkihi struktuur:

I — tihe kiht; *CC'* — vastasioonide kiht; *II AA'* — tihe kiht; *BB'* — difuusne vastasioonide kiht; δ — absorbse kihi paksus.



Joon. 97. Termodünaamilise potentsiaali (ε) ja elektrokineetilise potentsiaali (ζ-potentsiaali) väärtuste võrdlus:
QC — difuusse vastasioonide kihi piir.

Kui tahke faasi pinna *MN* läheduses olev vedelik jaotada mõttes mitmeks õhukeseks kihiks (joon. 97), siis annavad vastasioonid igaühele neist laengu, mille potentsiaal on seda väiksem, mida kaugemal vastav kiht on tahke faasi pinnast (kõver *AC*). Sirgjoon *CQ* tähistab difuusse kihi piiri, vahemaa *NC* aga vastab selle paksusele.

Vedeliku voolamisel mööda tahke aine pinda, näiteks vee liikumisel klaaskapillaaris, ei toimu liugumine tahke ja vedela faasi piirpinnal, vaid pinnal, mis on veidi nihutatud vedela faasi suunas (pind *mn* joonisel 96, *II*). Endaga vahetult kokkupuutuvat õhukest vedelikukihti *AmnA'* hoiab tahke faas väga tugevasti kinni. Vedeliku voolamisel jääb see kiht liikumatuks, nagu moodustaks ta tahke faasiga ühtse terviku. Selles kihis leiduvad vastasioonid (nn. seotud vastasioonid) jäävad samuti paigale. Vedelikuga koos suudavad liikuda ainult need vastasioonid, mis asuvad väljaspool liugepinda *mn* (nn. vabad vastasioonid).

Tahke faasi pinna ja liugepinna *mn* vahel asetsevat liikumatut vedelikukihti (vt. joon. 96, *II*) koos tahke faasi pinnal adsorbeerunud ioonide ja seotud vastasioonidega nimetatakse a d s o r b s e k s k i h i k s.

Liikumatu adsorbne kiht ei sisalda kaugeltki mitte kõiki vastasioone, vaid ainult teatavat osa nendest. On ilmne, et see osa on suuteline tahke faasi pinna potentsiaali vähendama, mitte aga seda täielikult kompenseerima. Seega jääb liikumatus kihis positiivsete ja negatiivsete laengute vastastikuse mõju tulemusel neutraliseerumata teatav potentsiaal, mis moodustab osa tahke faasi pinna üldisest potentsiaalist. Seetõttu kujuneb vedeliku voolamise korral piirpinnal *mn*, s. o. liikumatu ja liikuva vedelikukihi vahelisel liugepinnal, teatav potentsiaalide vahe («potentsiaalihüpe»), mida nimetatakse e l e k t-

rokineetiliseks potentsiaaliks ehk dzeetapotentsiaaliks ja tähistatakse kreeka tähega ζ (dzeeta). *Elektrokineetiline potentsiaal ehk dzeetapotentsiaal kujutab endast seega potentsiaalide vahet tahke faasi pinna ja selle juurde kuuluva adsorbse kihi ning liikuva vedeliku vahel.*

Täielik potentsiaali langus selle väärtusest pinnal *MN* kuni nullväärtuseni punktis *C* (vt. joon. 97) vastab maksimaalsele potentsiaalide vahele tahke faasi pinna ja kõigi vastasioonide vahel. Seda maksimaalset potentsiaalide vahet nimetatakse termodünaamiliseks potentsiaaliks ja tähistatakse kreeka tähega ε (epsilon). Nimetatud potentsiaal vastab joonisel 96, *I* toodud juhule (potentsiaalide vahele kihtide *MN* ja *CC'* vahel).

Elektrokineetiline potentsiaal (kreeka k. *kinesis* — liikumine) erineb termodünaamilisest potentsiaalist selle poolest, et ta esineb ainult faaside vastastikuse ümberpaigutumise korral. Nagu edaspidi näeme, oleneb dzeetapotentsiaali väärtus suurel määral elektrolüütide kontsentratsioonist lahuses, mida ei saa öelda termodünaamilise potentsiaali kohta. Lõpuks, dzeetapotentsiaal etendab peamist osa eespool vaadeldud elektrokineetiliste nähtuste puhul, millega termodünaamilisel potentsiaalil pole midagi ühist.

Et paremini mõista erinevust elektrokineetilise ja termodünaamilise potentsiaali vahel, teeme joonise 96 andmete põhjal järgmise arvestuse. Oletame, et iga miinusmärk joonisel vastab laengule —1 ja iga plussmärk laengule +1. Sel juhul on tahke faasi pinna laeng —19. Termodünaamilisele potentsiaalile vastab vahe ε=(+19)—(—19)=38 (kiht δ joonisel 96, *I*).

Liikumatu adsorbne kaksikkiht δ joonisel 96, *II* sisaldab järgmisi laenguid: —19 (tahke faasi pind) ja +8 (adsorbse kihi vastasioonid). Adsorbse kihi summaarne laeng on seega (—19)+(+8)=—11. See tahke faasi pinna laengu kompenseerimata jääk kujutab endast elektrokineetilise kaksikkihi sisekihti. Väliskihi moodustavad liikuva difuusse kihi vastasioonid (vabad vastasioonid).

Vastasioone on antud näite puhul kokku 19. Nendest 8 on seotud adsorbse kihiga. Difuusne kiht sisaldab 11 vaba vastasiooni, mille summaarne laeng on +11. Elektrokineetilisele potentsiaalile vastab seega vahe ζ=(+11)—(—11)=22. Dzeetapotentsiaal on alati termodünaamilisest potentsiaalist väiksem (vt. joon. 97) ja moodustab viimase koostisosa.

Dzeetapotentsiaali väärtus ja märk määratakse elektroforeesi või elektroosmoosi andmetest. Neid saab määrata ka voolamispotentsiaali mõõtmise teel. Tavaliselt on dzeetapotentsiaali väärtus mõnekümne millivoldi piires (50. . .70 mV).

Tahke faasi keemiline loomus avaldab olulist mõju selle faasi pinna laengu märgile ja järelikult ka dzeetapotentsiaali märgile. Happelised ained (tanniin, mastiks, ränihape jt.) omandavad vees negatiivse laengu, aluselised ained (paljude metallide oksiidid ja hüdroksiidid) aga positiivse laengu. Üldse tuleb märkida, et tahke aine, mis saadab teda ümbritsevasse vedelikku teatava laengumärgiga ioone, laadub ise vastandmärgiliselt. $BaCO_3$ näiteks saadab vette anioone CO_3'' ning omandab seetõttu positiivse laengu. Paljude metallide sulfiidid aga saadavad vette katioone ja laaduvad selle tulemusel negatiivselt.

Dielektrikute (mittejuhtide) puhul kehtib järgmine reegel: dielektrilise konstandi suurema väärtusega faas laadub positiivselt, väiksema väärtusega faas aga negatiivselt. Dielektrilise konstandi väärtus on näiteks veel 81, klaasil umbes 6 ja benseenil 2,3. Eespool toodud reegli põhjal võime öelda, et klaas laadub vees negatiivselt, benseenis aga positiivselt.

Et veel on väga suur dielektriline konstant, siis omandavad vees negatiivse laengu kõige erinevamad dielektrikud.

Kõnesolev reegel ei kehti elektrijuhtide (metallide ja elektrolüüdilahuste) suhtes.

Kolloidosakese ümber moodustub samuti elektriline kaksikkiht. Osakese pind etendab siin täpselt samasugust osa nagu üldjuhul tahke faasi pind. Vastavalt dzeetapotentsiaali märgile tehakse vahet negatiivselt laetud kolloidosakeste (metallide sulfiidid) ja positiivselt laetud kolloidosakeste (metallide hüdroksiidid) vahel. Üldiselt kehtivad siin kõik eespool toodud andmed tahke faasi pinna laengumärgi kohta. Lähemalt käsitleme seda küsimust järgmises paragrahvis.

§ 3. HÜDROFOOBSE KOLLOIDI MITSELL. Adsorptsiooni teooria ja elektrilise kaksikkihi mõiste võimaldavad luua ettekujutuse hüdrofoobse kolloidosakese ehitusest. Kolloidses dispersiooniastmes oleva aine osake moodustab dispersioonikeskkonnas lahustumatu tuuma. See tuum aga ei jää ilma katteta. Ta adsorbeerib vedelas faasis (vees)[1] leiduvaid elektrolüüdi ioone. Mõningatel juhtudel tekivad vajalikud ioonid kolloidosakeste eneste pinnal asetsevate molekulide hüdrolüüsi arvel. Elektrolüüdi ioonid tagavad sooli stabiilsuse, mille tõttu elektrolüüti nimetatakse i o o n s t a b i l i s a a t o r i k s.

Vaatleme näitena raud(III)hüdroksiidi kolloidosakese ehitust (joon. 98).

Raud(III)hüdroksiidi sooli on võimalik valmistada raud(III)kloriidi lahja lahuse hüdrolüüsi teel. Reaktsiooni võrrand on järgmine:

$$FeCl_3 + 3H_2O = \underline{[Fe(OH)_3]^2} + 3HCl.$$

Ioonstabilisaatoriks (ionogeenseks komponendiks) on siin raud(III)-oksiidkloriid, mis tekib vastavalt võrrandile

$$Fe(OH)_3 + HCl = FeOCl + 2H_2O.$$

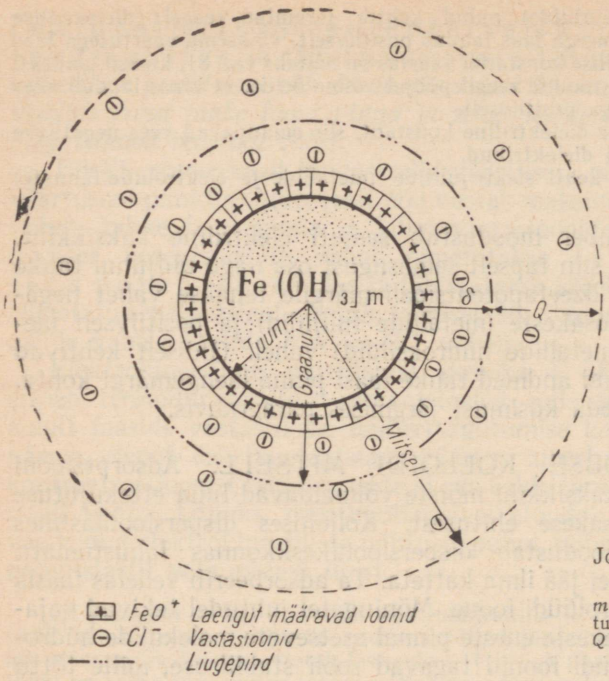
Kolloidosakese tuum koosneb mitmesajast $Fe(OH)_3$ molekulist. Tähistame nende molekulide arvu tähega *m*. Tuumaga adsorptsioonilisse vastastikusesse toimesse astuvate ioonstabilisaatori molekulide arvu tähistame tähega *n* (*m* on alati palju suurem kui *n*). Stabilisaatori molekulid dissotsieeruvad järgmiselt:

$$n\,FeOCl \rightleftarrows n\,FeO^{\cdot} + n\,Cl'.$$

laengut määravad ioonid — vastasioonid

[1] Edasises käsitluses kasutame vedela faasina ainult vett, mis on praktiliselt kõige tähtsam ja levinum dispersioonikeskkond.

[2] Kolloiddisperssel kujul esinevate ainete valemid ümbritsetakse tavaliselt raamiga.



Joon. 98. Raud(III)hüdroksiidi mitselli ehitus:
m — $Fe(OH)_3$ molekulide arv tuumas; δ — adsorbne kiht; *Q* — difuusne vastasioonide kiht.

Katioonid FeO^+ adsorbeeruvad tuuma pinnal, andes sellele positiivse laengu. Need nn. laengut määravad (ehk potentsiaali määravad) ioonid moodustavad tuuma ümbritseva elektrilise kaksikkihi sisemise poole. Kaksikkihi välise poole moodustavad vastupidise märgiga stabilisaatori ioonid (vastasioonid). Antud näite puhul on vastasioonideks anioonid Cl'. Neid tõmbavad ekvivalentsel hulgal ligi tuumal adsorbeerunud ioonid FeO^+. Osa vastasioone asetseb tahke osakese pinnaga liikumatult seotud vedelikukihis, nn. adsorbses kihis (seotud vastasioonid). Teine osa vastasioonidest moodustab osakese ümber ioonatmosfääri ehk nn. *difuusse kihi*. Need on vabad vastasioonid. Tähistame nende arvu tähega *x*. Seotud vastasioonide arv on sel juhul $n-x$.

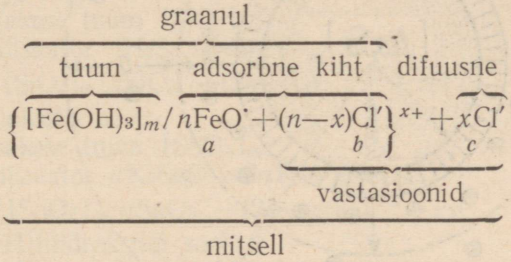
Meie näite puhul (vt. joon. 98) $n=32$, $x=17$, $n-x=15$. Adsorbse kihi kompenseerimata laeng on $n-(n-x)$ ehk $+32+(-15)=+17$.

Osakese termodünaamiline potentsiaal tekib tuuma pinnal adsorbeerunud ioonide laengu ja *kõigi* vastasioonide laengu vahel (antud näites laengute +32 ja −32 vahel). Elektrokineetiline potentsiaal (dzeetapotentsiaal) aga tekib adsorbse kihi kompenseerimata laengu ja difuusse kihi laengu vahel (antud näites laengute +17 ja −17 vahel).

Kogu kompleksi, mis koosneb kolloidosakese vees lahustumatust tuumast ning selle ümber olevast adsorbsest ja difuussest kihist, nimetatakse *mitselliks*. Mitselli ümbritsevat vedelat faasi nimetatakse *intermitsellaarseks vedelikuks*. Viimane sisaldab

lahustunud ioonstabilisaatorit ja teisi võimalikke lisandeid. Kolloidosakese kineetilisel liikumisel, elektroforeesil jne. liigub tuum koos adsorbse kihiga. Kompleksi «tuum+adsorbne kiht» nimetatakse mitselli skeletiks ehk graanuliks. Graanulit piirab seega vedeliku liugepind, s. o. pind, millel tekib elektrokineetiline potentsiaal.

Raud(III)hüdroksiidi mitselli ehitust kujutab eespool toodu põhjal valem



Mitselli tuuma pind on selles valemis märgitud kaldjoonega. Graanuli koostis on toodud looksulgudes, millele on lisatud graanuli laengumärk. Vastasioonide eraldamine plussmärgi abil on täiesti meelevaldne (sageli kasutatakse ka teisi märke, nagu koma, semikoolonit jne.). *a* tähistab laengut määravaid ioone, *b* seotud vastasioone ja *c* vabu vastasioone. Kõiki neid tähti ja sõnalisi tähistusi mitselli keemilisele valemile tavaliselt ei lisata. Indeksil ja koefitsientidel *m*, *n*, *x* ja *n*—*x* puudub sellistes valemites kindel arvuline tähendus. Nad näitavad ainult seda, et tuum kujutab enesest agregaati, mis koosneb suurest arvust molekulidest või aatomitest, ja vastasioonide arv difuusses kihis *x* moodustab vaid osa vastasioonide üldarvust *n* ($x < n$).

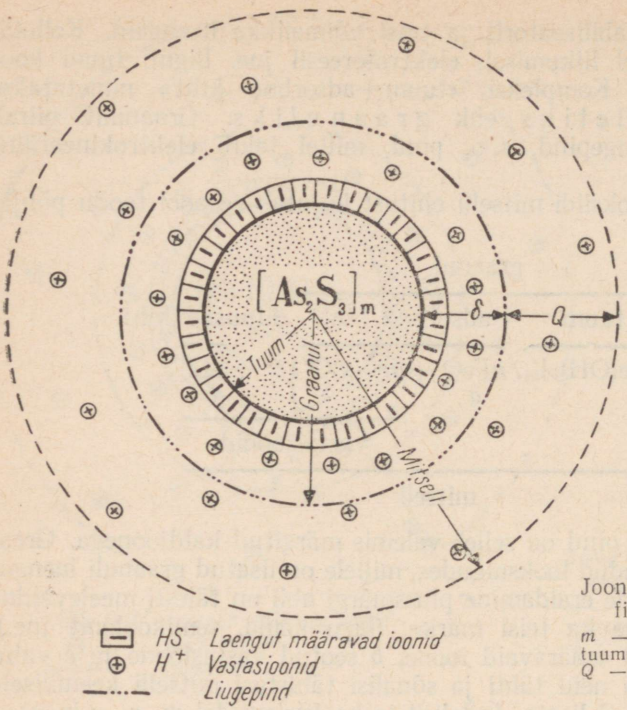
Joonisest 98 ja eespool toodud mitselli keemilisest valemist saame teha järgmised järeldused.

1. Adsorbses kihis sisalduvad vastasioonid vähendavad laengut, mille tuumale annavad potentsiaali määravad ioonid, kuid ei neutraliseeri seda täielikult.

2. Graanuli laengumärk oleneb potentsiaali määravate ioonide märgist, sest adsorbses kihis valitseb nimetatud ioonide ülekaal ($n > n-x$).

3. Difuusse kihi vastasioonid neutraliseerivad graanuli vaba laengu, mille tõttu mitsell tervikuna on elektriliselt neutraalne.

Vaadeldud näites kannab raud(III)hüdroksiidi mitselli graanul positiivset laengut. Niisugusel juhul loetakse sool positiivselt laetuks. Esineb aga ka negatiivselt laetud soolisid. Näitena toome diarseentrisulfiidi sooli, mis tekib arseenishappe lahuse reageerimisel vesiniksulfiidiga. Mitselli tuum koosneb sel juhul As_2S_3 molekulidest. Lahuses liiana sisalduv vesiniksulfiid H_2S on ioonstabilisaatoriks. Seega on olemas



Joon. 99. Diarseentrisulfiidi mitselli ehitus:
m — As_2S_3 molekulide arv tuumas; δ — adsorbne kiht; Q — difuusne vastasioonide kiht.

a) kolloidosakese tuum $[As_2S_3]_m$;
b) ioonstabilisaator[1] $nH_2S \rightleftarrows nH^{\cdot} + nHS'$;
c) mitsell $\{[As_2S_3]_m / nHS' + (n-x)H^{\cdot}\}^{x-} + xH^{\cdot}$.

Diarseentrisulfiidi mitselli ehitust kujutab skemaatiliselt joonis 99. Joonisest ja mitselli valemist nähtub, et diarseentrisulfiidi mitselli graanul kannab negatiivset laengut (tuumal adsorbeerunud ioonide HS' laengut). Mitsell tervikuna on aga ka antud juhul elektriliselt neutraalne [negatiivsete laengute üldarv on n, positiivsete laengute üldarv on $(n-x)+x=n$, seega negatiivsete ja positiivsete laengute arvud mitsellis on võrdsed ja summaarne laeng võrdub nulliga].

Mitselli keemilise valemi kirjutamiseks on tarvis teada selle elektrolüüdi keemilist koostist, mille ioonid moodustavad elektrilise kaksikkihi. Laengut määravate ioonide küsimus on väga keerukas ja seda pole paljudel juhtudel õnnestunud lõplikult lahendada. Seetõttu on mitsellide keemilised valemid sageli ainult tinglikud.

Kui ioonstabilisaatori koostis on teada, siis tekib küsimus, missugused ioonid — kas katioonid või anioonid — adsorbeeruvad tuumal

[1] Vesiniksulfiid dissotsieerub vees põhiliselt võrrandi $H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$ järgi. Mitselli stabiliseerimisest võtavad osa ka kolloidosakese tuuma pinna oksüdeerumisel tekkivad ained.

ja missugused ioonid esinevad vastasioonidena. Siin tuleb lähtuda järgmisest reeglist.

Tuumal adsorbeeruvad need stabilisaatori ioonid, mis sisaldavad tuumaga ühiseid elemente.

Toome näitena mõningate soolide mitsellide keemilised valemid (tuumaga ühiseid elemente sisaldavad stabilisaatori ioonid on alla kriipsutatud).

1. Ränihappe sool:
a) kolloidosakese tuum $[SiO_2]_m$;
b) ioonstabilisaator $n\underline{H_2SiO_3} \rightleftarrows 2nH^+ + n\underline{SiO_3''}$;
c) mitsell $\{[SiO_2]_m / n\underline{SiO_3''} + (2n-x)H^+\}^{x-} + xH^+$.
2. Tina(III)oksiidi sool:
a) kolloidosakese tuum $[SnO_2]_m$;
b) ioonstabilisaator $n\underline{K_2SnO_3} \rightleftarrows 2nK^+ + n\underline{SnO_3''}$;
c) mitsell $\{[SnO_2]_m / n\underline{SnO_3''} + (2n-x)K^+\}^{x-} + xK^+$.
3. Kroom(III)hüdroksiidi sool:
a) kolloidosakese tuum $[Cr(OH)_3]_m$;
b) ioonstabilisaator $n\underline{CrCl_3} \rightleftarrows n\underline{Cr'''} + 3nCl'$;
c) mitsell $\{[Cr(OH)_3]_m / n\underline{Cr'''} + (3n-x)Cl'\}^{x+} + xCl'$.

Tabelis 35 on toodud mitmesuguste ainete hüdrosoolide graanulite laengumärgid.

Tabel 35

MITMESUGUSTE AINETE HÜDROSOOLIDE GRAANULITE LAENGUMÄRGID

Sooli laengumärk	
positiivne	negatiivne
Raua, kaadmiumi, alumiiniumi, kroomi, tseeriumi, tsirkooniumi, tooriumi ja titaani hüdroksiidid	Kuld, hõbe, plaatina
Titaanhape	Väävel
Aluselised värvained (metüülviolett, metüleensinine, öösinine jne.)	Arseeni, antimoni, vase, plii ja kaadmiumi sulfiidid
	Ränihape, tinahape
	Vanaadium(V)oksiid
	Mastiks, gummigutt, kummiaraabik
	Tärklis, pektiin, tanniin
	Happelised värvained (eosiin, fuksiin, aniliinsinine, kongo punane, bensopurpuriin jne.)

§ 4. ELEKTROLÜÜTIDE MÕJU TERMODÜNAAMILISE JA ELEKTROKINEETILISE POTENTSIAALI VÄÄRTUSELE. Nagu teame, tekib termodünaamiline potentsiaal tuumal adsorbeerunud ioonide summaarse laengu ja kõigi vastasioonide summaarse laengu vahel. Eespool toodud näites (As_2S_3 sooli puhul) tekib see potentsiaal laengute $nHS' = -n$ ja $nH^+ = +n$ vahel. Elektrolüüdi kontsentratsiooni

muutumisel vedelas faasis n väärtus peaaegu ei muutu. Seetõttu ei avalda elektrolüüdi lisamine peaaegu mingit mõju sooli termodünaamilise potentsiaali väärtusele.

Hoopis teistsugune aga on olukord elektrokineetilise potentsiaali puhul. Nagu teame, ei sõltu viimase väärtus mitte niivõrd vastasioonide üldisest hulgast kui nende jaotusest paigalseisva adsorbse kihi ja liikuva difuusse kihi vahel mitsellis. See jaotus aga sõltub omakorda suurel määral elektrolüüdi kontsentratsioonist lahuses: kontsentratsiooni vähimgi muutus avaldab otsekohe mõju vastasioonide jaotusele nimetatud kihtide vahel. Sellega on seletatav dzeetapotentsiaali suur tundlikkus elektrolüüdi kontsentratsiooni igasuguste muutuste suhtes vedelas faasis.

Dzeetapotentsiaali muutumises etendavad peamist osa need lisatava elektrolüüdi ioonid, millel on vastasioonidega ühesugune laengumärk. As_2S_3 sooli puhul on nendeks ioonideks katioonid, $Fe(OH)_3$ sooli puhul aga anioonid. Mida suurem on selliste ioonide kontsentratsioon lahuses, seda rohkem vastasioone läheb üle adsorbsesse kihti ja seda vähem jääb neid difuussesse kihti. Ioonatmosfäär osakese ümber tõmbub kokku, osakese dzeetapotentsiaal väheneb ja elektroforees toimub aeglasemalt.

Elektrolüüdi kontsentratsiooni muutumisel vedelas faasis järelikult a) ei muutu tuumal adsorbeerunud ioonide ega ka vastasioonide üldhulk, s. o. ei muutu mitselli valemis antud n väärtus; b) toimub juba olemasolevate vastasioonide ümberjaotumine adsorbse ja difuusse kihi vahel, s. o. muutub $n—x$ ja x suhe.

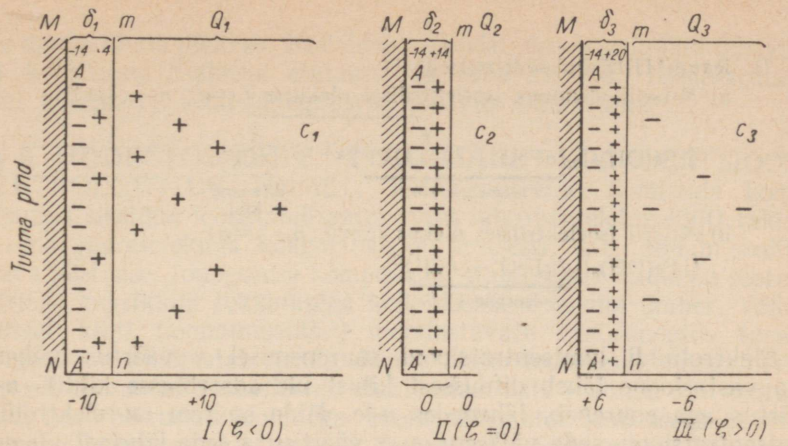
Elektrolüüdi lisamine hüdrofoobse kolloidi soolile mõjustab seega tugevasti elektrokineetilise potentsiaali väärtust ja ainult vähesel määral termodünaamilise potentsiaali väärtust.

Joonisel 100 on toodud adsorbse ja difuusse kihi ehituse skeem. Laengud on tähistatud vastava hulga plusside ja miinustega (nende arv on ülal märgitud ka numbritega). Kolloidosakese stabiliseerimisest osavõtvate molekulide arvuks on tinglikult loetud 14 (n=14). MN on kolloidosakese tuuma pind ja AA' tuumal adsorbeerunud ioonide kiht. Selle kihi laeng on kõigil joonisel toodud juhtudel —14.[1] Joon mn väljendab tinglikult liugepinda osakese liikumisel, s. o. piiri adsorbse ja difuusse kihi vahel mitsellis. Kõigi vastasioonide summaarne laeng, vaatamata nende erinevale jaotusele nimetatud kihtide vahel (joon. 100, *I*, *II*, *III*), on +14. Laengutest —14 ja +14 olenebki termodünaamilise potentsiaali väärtus. See ei muutu elektrolüüdi kontsentratsiooni muutumisel vedelas faasis.

Kui elektrolüüdi kontsentratsioon suureneb, siis ületab osa vastasioone piiri mn, kusjuures difuusse kihi paksus Q ja dzeetapotentsiaali väärtus väheneb. Nimetatud kontsentratsiooni küllaldasel suurenemisel väheneb dzeetapotentsiaali väärtus nullini (joon. 100, *II*), seejärel aga toimub sooli ümberlaadumine (joon. 100, *III*).

Et elektrokineetiline potentsiaal on väga tundlik elektrolüüdi kontsentratsiooni muutuste suhtes vedelas faasis, siis on selle potentsiaali väärtusel hüdrofoobsete süsteemide jaoks oluline tähtsus. Dzeeta-

[1] Joonisel 100 on kujutatud negatiivselt laetud pind, näiteks diarseentrisulfiidi mitselli tuuma pind. Positiivselt laetud pinna korral on arutluse käik loomulikult analoogiline.



Joon. 100. Adsorbse ja difuusse kihi ehitus olenevalt elektrolüüdi kontsentratsioonist vedelas faasis:

δ — adsorbne kiht; *mn* — adsorbse ja difuusse kihi eralduspind; c_1, c_2 ja c_3 — elektrolüüdi kontsentratsioon vedelas faasis ($c_3 > c_2 > c_1$); Q_1, Q_2 ja Q_3 — kontsentratsioonidele c_1, c_2 *ja* c_3 vastav difuusse kihi paksus. *I* — graanul on laetud negatiivselt ($\zeta < 0$); *II* — isoelektriline olek ($\zeta = 0$); *III* — sooli ümberlaadumine ($\zeta > 0$).

potentsiaal etendab määravat osa kõigi elektrokineetiliste nähtuste (elektroosmoosi, elektroforeesi jt.) puhul. Ta määrab kindlaks kolloidosakeste elektroforeetilise ülekandumise suuna ja kiiruse. Dzeetapotentsiaal on ka tähtsamaid tegureid, millest oleneb soolide püsivus. Elektrokineetilise potentsiaali väärtuse ja märgi igasugune muutumine võib põhjustada soolides olulisi muutusi, kaasa arvatud kolloidlahuse täielik lagunemine ja dispersse faasi sadestumine (koagulatsiooni protsess, vt. § 6).

§ 5. ISOELEKTRILINE OLEK. Elektrolüüdi teatava kontsentratsiooni korral võib toimuda kõigi vastasioonide täielik üleminek difuussest kihist adsorbsesse kihti. Difuusne kiht lakkab sel juhul eksisteerimast. Elektrokineetiline potentsiaal muutub nulliks (termodünaamiline potentsiaal jääb muutumatuks). Kolloidosakesed lakkavad liikumast välise elektrivälja mõjul ja elektroforeesi kiirus muutub nulliks. Sooli sellist olekut nimetatakse isoelektriliseks olekuks. Toome selle kohta mõningaid näiteid.

I. Diarseentrisulfiidi mitsell.

a) Mitselli üleminek isoelektrilisse olekusse ($x \to 0$, $n - x \to n$):

$$\{[As_2S_3]_m/\underbrace{nHS' + (n-x)H^+}_{\text{adsorbne kiht}}\}^{x-} + \underbrace{xH^+}_{\text{difuusne kiht}}$$

b) Mitsell isoelektrilises olekus ($x = 0$, $n - x = n$):

$$\{[As_2S_3]_m/\underbrace{nHS' + nH^+}_{\text{adsorbne kiht}}\}^0$$

II. Raud(III)hüdroksiidi mitsell.

a) Mitselli üleminek isoelektrilisse olekusse ($x \to 0$, $n-x \to n$):

$$\{[Fe(OH)_3]_m/\underbrace{nFeO^{\cdot} + (n-x)Cl'}_{\text{adsorbne kiht}}\}^{x+} + \underbrace{xCl'}_{\substack{\text{difuusne}\\ \text{kiht}}}$$

b) Mitsell isoelektrilises olekus ($x=0$, $n-x=n$):

$$\{[Fe(OH)_3]_m/\underbrace{nFeO^{\cdot} + nCl'}_{\text{adsorbne kiht}}\}^{0}$$

Elektrolüüdi kontsentratsiooni suurenemisel x väärtus väheneb (osa vastasioone läheb difuussest kihist üle adsorbsesse kihti), $n-x$ väärtus aga suureneb, lähenedes n-le. Mida suurem on elektrolüüdi kontsentratsioon, seda väiksem on x väärtus ja seda lähemal on $n-x$ väärtus n-le. Isoelektrilises olekus $x=0$ ja $n-x=n$. Difuusset kihti pole sel juhul enam olemas; mitselli mõõtmed on vähenenud graanuli mõõtmeteni.

Eespool toodut kokku võttes võime öelda, et hüdrofoobse kolloidi sooli isoelektrilist olekut iseloomustavad järgmised tunnused.

1. Difuusset kihti kolloidosakese ümber pole (ioonatmosfääri paksus võrdub nulliga).
2. Mitsell on kokku surutud graanuli mõõtmeteni (mitselli ja graanuli mõisted langevad isoelektrilise oleku puhul ühte).
3. Ioonstabilisaator on täielikult koondunud adsorbsesse kihti ja viibib selles dissotsieerumata olekus.
4. Elektriline kaksikkiht asub adsorbses kihis.
5. Dispersse faasi elektrokineetiline potentsiaal võrdub nulliga. Graanuli laeng võrdub samuti nulliga.[1]
6. Isoelektrilises olekus pole võimalik teostada kolloidsüsteemi elektroforeesi (elektroforeesi kiirus võrdub nulliga).

Isoelektrilises olekus on sool kõige ebapüsivam; ta laguneb kergesti, kusjuures dispersne faas sadestub (koagulatsioon, § 6).

N. P. Peskov eristab disperssete süsteemide kahte liiki püsivust:

a) kineetilist püsivust, mille all tuleb mõista dispersse süsteemi püsivust raskusjõu (või tsentrifugaaljõu) toime suhtes; seda liiki püsivust põhjustab molekulaarkineetiline või (kolloidsüsteemide korral) Browni liikumine; kolloidsüsteemide kineetiline püsivus oleneb seega väga suurel määral osakeste mõõtmetest;

b) agregatiivset püsivust, s. o. püsivust agregatsiooni suhtes ehk, teiste sõnadega, antud süsteemi võimet säilitada talle omast dispersiooniastet.

Nimetatud seisukohast on molekulaardisperssetel süsteemidel piira-

[1] Näeme, et graanuli elektroneutraalsus pole antud juhul tingitud laengute kõrvaldumisest tuuma pinnalt. Ka isoelektrilises olekus jääb tuumal adsorbeerunud ioonide hulk muutumatuks, kuid need ioonid on täielikult neutraliseeritud adsorbsesse kihti koondunud vastasioonide poolt (vt. joon. 100, *II*).

matu agregatiivne püsivus. Kolloidsüsteemidel oleneb seda liiki püsivus sooli koostisest, osakeste ehitusest ja sooli olekust. Isoelektrilises olekus näiteks on sooli agregatiivne püsivus minimaalne.

§ 6. HÜDROFOOBSETE KOLLOIDIDE KOAGULATSIOON ELEKTROLÜÜTIDE TOIMEL. Kolloidsüsteemis kolmanda komponendina sisalduv ioonstabilisaator (vees lahustuv elektrolüüt) takistab oma juuresolekuga koagulatsiooni protsessi, s. o. annab soolile teatava püsivuse. Ionogeense komponendi stabiliseeriv toime on seotud elektrilise kaksikkihi tekkimisega kolloidosakese tuuma ümber. Välist difuusset kihti (ioonatmosfääri) moodustavate vastasioonide tugev hüdratatsioon kindlustab nende sideme dispersioonikeskkonnaga. Teiselt poolt on samad vastasioonid elektrostaatiliste jõudude abil seotud tuumal adsorbeerunud ioonidega. Ioonstabilisaator loob seega pideva ülemineku lahustumatult tuumalt dispersioonikeskkonnale. Tugevasti hüdratiseerunud ioonatmosfäär kolloidosakese ümber on tähtsaks soolide püsivust tagavaks teguriks, sest ta takistab kolloidosakeste agregatsiooni (liitumist). Difuusse kihi ehitusest on tingitud elektrokineetilise potentsiaali tekkimine osakeste liikumisel. Kõigil antud aine soolis leiduvatel graanulitel on üks ja sama laengumärk. Nii näiteks kannavad kõik graanulid As_2S_3 soolis negatiivset laengut, $Fe(OH)_3$ soolis positiivset laengut jne. Graanulite ühemärgilised laengud takistavad mitsellide lähenemist üksteisele Browni liikumise korral ja vähendavad sellega osakeste võimalust liituda suuremateks agregaatideks.

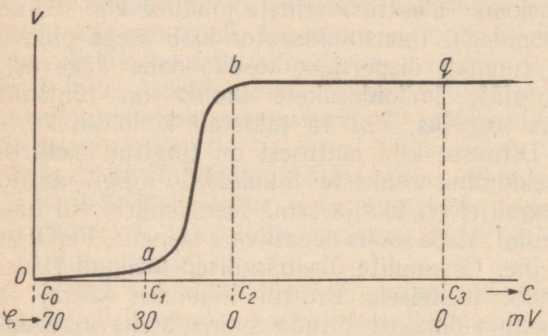
Seega näeme, et soolis leiduv kolmas komponent avaldab soolile stabiliseerivat mõju peamiselt kahe teguri kaudu, milleks on a) graanuli elektrilaeng (dzeetapotentsiaal) ja b) ioonide, eriti graanuliga seotud difuusse kihi (mitselli väliskihi) vastasioonide hüdratatsioon. Kõik tegurid, mis suurendavad dzeetapotentsiaali väärtust ja mitselli hüdratatsiooniastet, suurendavad ühtlasi ka sooli püsivust. Ja vastupidi — igasugune kolloidlahusele avalduv välismõju, mille tulemuseks on elektrokineetilise potentsiaali ja mitselli hüdratatsiooniastme vähenemine, soodustab kolloidsüsteemi lagunemist, s. o. kolloidi koagulatsiooni.

Dzeetapotentsiaali väärtus ja mitselli hüdratatsiooniaste olenevad ioonatmosfääri paksusest. Ühtlasi aga teame, et ioonatmosfäär reageerib väga tundlikult elektrolüüdi kontsentratsiooni väikseimalegi muutumisele vedelas faasis. Elektrolüütide lisamise teel saame elektrokineetilist potentsiaali ja järelikult ka graanuli laengut vähendada nullini. Ioonatmosfääri paksus muutub seejuures samuti võrdseks nulliga ja mitselli hüdratatsioon saavutab miinimumi (mitselli hüdratatsioon väheneb järsult dzeetapotentsiaali kahanemisel). Sool läheb üle isoelektrilisse olekusse. Selles olekus on sooli püsivus (stabiilsus) minimaalne. Laengust vabanenud osakesed puutuvad Browni liikumisel üksteisega kokku ja liituvad suuremateks sekundaarseteks osakes-

teks, sekundaarsed osakesed ühinevad omakorda tertsiaarseteks jne. Selle tulemusel moodustuvad suured räitsakad, toimub sedimentatsioon ja sool kui kolloiddispersne süsteem lakkab eksisteerimast.

Arvukad uurimised on näidanud, et kolloidi koagulatsiooni protsess hakkab märgatava kiirusega toimuma juba tunduvalt enne graanulite täielikku neutraliseerumist, s. o. enne isoelektrilise oleku saabumist. Elektrokineetilise potentsiaali maksimaalset väärtust, mille puhul koagulatsioon omandab märgatava kiiruse, nimetatakse **kriitiliseks dzeetapotentsiaaliks**. Paljude ainete soolidel on kriitilise dzeetapotentsiaali väärtus 25. . .30 mV piires.

Kui dzeetapotentsiaal on kriitilisest suurem, siis on soolid praktiliselt püsivad, kui aga väiksem, siis ebapüsivad.



Joon. 101. Koagulatsiooni kiiruse olenevus elektrolüüdi kontsentratsioonist.

Joonisel 101 on kujutatud koagulatsiooni kiiruse muutumine olenevalt elektrolüüdi kontsentratsioonist soolis (järelikult ka dzeetapotentsiaali väärtusest). Abstsissteljele on kantud elektrolüüdi kontsentratsioonid *c*, mille all on toodud vastavad elektrokineetilise potentsiaali ζ väärtused millivoltides. Ordinaatteljele on kantud koagulatsiooni kiirused *v*.

Oletame, et elektrolüüdi kontsentratsioonile c_0 vastab elektrokineetiline potentsiaal ζ=70 mV. Sellistes tingimustes on sool püsiv. See avaldub konkreetselt selles, et osakeste mõõtmed ja osakeste arv sooli ruumalaühikus aja jooksul praktiliselt ei muutu. Browni liikumisest osavõtvad mitsellid saavad üksteisele läheneda ainult teatava piirini, mis asetseb väljaspool vastastikuse külgetõmbe sfääri, kusjuures graanulite samanimeliste laengute mõjul tõukudes eemalduvad nad kohe jälle üksteisest. Tänu sellele ei suuda primaarsed osakesed liituda suuremateks agregaatideks ja koagulatsiooni ei esine. Koagulatsiooni kiirus on praktiliselt võrdne nulliga.

Väikeste, kuid üha suurenevate elektrolüüdi hulkade lisamisel soolile kasvab koagulatsiooni kiirus väga aeglaselt (kõvera lõik *Oa* joonisel 101). Elektrolüüdi kontsentratsioon c_1 vastab kriitilisele dzeetapotentsiaalile (ζ=30 mV). Selles punktis toimub kolloidi koagulatsioon juba märgatava kiirusega ($v=\overline{ac_1}$). Kontsentratsiooni edasine

väga väike suurenemine kutsub esile dzeetapotentsiaali vastava vähenemise, mille puhul koagulatsiooni kiirus kasvab järsult (kõvera lõik *ab*). Elektrolüüdi kontsentratsioon c_2 vastab sooli isoelektrilisele olekule ($\zeta=0$). Koagulatsiooni kiirus saavutab selles punktis oma maksimaalse väärtuse ($v=\overline{bc_2}$). Elektrolüüdi kontsentratsiooni edasine suurenemine väärtusteni c_3, c_4 jne. ei muuda enam elektrokineetilise potentsiaali väärtust: ζ väärtus jääb võrdseks nulliga (kui ei toimu graanulite ümberlaadumist). Samuti ei muutu koagulatsiooni kiirus (lõik $\overline{bq}$ joonisel 101 toodud kõveral on paralleelne abstsissteljega). Sel juhul öeldakse, et sool on täielikult astabiliseerunud: osakeste iga kokkupõrkamine toob kaasa nende liitumise.

Ulatusliku katsematerjali põhjal on kindlaks tehtud seaduspärasus, mida tuntakse Schulze-Hardy' reeglina. See reegel on järgmine.

Koaguleerivat toimet avaldavad ainult need lisatava elektrolüüdi ioonid, mille laeng on vastandmärgiline graanuli laengule; ioonide koaguleerimisvõime suureneb järsult nende valentsi suurenemisel.

Loeme näiteks naatriumiooni koaguleerimisvõime võrdseks ühega ning võrdleme sellega teiste ioonide koaguleerimisvõimet:

Koaguleerivad ioonid (katioonid) . .	$Na^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$
Ioonide valents	+1	+2	+3
Koaguleerimisvõime	1	78	543

Toodud andmed näitavad, et valentsi suurenemisel kasvab ioonide koaguleerimisvõime tohutult. Üksikutel juhtudel võib kolmevalentsete ioonide koaguleerimisvõime ületada ühevalentsete ioonide koaguleerimisvõimet 1000...1500 korda (sama kontsentratsiooni puhul).

Hüdrofoobsete kolloidide koagulatsiooni võivad esile kutsuda ka elektrolüütide segud. Seejuures esineb kolm võimalust.

1. Segu komponentide koaguleerimisvõimed summeeruvad, s. t. segu koaguleerimisvõime on aditiivne.

2. Sageli väheneb antud elektrolüüdi koaguleerimisvõime teise elektrolüüdi lisamisel. Näiteks kaltsiumkloriidi koaguleerimisvõimet saab vähendada naatriumkloriidi lisamise teel. Seda nimetatakse ioonide antagonismiks. Viimane on iseloomulik erineva valentsiga ioonide segudele.

3. On võimalik ka vastupidine nähtus, mille puhul segatavad ioonid suurendavad vastastikku üksteise koaguleerimisvõimet. Sellist nähtust nimetatakse ioonide sünergismiks.

Lõpuks märgime, et koagulatsioon võib toimuda ka vastandmärgilise laenguga hüdrofoobsete kolloidide segunemisel teatavas kindlas vahekorras. Seda nimetatakse vastastikuseks koagulatsiooniks. Nii näiteks kutsub koagulatsiooni esile As_2S_3 hüdrosooli lisamine $Fe(OH)_3$ hüdrosoolile.

§ 7. DERJAGINI KOAGULATSIOONITEOORIA. Eelmises paragrahvis seletasime koagulatsiooni protsessi olemust Freundlichi adsorptsioonilise koagulatsiooniteooria põhjal. Selle teooria kohaselt peaks esinema täielik parallelism ioonide adsorptsiooni ja kolloidi koagulatsiooni nähtuste vahel. A. I. Rabinovitši töödest selgub aga, et sellist parallelismi tegelikult ei esine. Real juhtudel ei pea paika ka elektrostaatiline koagulatsiooniteooria, mis seletab koagulatsiooni protsessi ioonatmosfääri paksuse muutumisega elektrolüüdi lisamisel, mille tulemuseks on elektrokineetilise potentsiaali vähenemine. Mõnikord näiteks ei eelne nähtava koagulatsiooni algusele elektrokineetilise potentsiaali vähenemine, vaid vastupidi — suurenemine.

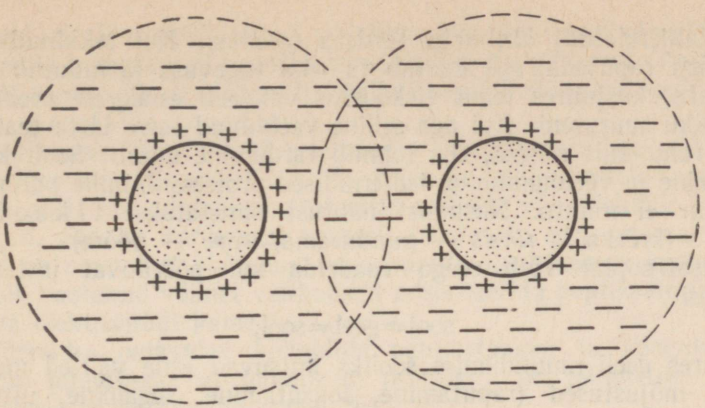
B. V. Derjagin, osalt koos L. D. Landauga (1945), arendas välja ja põhjendas uue koagulatsiooniteooria. Selle teooria aluseks on ühelt poolt van der Waalsi külgetõmbejõudude (kohesioonijõudude) tekkimine mitsellide vahel ja teiselt poolt tõukejõudude tekkimine ühetüübiliste elektriliste kaksikkihtidega kolloidosakeste vahel nende üksteisele lähenemise korral. Seejuures eeldatakse, et teooria, mille kohaselt kolloidsüsteemide püsivus on seoses dzeetapotentsiaali väärtusega, ei pea paika.

Kolloidosakesed suudavad üksteisele vabalt läheneda kauguseni umbes 10^{-5} cm. Edasisel lähenemisel kohtavad osakesed takistust mitsellide ioonatmosfääriga seotud solvaatkatete näol. Nimetatud takistuse ületamiseks vajalik energia kasvab kiiresti osakeste lähenemisel üksteisele ja saavutab maksimumi siis, kui osakestevaheline kaugus on $10^{-7}...10^{-8}$ cm. Osakestevahelised van der Waalsi jõud tugevnevad seejuures pidevalt, kuid nende kohesioonitoime on antud tingimustes märgatavalt nõrgem õhukeste solvaatkatete vastupanust (mida Derjagin nimetab «kiilrõhuks»). Osakestevahelised elektrostaatilised tõukejõud tekivad vaadeldaval juhul alles siis, kui osakeste ioonatmosfäärid vastastikku kattuvad (joon. 102). See kutsub esile ioonide ümberjaotumise mitsellide ioonatmosfäärides ja põhjustab uute tasakaalustamata elektrostaatiliste tõukejõudude tekkimise osakeste vahel.

Kui mitsellidevaheline kaugus väheneb alla $10^{-7}...10^{-8}$ cm, siis läheneb kiilrõhk kiiresti nullile, van der Waalsi külgetõmbejõud mitsellide vahel omandavad suure ülekaalu ja algab osakeste agregatsioon, s. o. toimub koagulatsioon.

Elektrolüüdi lisamisel kolloidsüsteemile (hüdrofoobse kolloidi soolile) väheneb mitsellide ioonatmosfääri paksus ja nõrgeneb kiilrõhk. Mitsellidevahelised külgetõmbejõud saavutavad ülekaalu tõukejõudude suhtes ja tekivad soodsamad tingimused osakeste ühinemiseks.

Üldse tuleb märkida, et kolloidlahuste stabilisatsiooni ja koagulatsiooni protsessid on väga keerukad. Nende edasine uurimine toob pidevalt esile uusi asjaolusid, mis nõuavad seletamist. V. A. Kargin tõestas näiteks suure hulga tüüpiliste kolloidsüsteemide puhul, et kolloidsüsteemide stabiliseerumine ja koaguleerumine on seotud mitmesuguste keemiliste reaktsioonidega koaguleeriva elektrolüüdi ja



Joon. 102. Kahe sfäärilise osakese ioonatmosfääride kattumine.

kolloidosakestel adsorbeerunud ainete vahel. Selle tulemusel muutub osakeste pinna keemiline loomus ja komplitseerub koagulatsiooniprotsessi mehhanism. Tuntakse kolloidsüsteeme, mis säilitavad oma püsivuse ka pärast stabiliseeriva elektrolüüdi täielikku kõrvaldamist, s. o. elektrilaengute äravõtmist osakestelt. Selliste süsteemide hulka kuuluvad näiteks ränioksiidi, alumiiniumoksiidi ja alumosilikaatide hüdrosoolid. Nende ainete mitsellidel on suur hüdrofiilsus ja nad moodustavad üleminekulise loomusega (tüüpiliste hüdrofoobsete ja hüdrofiilsete süsteemide vahepealseid) soolisid. Sellistel juhtudel piisab osakeste hüdratatsioonist kolloidsüsteemi täielikuks stabiliseerimiseks.

Nagu on selgunud, etendavad eespool mainitud protsessides tähtsat osa kolloidosakeste mõõtmed ja kuju. Osakeste pinna struktuur võib olla väga ebaühtlane, eriti kui osakesed on pikerguse kujuga. Sellise pinna üksikud piirkonnad võivad üksteisest erineda mitte ainult potentsiaali väärtuse, vaid tõenäoliselt ka potentsiaali märgi poolest, samuti laengu tiheduse poolest. Kolloidosake kujutab enesest sel juhul erilist makrodipooli (sellistel osakestel on täheldatud tohutute dipoolmomentide esinemist). Selle tulemusel hüdratiseerub osakeste pind ebaühtlaselt, mis omakorda põhjustab erinevaid tingimusi kolloidosakese ja dispersioonikeskkonna vahelisel piirpinnal. Täpsustamist vajab küsimus intermitsellaarse vedeliku kui dispersioonikeskkonna koostise (eriti ioonilise koostise) mõjust kõnesolevate protsesside kulgemisele.

Hüdrofoobsete kolloidide koagulatsiooni protsessi olemuse uurimine jätkub. Tuleb märkida, et tähtsa panuse selle probleemi lahendamiseks on andnud nõukogude teadlased.

§ 8. TIKSOTROOPIA. Lisades $Fe(OH)_3$ soolile mingit koaguleerivat elektrolüüti (näiteks NaCl) sellisel hulgal, millest ei piisa kolloidi täielikuks koaguleerimiseks, näeme, et sooli viskoossus hakkab järkjärgult suurenema. Teatava aja möödumisel muutub sool (kui ta pole

väga lahjendatud) ühtlaseks tardeks (geeliks). Kui tekkinud tarret tugevasti raputada, siis kaotab ta oma tugevuse ja muutub uuesti liikuvaks, kusjuures tema viskoossus väheneb esialgsele soolile iseloomuliku suuruseni. Kui aga selline veeldunud tarre jätta teatavaks ajaks rahulikult seisma, siis toimub tardumine uuesti. Sooli korduv tardumine ja veeldumine on isotermilised protsessid, mille puhul temperatuur ei muutu. Niisugust nähtust nimetatakse *tiksotroopiaks* (kreeka k. *tiksis* — puudutama, *trope* — pööre).

Tiksotroopiat võib seega vaadelda kui pöörduvat isotermilist protsessi

$$\text{sool} \rightleftarrows \text{geel} \rightleftarrows \text{sool},$$

kusjuures geeli muundumise sooliks kutsuvad esile välised mehhaanilised mõjustused (raputamine, loksutamine, segamine, ultraheli-lainete mõju jne.).

Tiksotroopia on võrdlemisi levinud nähtus. See esineb alumiiniumhüdroksiidi, kroom(III)hüdroksiidi, vanaadium(V)oksiidi ja mitmesuguste teiste ainete soolide puhul. Geele, mis tekivad selliste ainete soolide tardumisel ja mida on võimalik pöörduvalt veeldada mitmesuguste mehhaaniliste mõjustuste abil, nimetatakse *tiksotroopseteks geelideks*. On tähele pandud, et kõige sagedamini tekivad tiksotroopsed geelid osakeste puhul, millel on mittesfääriline (näiteks kepitaoline) kuju.

Tiksotroopia esineb suhteliselt kitsas sooli, samuti ka koaguleeriva elektrolüüdi kontsentratsiooni piirkonnas. Pöörduvaks (tiksotroopseks) tardumiseks on vajalik teatav kindel dzeetapotentsiaali väärtus, mis on suurem kriitilisest potentsiaalist. Sel juhul on kolloidosakeste laeng küll esialgsest väiksem, kuid siiski liiga suur sooli täielikuks koagulatsiooniks. Neis tingimustes muutuvad juba märgatavaks dispersse faasi osakeste vahelised külgetõmbejõud, mille mõjul moodustub ühtne struktuurivõre, karkass. Mehhaanilise segamise korral katkevad sidemed dispersse faasi osakeste vahel ja tiksotroopne geel läheb üle sooliks. Kui segamine lõpetatakse, siis sidemed taastuvad[1] (sool läheb üle tiksotroopseks geeliks) jne. Sellised muundumised võivad korduda mistahes arv kordi.

Tiksotroopiat võib täheldada ka jämedisperssete süsteemide puhul.

§ 9. PEPTISATSIOON. Kolloidi koaguleerumisel tekkiv sade moodustab sageli tarde. Seetõttu nimetatakse seda *koageeliks*. Paljude ainete koageele on võimalik uuesti sooliks üle viia, kui neid töödelda teatavate kindlate elektrolüütidega. Raud(III)hüdroksiidi koageeli näiteks saab sooliks muuta, kui $Fe(OH)_3$ sadet töödelda $FeCl_3$ vesilahusega. Viimasega segunemisel moodustab geel $Fe(OH)_3$ soolile iseloomuliku pruuni värvusega kolloidlahuse. Analoogiliselt $FeCl_3$ lahusega toimivad $Fe(OH)_3$ koageelisse ka $AlCl_3$, HCl ja teiste taoliste ainete

[1] Sidemete järkjärguline taastumine on tingitud osakeste kokkupõrgetest Browni liikumisel.

lahused. Sooli saamist antud vedelikus lahustumatust ainest teatava kolmanda komponendi kaasabil nimetatakse peptisatsiooniks. Ainet (kolmandat komponenti), mille kaasabil saadakse sool, nimetatakse peptisaatoriks.

Peptisatsiooni protsessi seletatakse adsorptsiooniliste nähtustega. Et koageeli uuesti sooliks üle viia, tuleb kolloidosakestele tagasi anda nende poolt koagulatsiooni protsessis osaliselt või täielikult kaotatud laengud. See on võrdlemisi kergesti teostatav, sest primaarsed osakesed on omavahel ühinenud üsna hõreda struktuuriga koagulaadiks ega ole kaotanud võimet valikuliselt adsorbeerida peptisaatorina kasutatava elektrolüüdi ioone.

Võrreldes omavahel kolloidide peptisatsiooni ja koagulatsiooni, jõuame järeldusele, et nimetatud protsessid on teineteisele vastassuunalised ja pöörduvad (tabel 36).

Tabel 36

KOAGULATSIOONI JA PEPTISATSIOONI PROTSESSIDE VORDLUS

Koagulatsioon	Peptisatsioon
Kolloidosakeste laeng väheneb	Kolloidosakeste laeng suureneb
Mitselli normaalne struktuur hävib: difuusne ioonatmosfäär kaob, osakeste hüdratatsioon väheneb järsult	Mitselli normaalne struktuur taastub: ilmub difuusne ioonatmosfäär, taastub osakeste hüdratatsioon, mis kindlustab sooli stabiliseerumiseks vajaliku sideme tahke faasi ja dispersioonikeskkonna (vedeliku) vahel
Osakestevahelised külgetõmbejõud ületavad ühemärgiliste laengute vahelisi tõukejõudusid	Ühemärgiliste laengute vahelised tõukejõud ületavad osakestevahelisi külgetõmbejõudusid
Osakesed ühinevad agregaatideks, sool muutub koageeliks	Osakeste agregaadid lagunevad, koageeli osakesed eemalduvad üksteisest, koageel muutub uuesti sooliks
Osakeste suurenemise tõttu lakkab Browni liikumine	Kolloidosakeste Browni liikumine taastub

Hüdrofoobsete soolide peptisatsioon ja koagulatsioon ei haara kolloidosakeste tuumade sisemust. Need protsessid toimuvad õhukestes kihtides kolloidse faasi ja vedeliku piirpinnal (nimetatud kihtide paksus on samas suurusjärgus molekulide mõõtmetega). Seetõttu ei kehti siin tavalistele keemilistele reaktsioonidele iseloomulikud stöhhiomeetrilised suhted: nii peptisatsiooniks kui ka koagulatsiooniks on enamikul juhtudel vajalikud suhteliselt väga väikesed elektrolüüdi hulgad. Näiteks $Fe(OH)_3$ koageeli peptiseerimiseks piisab sadu kordi väiksemast HCl kogusest kui sademe lahustamiseks vastavalt võrrandile

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O.$$

Tehakse vahet adsorptsioonilise ja dissolutsioonilise peptisatsiooni vahel. Adsorptsioonilist peptisatsiooni iseloomustab igasuguste

keemiliste protsesside puudumine peptiseeruva aine ja peptisaatori vahel. Näiteid: loomse söe dispergeerumine orgaaniliste aluste või hapete toimel, vees lahustumatu valkaine globuliini peptiseerumine leelismetallide neutraalsete soolade toimel.

Dissolutsioonilise peptisatsioon haarab selliseid juhtumeid, kus peptisatsiooni protsess on seotud kolloidosakese pinnal asetsevate molekulide osavõtuga keemilisest reaktsioonist. Seejuures tekib vees lahustuv elektrolüüt (ionogeenne kompleks), mis etendab peptisaatori osa. Peptisaatori ühemärgilised ioonid jäävad seotuks koageeli osakestega (kas adsorptsiooniliselt või keemiliste sidemete arvel), teisemärgilised ioonid aga võtavad osa difuusse kihi moodustamisest. Dissolutsioonilise peptisatsiooni protsess koosneb seega kahest faasist:

a) lahustuva elektrolüüdi (peptisaatori) tekkimisest keemilise reaktsiooni tulemusel;

b) koageeli adsorptsioonilisest toimest peptisaatorisse, mille tulemuseks on mitselli moodustumine ja geeli peptiseerumine.

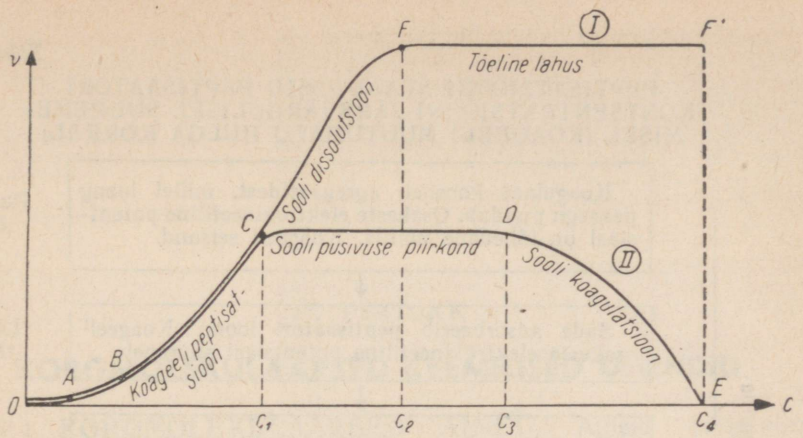
Näidetest dissolutsioonilise peptisatsiooni kohta võib nimetada metallide hüdroksiidide peptiseerumist hapete toimel, tinahappe geeli peptiseerumist leeliste toimel jne.

Tuleb märkida, et paljudel juhtudel on tegemist segatüüpi peptisatsiooniga. Puhtakujuline adsorptsiooniline peptisatsioon on tõenäoliselt üldse harva esinev nähtus.

§ 10. PEPTISATSIOONI MÕJUSTAVAD TEGURID. Peptisatsioon kui kolloidide lahustumise protsess sõltub mitmesugustest teguritest, mis ei mõjusta kristalloidide lahustumist. Vaatleme neist tegureist tähtsamaid.

1. Sademe struktuur. Sademe (koagulaadi) struktuur etendab peptisatsiooni protsessis väga tähtsat osa. Kõige kergemini peptiseeruvad värskelt tekkinud, tugevasti hüdratiseerunud sademed. Koagulaadi agregaatides üksikute osakeste ümber säilinud vedeliku molekulid takistavad sel juhul osakeste tihedamat liitumist. Peptisaator pääseb hõreda struktuuriga koagulaadi osakestele hästi ligi ja suudab neid üksteisest lahutada. Eriti kergesti peptiseeruvad tardetaolised koagulaadid, näiteks ränihappe, volframhappe ja paljude metallide hüdroksiidide koageelid.

2. Koageeli vanus. Vananemisprotsessid avaldavad koageeli peptiseeritavusele negatiivset mõju. See tuleb sellest, et koageel muutub vananemisel tihedamaks. Temas võib toimuda sisemine ümberkristalliseerumine, mille tulemuseks on suurte, massiivsete kristalliliste osakeste tekkimine. Selliste osakeste mõõtmed ületavad tunduvalt kolloidset dispersiooniastet ja peptisaatorid pole suutelised neid dispergeerima. Vananenud sademetel võib seetõttu üldse puududa peptiseerumisvõime. Analoogiliselt käituvad tihedad, ärakuivanud, tugevasti dehüdratiseerunud koageelid. Selliseid masse on mõnikord siiski võimalik peptiseerida, kui selleks kasutada keemilisi vahendeid, näiteks vahelduvat töötlemist hapete ja leelistega. Veevaba tinahapet näiteks saab peptiseerida, kui teda keeta leelistega. Kuumutatud raud(III)oksiid peptiseerub naatriumsilikaati sisaldava ränihappe toimel jne.



Joon. 103. Peptisatsiooni diagramm:
I — dissolutsiooniline peptisatsioon; *II* — adsorptsiooniline peptisatsioon; v — sooli «molaarne» kontsentratsioon; *c* — peptisaatori kaaluline kontsentratsioon.

3. Peptisaatori kontsentratsiooni mõju. Tabelis 37 ja joonisel 103 on skemaatiliselt kujutatud nähtusi, mis toimuvad ühesuguste koageeli hulkade töötlemisel suurenevate peptisaatori hulkadega.[1] Tabeli parempoolsel äärel on näidatud kõvera lõigud, mis ligikaudselt vastavad tabelis toodud staadiumidele.

Adsorptsioonilise peptisatsiooni korral oleneb tekkiva sooli maksimaalne peptisatsiooniaste peamiselt koageeli moodustavate primaarsete osakeste dispersiooniastmest. Sel juhul ainult taastuvad esialgses soolis sisaldunud mitsellid, mille koaguleerumisel tekkis vastav sade. Seda näitab asjaolu, et adsorptsioonilise peptisatsiooni korral jääb sooli «molekulaarne» kontsentratsioon ja osakeste dispersiooniaste muutumatuks ka siis, kui koagulatsioon ja peptisatsioon korduvalt vahelduvad.

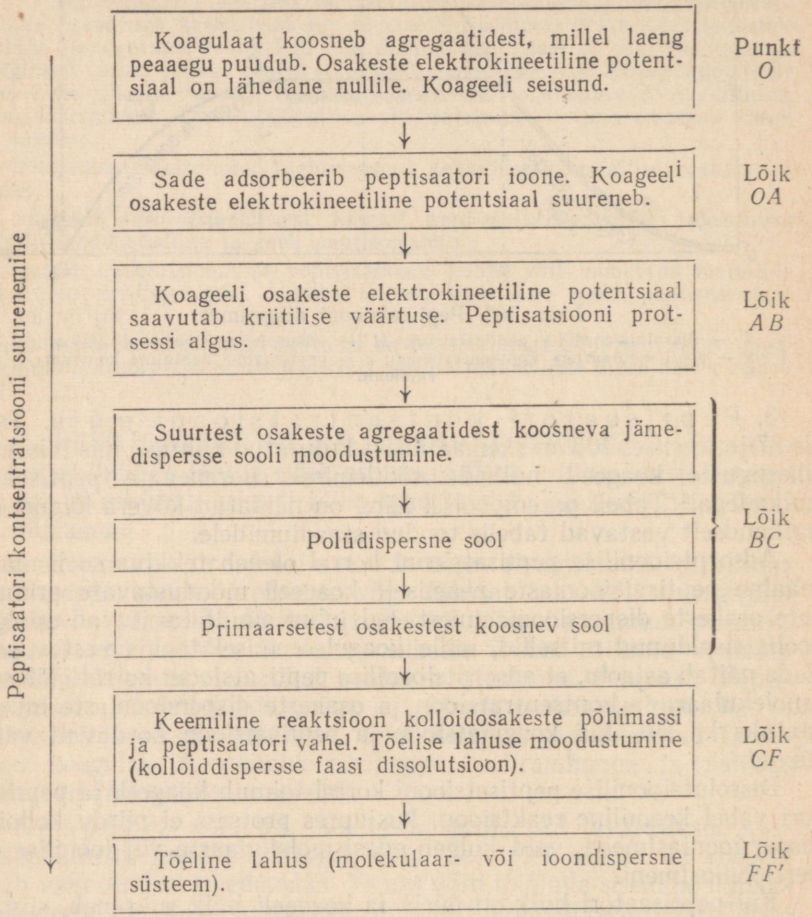
Dissolutsioonilise peptisatsiooni korral toimub koageeli ja peptisaatori vahel keemiline reaktsioon, kusjuures protsess ei piirdu kolloidse dispersiooniastmega, vaid kulgeb edasi molekulaarse või ioonilise dispersiooniastmeni.

Kui peptisaatori hulk on püsiv ja koageeli hulk suureneb, siis viimase peptiseeritavus algul kasvab, saavutab maksimumi ja hakkab seejärel kahanema. Niisugust seaduspärasust võib täheldada paljude

[1] Peptisatsiooni protsessi on joonisel iseloomustatud sooli ruumalaühikus sisalduvate osakeste hulga (sooli «molekulaarse» kontsentratsiooni) muutumise kaudu. Nimetatud protsessi kvantitatiivset külge võimaldab iseloomustada ka kolloidlahuse kaalulise kontsentratsiooni muutumine. Kui aga peptisatsioon läheb küllalt kaugele, siis võib saabuda selline moment, kus osakeste summaarne mass sooli ruumalaühikus enam ei muutu, nende hulk aga kasvab edasi (suuremate osakeste lagunemine primaarseteks). Seetõttu iseloomustab «molekulaarse» kontsentratsiooni muutumine peptisatsiooni protsessi paremini. Eriti tähtis on see siis, kui protsessi jälgitakse kuni tõelise lahuse moodustumiseni (kõver *1* joonisel 103).

Tabel 37

PEPTISATSIOONI STAADIUMID PEPTISAATORI KONTSENTRATSIOONI JÄRKJÄRGULISEL SUURENEMISEL (KOAGEELI MUUTUMATU HULGA KORRAL)



kolloidsüsteemide puhul ja seda nimetatakse s a d e m e r e e g l i k s. Tekkivate soolide koostis ja dispersiooniaste pole seejuures ühetaolised: mida rohkem sadet tuleb peptisaatori antud hulga kohta, seda väiksem on sooli dispersiooniaste ja seda suuremad on dispersse faasi osakesed.

Peptisatsiooni protsessile avaldavad mõju ka mehhaanilised mõjustused. Segamine näiteks soodustab tavaliselt peptisatsiooni. Temperatuuri tõusmisel peptisatsiooni kiirus harilikult kasvab.

17. PEATÜKK

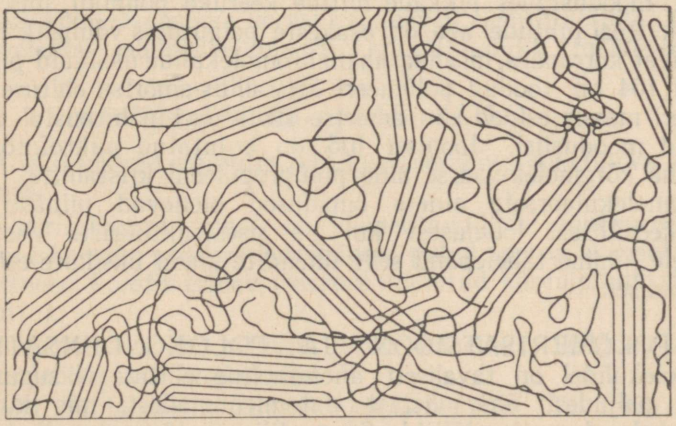
KÕRGMOLEKULAARSED KEEMILISED ÜHENDID

§ 1. KÕRGMOLEKULAARSED AINED. Aineid jaotatakse molekulide suuruse järgi madal- ja kõrgmolekulaarseteks, ehkki teravat piiri ühtede ja teiste vahel pole muidugi olemas.

Madalmolekulaarsete ainete hulka kuuluvad näiteks H_2O, C_2H_5OH, As_2S_3, $C_{12}H_{22}O_{11}$ jt. Nende ainete molekulmass ulatub tavaliselt mõnekümnest süsinikuühikust mõnesajani. Madalmolekulaarsed vees lahustuvad ained ei moodusta kolloidsüsteeme, vees lahustumatud ained aga moodustavad neid stabilisaatorite vahetul osavõtul.

Kõrgmolekulaarseteks loetakse aineid, mille molekulmass ületab 10 000 ja võib ulatuda sadade tuhandeteni. Selliseid tohutult suuri molekule nimetatakse makromolekulideks (kreeka k. *makros* — suur). Kõrgmolekulaarsete ainete hulka kuuluvad paljud looduslikud ühendid (valkained, kautšuk, süsivesikud), samuti rida kunstlikult valmistatavaid aineid.

Kõrgmolekulaarsed ained erinevad paljude omaduste poolest madalmolekulaarsetest ainetest. Nad on kindla sulamistemperatuurita



Joon. 104. Polümeeri kristallilis-amorfne ehitus.



Joon. 105. Polüpropüleeni ühe modifikatsiooni kristalliidid (125-kordsel suurendusel).

(pehmenevad teatavas temperatuurivahemikus või lagunevad sulamata), mittelenduvad (lagunevad enne keemistemperatuuri saavutamist) ja enamikul juhtudel raskesti lahustuvad, lahustumise korral aga moodustavad väga viskoosseid lahuseid. Paljudel kõrgmolekulaarsetel ainetel on suur mehhaaniline tugevus ja elastsus; neist saab valmistada õhukesi kilesid, peenikesi niite jne.

Kõrgmolekulaarsete ühendite sisestruktuuri uurimine röntgenikiirte abil on näidanud, et need ühendid esinevad tavaliselt amorfses olekus: lineaarsed makromolekulid paiknevad üksteise suhtes korrapäratult, moodustades pikkade niitide keeruka põimiku, mis meenutab vilti. Real juhtudel aga on osakeste paigutuses võimalik märgata ka teatavat korrapära, mis haarab makromolekulide üksikuid piirkondi. Joonisel 104 on toodud polümeeri kristallilis-amorfse ehituse skeem. Polümeeri massis esineb siin amorfse struktuuri põhitaustal ka kristalliitseid moodustisi. Joonisel 105 on kujutatud mikrofoto, millel võib näha kõrgmolekulaarse aine polüpropüleeni kristalliite.

Kõrgmolekulaarsete ainete omadused olenevad niihästi nende ainete keemilisest loomusest kui ka sisestruktuurist. Vastavatele andmetele juhime tähelepanu selle ühendite klassi üksikute esindajate tutvustamisel.

§ 2. POLÜMERISATSIOON JA POLÜKONDENSATSIOON. Makromolekulidel on tavaliselt ahelataoline ehitus. Niisugune ahel koosneb paljudest ühetaolistest aatomirühmadest, mis kujutavad endast ahela elementaarlülisid. Sünteetilise polümeeri polüvinüülkloriidi molekulil näiteks on järgmine ehitus:

$$...\underbrace{-CH_2-CHCl-}_{1.\ lüli}\underbrace{-CH_2-CHCl-}_{2.\ lüli}\underbrace{-CH_2-CHCl-}_{3.\ lüli}\underbrace{-CH_2-CHCl-}_{4.\ lüli}-...-$$

$$-\underbrace{CH_2-CHCl-}_{n.\ lüli}...$$

Selles ahelas kordub palju kordi elementaarlüli —CH_2—CHCl—, mis on tekkinud kloroeteeni (vinüülkloriidi) CH_2=CHCl kaksiksideme katkemisel:

$$\underset{\text{monomeer}}{CH_2=CHCl} \rightarrow \underset{\text{elementaarlüli}}{-CH_2-CHCl-}.$$

Polümerisatsioonireaktsiooni võrrand kirjutatakse vinüülkloriidi puhul järgmiselt:

$$nCH_2=CHCl \rightarrow (-CH_2-CHCl-)_n.$$

Võrrandi vasakpoolses osas tähistab *n* monomeeri (vinüülkloriidi) molekulide arvu, parempoolses osas aga polüvinüülkloriidi makromolekuli elementaarlülide arvu, s. o. polümerisatsiooniastet.

Et mingi monomeer saaks muutuda elementaarlüliks makromolekuli pikas ahelas, peab tema molekul ümber kujunema aatomirühmaks, millel on vähemalt kaks vaba valentsi (nagu nähtub eespool toodud näitest). Polümeersed ahelad võivad moodustuda kahel põhilisel viisil: 1) polümerisatsiooni teel ja 2) polükondensatsiooni teel.

1. Polümerisatsiooni korral tekivad elementaarlüli vabad valentsid monomeeri kaksiksideme (mõnel juhul ka kolmiksideme) katkemise arvel: A=A→ —A—A—. Ühendeid, mille molekulid sisaldavad kordseid (kaksik- või kolmik-) sidemeid, nimetatakse küllastumata ühenditeks. Polümerisatsioonireaktsiooni lähteaineiks saavad järelikult olla ainult küllastumata ühendid.

2. Polükondensatsiooni korral vabanevad elementaarlüli kaks vajalikku valentsi madalmolekulaarse kõrvalprodukti tekkimise arvel, näiteks

$$(H-A)+(B-OH) \rightarrow (-AB-)+H_2O.$$

Lülid A ja B võivad seejuures olla kas ühesuguse või erineva keemilise loomusega.

Polümerisatsiooni puhul on elementaarlülidel lähtemonomeeriga ühesugune koostis, polükondensatsiooni puhul aga on elementaarlülide ja monomeeri koostis erinev (eespool mainitud kõrvalprodukti eraldumise tõttu).

Polükondensatsiooni näitena võib nimetada tärklise tekkimist taimedes looduslikes tingimustes.

Tärklis on looduslik kõrgmolekulaarne aine. Ta tekib glükoosi $C_6H_{12}O_6$ polükondenseerumisel (glükoos on antud juhul monomeeriks).

Tärklise makromolekuli moodustumise protsessi võib kujutada järgmiselt:

$$\overbrace{}^{a}\quad\overbrace{\phantom{C_6H_{10}O_5—OH+H}}^{m_1}\quad\overbrace{\phantom{C_6H_{10}O_5—OH+H}}^{m_2}\quad\overbrace{}^{b}$$

$$...—\boxed{OH+H}—C_6H_{10}O_5—\boxed{OH+H}—C_6H_{10}O_5—\boxed{OH+H}—\rightarrow$$

$$\rightarrow ...—C_6H_{10}O_5—C_6H_{10}O_5—...+nH_2O,$$

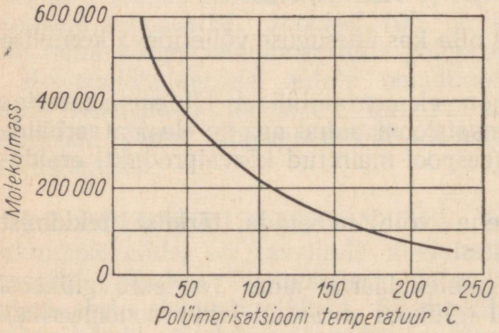
kus *a* ja *b* tähistavad võrrandis näitamata jäetud glükoosi molekulide koostisosi ning m_1 ja m_2 «terveid» glükoosi molekule. Võrrandi paempoolses osas on toodud osa glükoosi polükondensaadi (s. o. tärklise) ahelataolisest molekulist. Monomeeri (glükoosi) valem on $C_6H_{12}O_6$ ehk $H—C_6H_{10}O_5—OH$, makromolekuli kahevalentse elementaarlüli valem aga $—C_6H_{10}O_5—$. Nagu näeme, on monomeeri ja elementaarlüli atomaarsed koostised erinevad.

Polümerisatsiooni ja polükondensatsiooni kõrgmolekulaarseid produkte nimetatakse tavaliselt polümeerideks, ehkki õigem oleks neid nimetada vastavalt kõrgpolümeerideks ja kõrgpolükondensaatideks. Polümerisatsiooni või polükondensatsiooni astmest *n* sõltub tekkiva makromolekuli ahela pikkus ja polümeeri molekulmass. *n* väärtus oleneb paljudest teguritest: monomeeri keemilisest loomusest, sünteesi teostamise tingimustest (rõhust, temperatuurist, kasutatavate katalüsaatorite loomusest jne.).

Joonisel 106 on kujutatud polüstürooli $(—CH_2CHC_6H_5—)_n$ molekulmassi olenevus polümerisatsiooni temperatuurist. Joonisest selgub, et nimetatud polümeeri keskmine molekulmass väheneb järsult temperatuuri tõusmisel. Selline pilt on tüüpiline paljudele polümeeridele.

Polümerisatsiooni (polükondensatsiooni) aste *n* võib muutuda laiades piirides, ulatudes üksikutel juhtudel sadade tuhandeteni. Selliste polümeeride molekulmass väljendub miljonites ühikutes.

Polümeeride omadused olenevad suurel määral *n* väärtusest. Kui näiteks polüetüleeni puhul $n=20$, siis saame viskoosse vedeliku, kui $n=100$, siis pehme vahataolise aine ja kui $n=1000$ või üle selle, siis tahke produkti.



Joon. 106. Polüstürooli molekulmassi olenevus polümerisatsiooni temperatuurist.

Looduslikel polümeeridel sõltub *n* väärtus mitmetest bioloogilistest ja füsioloogilistest teguritest. Tselluloosi polükondensatsiooniaste näiteks pole kõigis taimedes kaugeltki ühesugune. Puuvillatselluloosil on *n* keskmine väärtus 10 800; makromolekuli võib siin kujutada valemiga $(C_6H_{10}O_5)_{10\,800}$. Sellele valemile vastab molekulmass 1 750 000. Lina puhul aga ulatub elementaarlülide arv makromolekulis 36 000-ni; linatselluloosi makromolekuli valem on $(C_6H_{10}O_5)_{36\,000}$ ja molekulmass 5 900 000.

Polümeeride süntees toimub ahelreaktsiooni mehhanismi kohaselt. Seejuures tekivad erineva pikkusega ahelad, mille *n* väärtus kõigub teatava keskmise suuruse ümber.

Makromolekule, mis on moodustunud ühest ja samast monomeerist, kuid koosnevad erinevast hulgast ühesugustest elementaarlülidest, nimetatakse polümeerhomoloogideks (kreeka k. *homos* — võrdne, ühesugune, *logos* — sõna, kõne, *homologia* — kooskõla). On ilmne, et polümeerhomoloogidel on alati ühesugune protsentuaalne koostis. Iga kõrgmolekulaarne aine kujutab endast praktiliselt teatavat polümeerhomoloogide kompleksi. Molekulmassiks loetakse sel juhul kõrgpolümeeri moodustavate üksikute polümeerhomoloogide molekulmasside keskmist väärtust.

§ 3. POLÜMEERIDE KLASSIFIKATSIOON MAKROMOLEKULIDE STRUKTUURI JA TEMPERATUURI TOIME JÄRGI.

Polümeerid erinevad üksteisest makromolekuli ahela ehituse poolest. Ahela koostise ja kuju järgi jaotatakse polümeere järgmisteks põhitüüpideks (joon. 107).

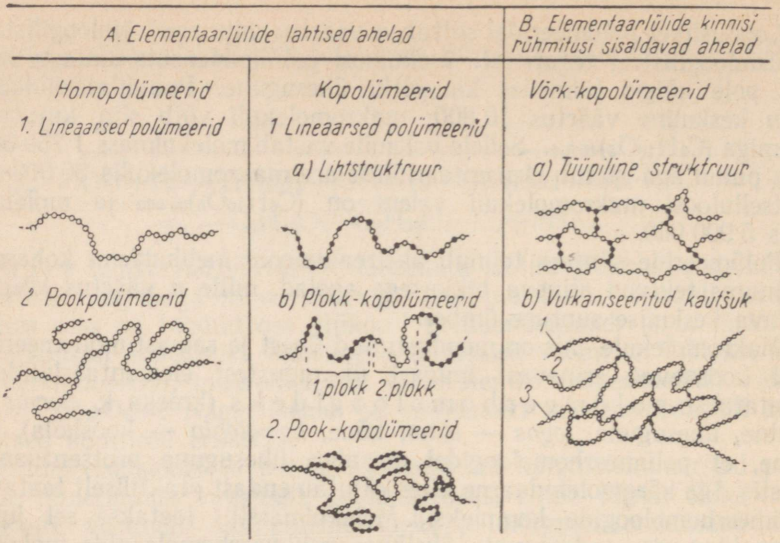
1. Homopolümeerid. Kõigil makromolekulide elementaarlülidel on ühesugune keemiline loomus. Näitena võib siin nimetada eespool mainitud polüvinüülkloriidi.

Homopolümeeride molekulid võivad olla kas lineaarse või hargnenud struktuuriga. Kui kõrvalahelad on pikkuselt võrreldavad peaahelaga, siis nimetatakse vastavat polümeeri pookpolümeeriks.

2. Kopolümeerid. Kopolümeerid tekivad siis, kui koos polümeriseeruvad (või polükondenseeruvad) erineva keemilise loomusega monomeerid. Tehakse vahet lineaarsete kopolümeeride ja pookkopolümeeride vahel.

Kui ühesuguse keemilise loomusega elementaarlülid moodustavad kopolümeeri ahelas vaheldumisi suuremaid gruppe (plokke), mis sisaldavad kümneid ja isegi sadu liikmeid, siis on tegemist plokk-kopolümeeriga. On saadud anorgaanilistest ja orgaanilistest komponentidest koosnevaid plokk-kopolümeere. Nende hulgast võiks eriti esile tõsta silikoonkautšukeid, mis sisaldavad süsiniku ja räni ühenditest koosnevaid plokke. Sellistel kautšukitel on suur tugevus ja soojakindlus.

Suur praktiline tähtsus on võrk-kopolümeeridel, mille sisestruktuuri aluseks on omavahel võrgutaoliselt ühendatud («vulkaniseeritud») lineaarsete polümeeriahelate ruumiline paigutus. «Vulkaniseerijateks»



Joon. 107. Makromolekulaarsete ahelate mitmesuguseid konfiguratsioone (heledad ja tumedad ringid tähistavad erineva keemilise loomusega elementaarlülisid). Vulkaniseeritud kautšuk: *1, 2, 3* — kautšuki üksikud makromolekulid; heledad ringid — elementaarlülid (—C_5H_8—); tumedad ringid — sillad (—S—).

on mingi madalmolekulaarse aine molekulid (või aatomid), mis polümeeriahelate keemiliselt aktiivseid rühmi sidudes moodustavad «sildu» üksikute ahelate vahel. Joonisel 107 on näitena toodud vulkaniseeritud kautšuki ehitus (*Vulcanus* — Vana-Rooma tulejumal). Kautšuki makromolekule ühendavateks sildadeks on siin väävli aatomid. Omavahel võivad reageerida ka polümeeride eneste aktiivsed rühmad.

Polümeeride füüsikalis-mehhaanilised ja keemilised omadused olenevad nende koostisest ja sisemisest ehitusest. Makromolekulide lineaarse struktuuriga ained näiteks on tavaliselt painduvad ja elastsed, pehmenevad temperatuuri tõusmisel lagunemiseta, moodustades viskoosseid sulatisi, ja lahustuvad mõningates vedelikes, kusjuures tekivad suure viskoossusega lahused. Polümeeri mehhaaniline tugevus oleneb makromolekulide pikkusest ja vastastikusest paigutusest. Kui makromolekulid paiknevad korrapäraste ridadena (kimpudena) teatavas kindlas suunas, siis mõjuvad nende vahel kohesioonijõud, mis suurendavad selliste kimpude tugevust. Kimpu kuuluvad erineva pikkusega molekulid pikendavad kimpu pidevalt (tuleb silmas pidada, et polümeeris leidub alati erineva polümerisatsiooniastmega osakesi). Selle tulemuseks on polümeeri suur tugevus, eriti tõmbetugevus. Sellega ongi seletatav sünteetiliste kiudude painduvus ja suur mehhaaniline vastupidavus.

Mida pikemad on polümeeri niiditaolised makromolekulid ja mida suurem on nende molekulide üksikute lülide polaarsuse aste, seda

tugevamad on nendevahelised kohesioonijõud. See avaldub polümeeri suuremas kõvaduses ja tugevuses, kõrgemas pehmenemistemperatuuris ja väiksemas voolavuses kuumutamisel. Polümeerid, mille makromolekulid ei sisalda polaarseid lülisid, säilitavad plastilisuse ka madalatel temperatuuridel (külmvoolavus).

Kõrvalahelate olemasolu makromolekulis avaldab samuti olulist mõju polümeeri omadustele. Kui kõrvalahelad on lühikesed ja asetsevad üksteisest suhteliselt kaugel, siis peaahela painduvus selle tõttu oluliselt ei vähene (võrreldes kõrvalahelateta lineaarse makromolekuli painduvusega). Tihedalt paiknevad kõrvalahelad aga takistavad makromolekulide lähenemist üksteisele, mistõttu nõrgenevad molekulidevahelised jõud. Selle tagajärjel suurenevad ühelt poolt polümeeri elastsus, plastilisus ja külmvoolavus, teiselt poolt aga väheneb tema mehhaaniline tugevus.

Kõige suuremat mõju avaldab polümeeri omadustele põiksidemete olemasolu tema struktuuris. Ruumilise struktuuriga polümeersetel materjalidel puudub võime lahustuda orgaanilistes lahustites. Kui põiksidemeid on suhteliselt vähe, siis toimub lahustumise asemel pundumine. Põiksidemete arvu suurenemisel väheneb ka polümeeri pundumisvõime, samuti väheneb plastilisus. Seevastu suureneb märgatavalt polümeeri kõvadus. Elastsus läheb järk-järgult üle hapruseks. Kõik see on seletatav sellega, et põiksidemete abil ühtseks struktuuriks «kokkuõmmeldud» lineaarsed makromolekulid ei saa vabalt üksteise suhtes ümber paigutuda.

Kui ruumilise struktuuriga polümeeris on palju erineva suunaga molekulidevahelisi keemilisi sidemeid, siis on tavaliselt tegemist väga kõva, paindumatu, mitteelastse materjaliga, millel on suur keemiline püsivus. Selline materjal on raskesti sulav ega lahustu orgaanilistes vedelikes.

Plastmasside tehnoloogias etendab tähtsat osa üksikute polümeeride erinev suhtumine temperatuuri toimesse. Selle tunnuse järgi jaotatakse plastmasse kahte suurde rühma: termoplastilisteks ja termoreaktiivseteks aineteks.

T e r m o p l a s t i l i s e d vaigud ja plastmassid pehmenevad kuumutamisel ning säilitavad plastilis-viskoosse oleku pikema ajavahemiku jooksul. Rõhu kasutamisel on võimalik pehmenenud plastmassist valmistada igasuguse kujuga tooteid. Jahtumisel plastiline materjal hangub, säilitades esialgsed omadused ja valuvormi kuju. Saadud eset on võimalik teistkordselt pehmendada ja uuesti vormida. Termoplastiliste materjalide hulka kuuluvad paljud lineaarsed polümeerid (polüetüleen, polüvinüülkloriid, pleksiklaas jt.).

Teise rühma moodustavad t e r m o r e a k t i i v s e d vaigud ja plastmassid. Neile on iseloomulikud järgmised omadused. Temperatuuril, mille puhul materjal saavutab plastilis-viskoosse oleku ja muutub vormitavaks, tekivad temas keemilised sidemed, mis ühendavad lineaarsed makromolekulid võrgutaoliseks ruumiliseks polümeeriks. Kui sellist materjali töödelda survevalu meetodil, siis säilitab ta pärast

jahtumist valuvormi kuju. Kuid materjali omadused on vahepeal muutunud: ruumilise struktuuri tekkimise tõttu on suurenenud mehhaaniline tugevus ja kuumakindlus, kuna lahustumisvõime on täielikult kadunud. Teistkordsel kuumutamisel materjal enam ei pehmene ega lähe üle plastilis-viskoossesse olekusse. Termoreaktiivsetest materjalidest võib nimetada fenoolformaldehüüdvaike.

§ 4. LOODUSLIKUD KÕRGMOLEKULAARSED AINED. Tähtsamate taimse või loomse päritoluga kõrgmolekulaarsete ainete hulka kuuluvad valkained (valgud), tärklis ja tselluloos, samuti kautšuk.

V a l k a i n e d. Valkained etendavad äärmiselt tähtsat osa kõigis elunähtustes. Nende ehitus on väga keerukas ja seda pole seni veel suudetud lõplikult selgitada. Põhjuseks on siin asjaolu, et valke on väga palju ja nende ehituses valitseb suur, võiks isegi öelda piiramatu mitmekesisus.

Valkude ehituses on ühist niipalju, et nende makromolekulid koosnevad sadadest lülidest, mis on omavahel ühendatud peptiidse sidemega:

$$\begin{array}{c} -C-N- \\ \| \quad | \\ O \quad H \end{array} \quad \text{ehk } -CO-NH-$$

Keemiliselt loomuselt kujutab iga lüli endast mingi aminohappe jääki. Need lülid moodustavad polüpeptiidseid ahelaid, millest igaüks sisaldab kümneid ja sadu erinevate aminohapete jääke.[1] On arvutatud, et kahekümnest erinevast aminohappest võib moodustuda $2{,}3 \cdot 10^{18}$ erinevat polüpeptiidset ahelat, milles iga aminohappe jääk esineb ainult üks kord. Tegelikult aga võib iga aminohappe jääk esineda valkaine molekulis mitte üksainus kord, vaid mitmeid kordi. Edasi on kindlaks tehtud, et oluline pole ainuüksi see, missuguste aminohapete jääkidest valkaine molekul koosneb, vaid ka nende happejääkide järjestus molekulis. Peale selle sisaldavad valkude molekulid palju erineva keemilise loomusega kõrvalahelaid, samuti ionogeenseid rühmi ($-COOH$, $-NH_2$), mis põhjustavad valkude amfoteersuse. Valgu molekuli üksikuid koostisosi ühendab omavahel molekulisiseste sidemete tihe võrk. Tüüpilise peptiidse sideme kõrval esineb siin ka teisi sidemeliike, eriti vesiniksidet. Seetõttu kujutab valkaine makromolekul endast väga suure püsivusega moodustist.

Molekulide kuju järgi eristatakse f i b r i l l a a r s e i d (ladina k. *fibra* — kiud) ja globulaarseid (ladina k. *globus* — kera) valke. Viimasel juhul on tegemist keerdu tõmbunud molekulidega, millel on kera või pöördellipsoidi kuju. Rõhuv enamik taimse päritoluga valkudest kuulub globulaarsete valkude hulka. Seejuures on võimalik mõlema vormi vastastikune teineteiseks üleminek.

[1] Tuletame meelde, et aminohapeteks nimetatakse orgaanilisi happeid, mille molekuli süsivesiniku radikaalis on vesiniku aatom asendunud aminorühmaga $-NH_2$. Näiteks CH_3COOH — etaanhape, CH_2NH_2COOH — aminoetaanhape.

Valkude molekulmassi ligikaudseteks piirideks on 17 500 (laktalbumiinil) ja 6 800 000 (hemotsüaniinil).

Ehkki valgu molekuli «selgrooks» on tugev polüpeptiidne ahel, on valkained suutelised osa võtma suurest hulgast kõige mitmekesisematest keemilistest reaktsioonidest. Seetõttu tuleb valkaineid lugeda keemiliselt aktiivseteks (labiilseteks) ühenditeks.

A. G. Passõnski järgi põhjustavad valkainete süsteemide labiilsust peamiselt kolm järgmist tegurit.

1. Valgu molekulide vahelised sidemed on tunduvalt nõrgemad gloobulisisestest sidemetest (nende sidemete tugevus moodustab ainult 1...2% gloobulisiseste sidemete tugevusest). Seetõttu iseloomustab valgusüsteemide agregatsioonitasakaalu suur liikuvus vastandina gloobulisisese konfiguratsiooni püsivusele. See põhjustab paljude kolloidsete valgusüsteemide labiilsust keskkonna koostise muutumisel.

2. Valgu molekul sisaldab suurt hulka mitmesuguseid reageerimisvõimelisi aatomirühmi ja radikaale (amino-, karboksüül-, hüdroksüül-, disulfiid-, imidasool- ja teisi rühmi). Nimetatud funktsionaalsete rühmade sisaldus põhjustab väga mitmekesiseid reaktsioone valkude ja neid ümbritsevas keskkonnas leiduvate ainete vahel. Valgud reageerivad kergesti kõige erinevamate ainetega: hapete ja leelistega, süsivesikute ja rasvadega, sooladega, vitamiinidega jne. Need reaktsioonid kulgevad aga ilma oluliste struktuurimuutusteta valgu molekulis endas, s. o. gloobulis.

3. Valgugloobulid on suutelised ümbritseva keskkonnaga vahetama üksikuid aminohappe jääke. Seda on kindlaks tehtud märgitud aatomite (^{15}N, ^{14}C, ^{2}H jt.) abil. Selline vahetus toimub ilma suuremate struktuurimuutusteta valkaine gloobulis kui tervikus. Analoogiliselt on võimalik asendada hoone müüritises üksikuid telliseid, ilma et hoone ise seejuures väheks.

Valkainete puhul esineb seega valgugloobuli püsivuse ning valgu keemiliste ja kolloidsete funktsioonide tohutu mitmekesisuse kui vastandlike omaduste sisemine ühtsus.

Valkude makromolekulidel on loomulikus olekus spiraalitaoline konfiguratsioon, mille poolest nad erinevad järsult kõigist sünteetilistest polümeeridest. Tänu sellisele konfiguratsioonile ja mitmesuguste molekulisiseste sidemete olemasolule on valgu molekulil teatavad kindlad mehhaanilised omadused, näiteks küllalt suur kõvadus ja elastsus. A. G. Passõnski andmetel on albumiinide spiraalitaoliste molekulide elastsusmoodul umbes 15...40 kG/mm², seega palju suurem kautšukite klassi kuuluvate polümeeride molekulide elastsusmoodulist.

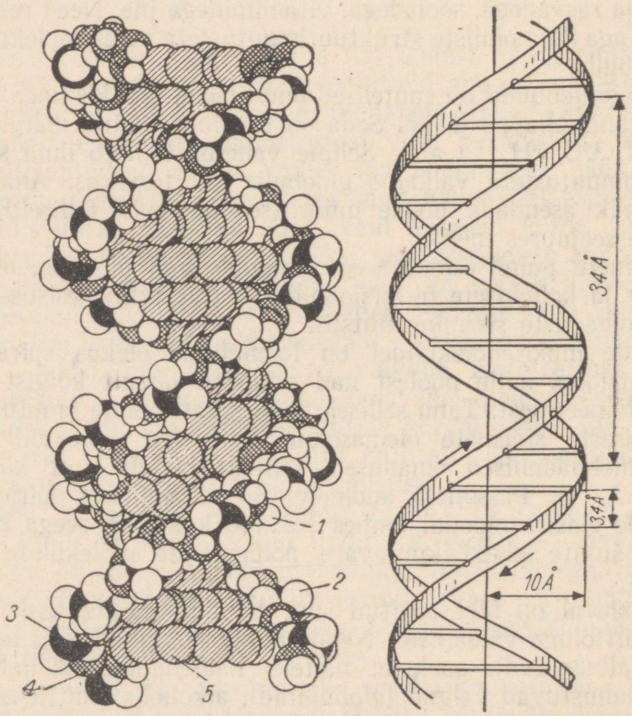
Tänapäeval on läbi uuritud suur hulk mitmesuguseid loomse ja taimse päritoluga valkaineid. Nende hulka kuuluvad vees lahustuvad valgud (albumiinid), soolade, näiteks naatriumkloriidi lahjendatud lahustes lahustuvad valgud (globuliinid), alkoholis lahustuvad valgud (prolamiinid, näiteks nisu gliadiin) jt.

Valke kasutatakse laialdaselt toiduainete tööstuses. Valkained on

tähtsaks tooraineks ka plastmasside tööstusele. Näitena võib mainida galaliiti, mida saadakse piimavalgu (kaseiini) töötlemisel formaldehüüdiga.

Siinkohal nimetame veel ühte omapärast kõrgmolekulaarset ainet, millele tänapäeval omistatakse väga suurt tähtsust bioloogilistes protsessides. See on desoksüribonukleiinhape (lühendatult DNH). Desoksüribonukleiinhapet eraldatakse rakutuumadest, millest tulenebki tema nimetus (ladina k. *nucleus* — tuum).

DNH makromolekuli ahel koosneb mitmest tuhandest elementaarlülist. Nende lülide mitmekesisus pole aga kuigi suur. Nad kujutavad endast ainult nelja lämmastikalust, mida nimetatakse nukleotiidideks (täpsemalt desoksüribonukleotiidideks). Need on adeniin, tümiin, guanidiin ja tsütosiin. Sellised lülid korduvad pidevalt DNH ahelataolises molekulis, mille tõttu seda võib nimetada polünukleotiidseks. Eriti suurt huvi pakub seejuures asjaolu, et mitmesuguseid viirusi, baktereid, loomseid kudesid jne. iseloomustab nukleotiidide erinev järjestus DNH makromolekuli ahelas. Ahela elementaarlülid on omavahel ühendatud fosforhappeestritena.



Joon. 108. Desoksüribonukleiinhappe kaksikspiraal.

Rakutuumas moodustab DNH kahest pikast, korrapäraselt ümber ühise telje keerdunud polünukleotiidsest ahelast koosneva kaksikspiraali (joon. 108). Numbritel on joonise vasakpoolses osas järgmine tähendus: *1* — H, *2* — O, *3* — P ja *4* — N fosforhappeestri ahelas, *5* — C ja N alustes.

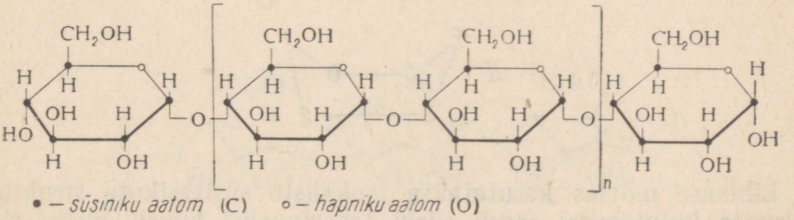
Joonise parempoolses osas on kujutatud DNH kaksikspiraali mudel. Spiraalikujulise redeli astmed tähistavad pindu, millel asetsevad DNH makromolekuli ahelate nukleotiidid, mis on omavahel paarikaupa ühendatud vesiniksidemete abil. Nende sidemete arvel liituvadki kaks ahelat ühtseks moodustiseks. 3,4 Å — kaugus kahe teineteise naabruses asetseva elementaarlüli (nukleotiidi) vahel, 10 Å — makromolekulaarse spiraali raadius, 34 Å — spiraali samm.

Ühe nukleotiidse lüli suhteline mass on keskmiselt 330. Et DNH molekul sisaldab tavaliselt kuni 3000 sellist lüli, siis on kogu polünukleotiidi molekulmass umbes üks miljon. On aga olemas ka DNH molekule, mis sisaldavad 20 000...25 000 nukleotiidi. Makromolekul on sel juhul nii suur, et teda on võimalik näha elektronmikroskoobi abil. Lahustes moodustab DNH kergesti tardeid.

Desoksüribonukleiinhape on XX sajandi biokolloidkeemia ja bioloogia üheks nurgakiviks. On kindlaks tehtud, et DNH suunab valkude sünteesi elusaines. DNH toimega seostatakse organismi pärilike tunnuste edasikandumise probleemi.

Bioloogias on käesoleval ajal püstitatud ülesanne töötada välja meetodid nukleotiidide koostise ja järjestuse mõjustamiseks DNH makromolekulis. Bioloogide arvates annaks see võimaluse reguleerida pärilikkust (näiteks vältida pärilikku kalduvust mõningate haiguste põdemiseks), viia viiruste haigusi tekitav toime nullini jne.

T ä r k l i s on looduses väga laialt levinud polüsahhariid, mille makromolekul koosneb *d*-glükoosi jääkidest. Tärklise koostist väljendab valem $(C_6H_{10}O_5)_n$. Tema makromolekuli peaahela struktuurivalem on järgmine:

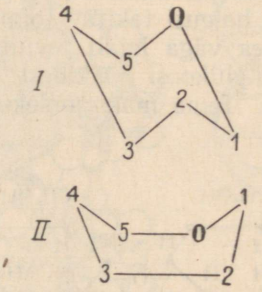


Seoses tärklise ja tselluloosi struktuuri käsitlemisega märgime, et tänapäeval areneb keemias edukalt uus haru — k o n f o r m a t s i o o n i a n a l ü ü s (ladina k. *conformis* — samakujuline). Selles keemiaharus töötatakse välja molekulide ruumilise struktuuri («konformatsiooni») kindlakstegemise meetodeid ning otsitakse võimalusi selle struktuuri niisuguseks tasapinnaliseks kujutamiseks, et säiliksid osakeste vastastikuse paigutuse põhimõte molekulisiseses struktuuris,

valentsinurgad ja muud iseärasused antud molekuli kui ruumilise moodustise konfiguratsioonis. Süsivesikute konformatsiooni probleemil on suur praktiline tähtsus, sest see võimaldab lahendada nende ehituse, omaduste ja kasutamise küsimusi.

Teoreetiliselt võib süsivesiniku molekul eksisteerida mitmesuguste erinevate konformatsioonidena, kusjuures üleminek ühelt konformatsioonilt teisele toimub kovalentsete sidemete katkemiseta ja valentsinurkade deformeerumiseta. Sellised muundumised toimuvad äärmiselt kiiresti: nende kestus on 10^{-10} sekundi suurusjärgus.

Antud süsivesiku suurest hulgast erinevatest konformatsioonidest on kõige püsivam see, mis on olemasolevates tingimustes energeetiliselt kõige kasulikum ja millele on iseloomulikud minimaalsed tsüklisisesed pinged.[1] Konformatsioonianalüüs näitab, et tasapinnalised kuusnurksed tsüklid, mis eespool toodud struktuurivalemis kujutavad üksikuid tärklise koostisse kuuluvaid monomeere — püranoose —, ei vasta molekulide tegelikule kujule, sest nad pole kooskõlas vaba energia miinimumi printsiibiga ja tsüklisiseste pingete minimaalsuse tingimusega. Tänapäeval oletatakse, et püranoosse tsükli sisepinge on väiksem siis, kui molekulaarne ring on teataval kindlal viisil kooldunud ja omandanud kas toolkonformatsiooni *(I)* või vannkonformatsiooni *(II)*. Nende kahe konformatsioonitüübi võrdlemisel selgub, et vannkonformatsioonile vastab veidi suurem sisepinge kui toolkonformatsioonile. Seetõttu loetakse püranooside kõige tõenäolisemaks konformatsiooniks toolkonformatsiooni.



Lihtsuse mõttes kasutatakse tsükliliste süsivesikute struktuurivalemite kujutamisel sageli siiski tasapinnalisi kuueliikmelisi ringe, nagu seda on tehtud ka eespool toodud tärklise makromolekuli valemi puhul.

Loodusliku tärklise makromolekulid erinevad üksteisest nii pikkuselt kui ka konfiguratsioonilt. Kõige lihtsama ehitusega osa on võimalik

[1] Keemilise reaktsiooni käigus võib ergastuv molekul siiski ajutiseks omandada energeetiliselt vähem kasuliku konformatsiooni, mis on vajalik selleks, et reaktsioon toimuks. Seda nimetatakse reaktsioonikonformatsiooniks.

tärklisest eraldada sooja vee abil, mille temperatuur on umbes 60 °C. Seda fraktsiooni nimetatakse amüloosiks, ülejäänud osa aga amülopektiiniks.[1] Amüloosi makromolekulid pole hargnenud. Amülopektiin koosneb suurematest ja tugevasti hargnenud molekulaarsetest ahelatest.

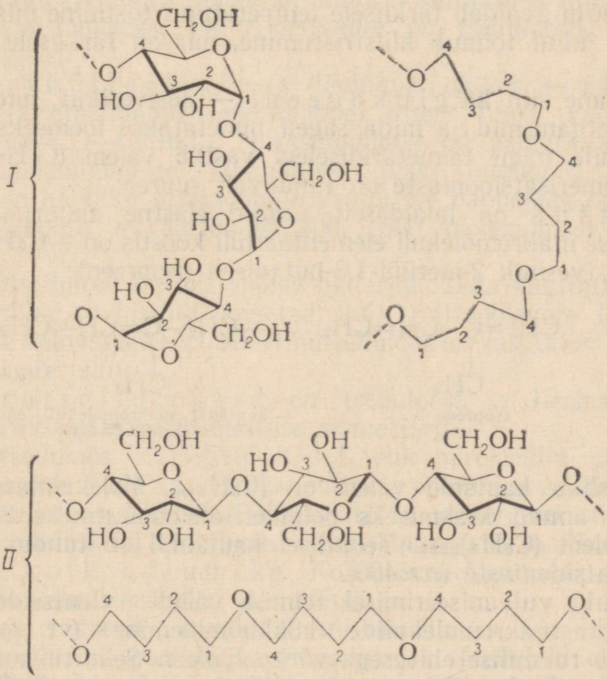
Amüloos lahustub soojas vees, amülopektiin ainult pundub selles.

Amüloosi lahustes toimub kergesti agregatsioon, mille tulemusel tekib sade. Sellist nähtust nimetatakse retrogradatsiooniks (ladina k. *retrogradus* — tagasiminev).

Amüloosi ja amülopektiini on suudetud tänapäeval juba sünteetilisel viisil valmistada. Amüloos võib üle minna amülopektiiniks fermentatiivsel teel.

Tselluloos (ladina k. *cellula* — rakk) on kõrgmolekulaarne süsivesik, millest peamiselt koosnevad taimerakkude kestad. Puuvillakiud ja filterpaber on peaaegu puhas tselluloos.

Tselluloos sarnaneb oma keemiliselt loomuselt tärklisega. Tema koostist väljendab samuti valem $(C_6H_{10}O_5)_n$. Tärklis ja tselluloos erinevad teineteisest polümerisatsiooniastme ja makromolekulide pea-



[1] Tärklise koostises võivad esineda suured kõikumised. Mõnedes maisisortides sisalduv tärklis kujutab endast peaaegu puhast amülopektiini. Teiselt poolt sisaldab teatavat liiki kaunviljade tärklis kuni 75% amüloosi.

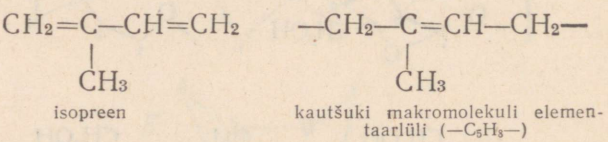
ahelate ehituse poolest. Tärklisel on nimetatud ahelad tugevasti kõverdunud ja märksa hõredama struktuuriga *(I)* kui tselluloosil. Viimasele on iseloomulik elementaarlülide lineaarne paigutus makromolekuli ahelas ning tihedam skelett *(II)*.

Makromolekuli suhteliselt hõredamast struktuurist on olulisel määral tingitud tärklise suurem reageerimisvõime tselluloosiga võrreldes. Nii omastab inimorganism tärklist võrdlemisi kergesti, tselluloosi aga peaaegu ei omasta. Tärklise puhul toimub kergesti fermentatiivne lõhustumine (destruktsioon), mille lõpp-produktiks on glükoos. Samuti on tärklisest võimalik lihtsa mehhaanilise töötlemise teel saada modifikatsioone, mis lahustuvad isegi külmas vees. Tselluloosil niisugused omadused praktiliselt puuduvad.

Tärklis on küllaltki püsiv ja samal ajal võrdlemisi suure keemilise aktiivsusega aine. Tärklisetera struktuuri püsivus on tingitud mitmesuguste sidemete («sildade») olemasolust üksteise läheduses asetsevate makromolekulide vahel. Eriti olulist osa etendavad siin vesiniksidemed. Teiselt poolt on tärkliseteral peenpoorse ehituse tõttu hea kontakt ümbritseva keskkonnaga. Tärkliseterasse suudavad tungida polaarsed vee molekulid, tärklisel on väga suur adsorbeerimisvõime jne. Eriti tugevat mõju avaldab tärklisele temperatuuri tõstmine niiskuse manulusel. Sel juhul toimub kliistristumine, mis on tärklisele iseloomulik protsess.

Nimetame siin ka g l ü k o g e e n i — süsivesikut, mida sünteesivad loomorganismid ja mida sageli nimetatakse loomseks tärkliseks. Glükogeenile nagu taimetärkliselegi vastab valem $(C_6H_{10}O_5)_n$, kuid tema polümerisatsiooniaste on tunduvalt suurem.

K a u t š u k on laialdaselt tuntud elastne materjal. Kautšuki ahelataolise makromolekuli elementaarlüli koostis on $-C_5H_8-$, millele vastab süsivesinik 2-metüül-1,3-butadieen (isopreen):



isopreen

kautšuki makromolekuli elementaarlüli ($-C_5H_8-$)

Loodusliku kautšuki valem on $(C_5H_8)_n$. Molekulmass 170 000—200 000 annab keskmiseks polümerisatsiooniastmeks 2500, millele vastab valem $(C_5H_8)_{2500}$. Tehnilisel kautšukil on tunduvalt väiksem polümerisatsiooniaste ($n \approx 400$).

Kautšuki vulkaniseerimisel toimub väävli valentssidemete arvel ahelataoliste makromolekulide «kokkuõmblemine» (vt. joon. 107) ja moodustub ruumilise ehitusega võrkpolümeer. Selle tulemusel paranevad tunduvalt kautšuki mehhaanilised omadused. Vulkaniseeritud kautšukit nimetatakse k u m m i k s. Hüdrofoobsetes lahustites kummi ei lahustu, vaid ainult pundub. Kautšukit vulkaniseeritakse tavaliselt koos täiteainetega (tahm, kriit, kaoliin jt.), mis annavad töödeldavale

materjalile vajalikud ekspluatatsioonilised omadused — tugevuse, elastsuse jt.

Kautšukit kasutatakse tohutul hulgal (üle miljoni tonni aastas) väga mitmesugusteks tehnilisteks otstarveteks.

Mida rohkem väävlit lisatakse kautšukile vulkaniseerimisel, seda suuremal hulgal tekib makromolekulide-vahelisi sildu ja seda tugevam on saadava kummi ruumiline struktuur. Ühtlasi väheneb väävlisisalduse suurenemisel kummi elastsus. 25...50%-lise väävlisisalduse korral muutub kautšuk tahkeks mitteelastseks musta värvusega aineks — e b o n i i d i k s (kreeka k. *ebenos* — must puit). Eboniit on elektriisolatsioonimaterjal. Teda kasutatakse elektrotehnikas. Eboniidist valmistatakse raadioaparaatide detaile, meditsiinilisi instrumente, galanteriitooteid jne.

Eespool vaadeldud looduslike kõrgmolekulaarsete ainete kõrval tuntakse veel paljusid teisi — dekstriine, pektiinaineid, inuliini jne.

§ 5. KUNSTLIKUD KÕRGMOLEKULAARSED AINED. Neid aineid saadakse looduslike kõrgmolekulaarsete ainete keemilisel töötlemisel. Nii näiteks moodustab piimakaseiin (valkaine) formaldehüüdiga kunstliku produkti galaliidi, mida kasutatakse mitmesuguste esemete valmistamiseks. Palju derivaate on tselluloosil. Vaatleme nendest järgmisi.

1. A t s e t ü ü l t s e l l u l o o s (ladina k. *acetum* — äädikas) on tselluloosi ja etaanhappe (äädikhappe) ester. Tema valemiks on $[C_6H_7O_2(—O—CO—CH_3)_3]_n$. Nurksulgudesse on paigutatud elementaarlüli, ümarsulgudesse etaanhappe jääk [etanoüül (atsetüül) $CH_3CO—$] ja hapniku aatom, mille kaudu see happejääk on liitunud tselluloosi jäägiga. *n* väärtus on 300...600, molekulmass 80 000... ...150 000.

Atsetüültselluloos on mittepõlev materjal. Teda kasutatakse laialdaselt kinofilmi, tehissiidi (atsetaatsiidi), mittepõlevate lakkide ja plastmasside valmistamiseks. Atsetüültselluloos on kasutatav ka elektriisolatsioonimaterjalina.

2. N i t r o t s e l l u l o o s i d on tselluloosi ja lämmastikhappe estrid. Neid eristatakse nitreerituse astme järgi.

Trinitrotselluloos $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ ehk püroksüliin on tugevajõuline lõhkeaine. Teda kasutatakse suitsuta püssirohu valmistamiseks.

Dinitrotselluloos $[C_6H_7O_2(ONO_2)_2(OH)]_n$ on kergesti süttiv aine. Lõhkeaine omadusi tal aga ei ole. Tema lahust eetri ja alkoholi segus nimetatakse k o l l o o d i u m i k s. Kolloodiumi kasutatakse tehnikas (nitrolakkide valmistamiseks) ja meditsiinis.

Kampriga segatult moodustab nitrotselluloos t s e l l u l o i d i. See on sarvetaoline poolläbipaistev materjal. Tselluloid on esimene laialdasemalt kasutusele võetud plastmass, mida tuntakse juba möödunud sajandi seitsmekümnendatest aastatest. Teda kasutatakse fotomaterjalide, tarbeesemete ja mänguasjade, samuti killuvaba triplekssklaasi (ladina k. *triplex* — kolmekordne) valmistamiseks. Triplekssklaasi

saadakse kahest klaasplaadist, mille vahele liimitakse tselluloidi kiht. Selline klaas ei anna purunemisel kilde.

Nitrotselluloosi kasutatakse ka tehissiidi tootmiseks.

Nitrotselluloos on lineaarse ehitusega polümeer.

Kõik nitrotselluloosist valmistatud tooted on tuleohtlikud.

3. Viskoos on tselluloosist saadav suure viskoossusega produkt, mis sisaldab väävlit. Teda kasutatakse tehissiidi (viskoossiidi), samuti läbipaistva kiletaolise materjali tsellofaani (kreeka k. *fanos* — hele, selge) valmistamiseks. Tsellofaanilehtede paksus on tavaliselt 0,02... ...0,06 mm. Neid kasutatakse peamiselt pakkimismaterjalina.

4. Tselloon on klaasitaoline materjal, mida saadakse atsetüültselluloosist. Tselloon on kõva läbipaistev mass, mis pole nii tuleohtlik kui tsellofaan. Teda kasutatakse kinofilmi, lakkide, autoklaasi ja mitmesuguste tarbeesemete tootmiseks.

5. Tselloplastideks nimetatakse plastilisi materjale, mida saadakse tselluloosi estrite (atsetüültselluloosi, nitrotselluloosi jt.) baasil, kasutades mitmesuguseid lisandeid, mis tõstavad nende materjalide kvaliteeti. Tselloplastid on läbipaistvad, elastsed, kergesti pressitavad ja heade elektriisolatsiooniliste omadustega. Neid kasutatakse masinadetailide, elektro- ja raadiotehnilise aparatuuri valmistamiseks.

§ 6. SÜNTEETILISED KÕRGMOLEKULAARSED AINED

Neid aineid valmistatakse sünteesi teel madalmolekulaarsetest ainetest. Põhjalikult käsitletakse seda küsimust orgaanilise keemia kursuses. Siin ainult mainime üksikuid sünteetilisi vaike, millel on suur praktiline tähtsus.

1. Polüetüleen. Termoplastiline polümeer, mille koostisele vastab valem $(—CH_2—CH_2—)_n$. Polüetüleeni molekulmass võib ulatuda mitme miljonini. Tema pind on hüdrofoobne (ei märgu veega).

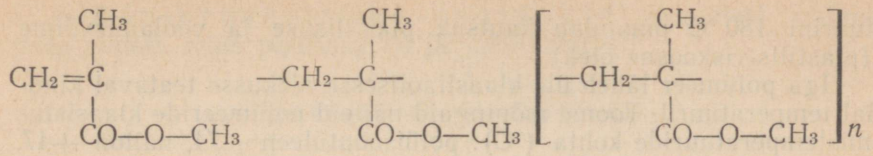
2. Polüpropüleen. Tugev termoplastiline materjal. Makromolekuli koostisele vastab valem $[—CH—CH(CH_3)—]_n$. Molekulmass on tavaliselt ligikaudu 150 000.

3. Polüstürool. Läbipaistev värvuseta mass, millele on võimalik värvainete lisamise teel anda mitmesuguseid värvitoone. Makromolekuli valem on $[—CH_2—CH(C_6H_5)—]_n$. Molekulmass ulatub miljonini.

4. Polüvinüülkloriid. Termoplastiline materjal. Pikemat aega seistes «vananeb», kusjuures polümeeri tugevus väheneb. Makromolekuli valem on $(—CH_2—CHCl—)_n$.

5. Fluorplast-4. Väga suure keemilise püsivusega materjal. Täiesti püsiv hapete, leeliste, soolade ja oksüdeerijate (isegi kuningvee) suhtes. Väga kuumakindel. On tuntud ka tefloni (polütetrafluoretüleeni) nimetuse all. Makromolekuli valem on $(—CF_2—CF_2—)$.

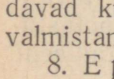
6. Pleksiklaas. Läbipaistev mass, mida sageli nimetatakse ka orgaaniliseks klaasiks. Metüül-2-metüülpropenaadi (metüülmetakrülaadi) polümeer:



monomeer (metüülmetakrülaat) elementaarlüli polümeer (polümetüülmetakrülaat)

7. Aminoplastid. Tekivad karbamiidi $CO(NH_2)_2$ ja metanaali (formaldehüüdi) HCHO polükondensatsioonil. On hästi töödeldavad kuumpressimise meetodil. Kasutatakse paljude tarbeesemete valmistamiseks.

8. Epoksüvaigud. Epoksüvaikude hulka kuuluvad kõrgmolekulaarsed ained, mille makromolekulid sisaldavad epoksürühma



. Epoksüvaikude hangumisel tekivad produktid, millel on suur mehhaaniline tugevus, püsivus isegi väga tugeva keemilise aktiivsusega keskkondade agressiivse toime suhtes ning väga suur adhesiivsus metallide, klaasi ja teiste materjalide suhtes.

Partei ja valitsuse otsustes pühendatakse polümeeride kõrval suurt tähelepanu ka eriti tugevate kiudainete sünteesi probleemile. Sellistest kiudainetest võib nimetada nitrooni $[—CH_2—CH(CN)—]_n$, kaprooni $[—NH(CH_2)_5CO—]_n$, lavsaani, terüleeni, kloriini ja mitmeid teisi.

§ 7. POLÜMEERIDE FÜÜSIKALISED OLEKUD. Enamikule amorfsetest polümeeridest on iseloomulikud kolm füüsikalist olekut: klaasitaoline, kõrgelastne ja plastilis-viskoosne.

Klaasitaolist olekut iseloomustab kõvadus. Selles olekus suudab polümeer taluda ainult väikesi elastseid deformatsioone ega allu tõmbele. Suure deformeeriva koormuse korral proovikeha puruneb.

Kõrgelastne olek avaldub polümeeri võimes tugevasti välja venida. Proovikeha lineaarsed mõõtmed võivad seejuures suureneda mitmesaja protsendi võrra. Deformeeriva koormuse kõrvaldamisel omandab polümeer uuesti esialgsed (või neile lähedased) mõõtmed. Polümeeri väljavenimine ja kokkutõmbumine on seega pöörduvad protsessid.

Plastilis-viskoosset olekut iseloomustab polümeeri kalduvus suhteliselt väikeste välisjõudude mõjul pöördumatult deformeeruda, s. o. voolata.

Igale polümeerile vastab teatavas temperatuuripiirkonnas üks nimetatud kolmest olekust. Looduslik kautšuk näiteks on suuteline tavalisel temperatuuril pöörduvalt välja venima 5. . .6-kordse pikkuseni. Järelikult on kautšuk sel temperatuuril kõrgelastses olekus. Kui aga jahutada kautšukit temperatuurini —73 °C, siis muutub ta kõvaks ja hapraks nagu klaas (klaasitaoline olek). Kuumutamisel tempera-

tuurini 180 °C omandab kautšuk plastilisuse ja voolamisvõime (plastilis-viskoosne olek).

Iga polümeer läheb üle klaasitaolisesse olekusse teataval kindlal temperatuuril. Toome mõningaid näiteid polümeeride klaasistumistemperatuuride kohta (°C): polüisobutüleen —74, nailon +47, polüvinüülkloriid +75, polüstürool +81. Ülalpool neid temperatuure on polümeerid elastsed.

Polümeeri klaasistumistemperatuuri on võimalik kunstlikult alandada. Selleks lisatakse talle teatavaid aineid, mida nimetatakse plastifikaatoriteks. Viimastena kasutatakse tavaliselt polümeeriga koostiselt sarnanevaid ühendeid. Puhta polüstürooli klaasistumistemperatuur näiteks on 81 °C, 10% butadieeni sisaldava polüstürooli klaasistumistemperatuur aga 20 °C.

Plastifitseerimisel alaneb polümeeride klaasistumistemperatuur ja suureneb elastus. Selle tulemusel paranevad tunduvalt polümeeride ekspluatatsioonilised omadused.

§ 8. SÜNTEETILISED ELASTOMEERID. Eespool vaatlesime looduslikku kautšukit kui isopreeni polümeeri. Nüüd anname lühiülevaate mõningatest sünteetilise kautšuki liikidest.

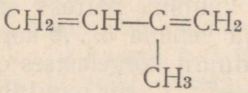
1. Butadieenkautšukit, mis oli üks esimesi sünteetilisi kautšukeid, saadakse 1,3-butadieeni (divinüüli) $CH_2=CH—CH=CH_2$ polümeriseerimisel ning kasutatakse autokummide, kummijalatsite, mänguasjade ja mitmesuguste tehniliste kummitoodete valmistamiseks.

2. Butadieenstüroolkautšuk, mida saadakse 1,3-butadieeni ja fenüületeeni (stürooli) $CH_2=CHC_6H_5$ kopolümeriseerimisel, on suure mehhaanilise tugevuse ja kulumiskindlusega materjal. Teda kasutatakse autokummide, transportöörilintide ja mitmesuguste teiste kummitoodete valmistamiseks.

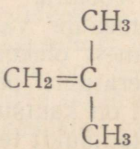
3. Butadieennitriilkautšuk on 1,3-butadieeni ja propeennitriili (akrüülnitriili) $CH_2=CHCN$ kopolümeer. Talle on iseloomulik suur püsivus orgaaniliste lahustite (bensiini, petrooleumi ja teiste vedelate süsivesinike) suhtes, samuti suur õlikindlus. Seetõttu valmistatakse butadieennitriilkautšukist voolikuid bensiini ja õlide pumpamiseks. Seda kautšukit kasutatakse ka liimi-, tekstiili- ja nahatööstuses.

4. Kloropreenkautšukile, mida saadakse klorobutadieeni (kloropreeni) $CH_2=CCl—CH=CH_2$ polümeriseerimisel, on iseloomulik bensiini- ja õlikindlus, samuti valgus- ja soojakindlus.

5. Butüülkautšuk (isopreeni ja isobutüleeni kopolümeer) on gaasikindel ja keemiliselt püsiv materjal.

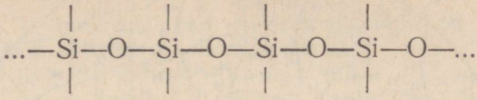


2-metüül-1,3-butadieen
(isopreen)



2-metüül-1-propeen
(isobutüleen)

6. Räniorgaanilised kautšukid koosnevad makromolekulidest, mille peaahelal on järgmine ehitus:



Neil kautšukitel on hea sooja- ning külmakindluse juures suur elastsus. Nad säilitavad elastsuse temperatuurivahemikuks —60 kuni 250 °C.

Eespool toodud loetelu ei haara veel kaugeltki kõiki meie tööstuses tänapäeval toodetavaid kautšukeid. Pidevalt töötatakse välja ka uusi sünteetilise kautšuki sorte, millel on kõige mitmekesisemad omadused.

Kõiki kautšukeid ja kautšukitaolisi materjale nimetatakse elastomeerideks. Elastomeeride ekspluatatsioonilisi omadusi parandatakse täiteainete lisamise teel. Laialdaselt kasutatavad täiteained on tahm, ZnO, $MgCO_3$, peendispersne SiO_2 jt.

§ 9. IONIIDID. Vaike, mis on suutelised elektrolüütide lahustest vahetusreaktsiooni teel ioone sorbeerima, nimetatakse ioonivahetajateks ehk ioniitideks.

Praktikas kasutatavad ioniidid kujutavad endast tavaliselt kollase kuni musta värvusega tahkeid teralisi materjale, mis ei lahustu, vaid ainult punduvad vees, alkoholis või mõnes teises vedelikus, milles toimub ioonivahetusprotsess. Need vedelikud ei tohi muuta ioniitide füüsikalis-keemilisi omadusi.

Ioniitidelt nõutakse suurt keemilist püsivust paljude ainete, eriti oksüdeerijate suhtes, ka töötamisel rasketes tingimustes (kõrge temperatuur, agressiivne keskkond). Lisaks sellele peab neil olema küllaldane mehhaaniline tugevus.

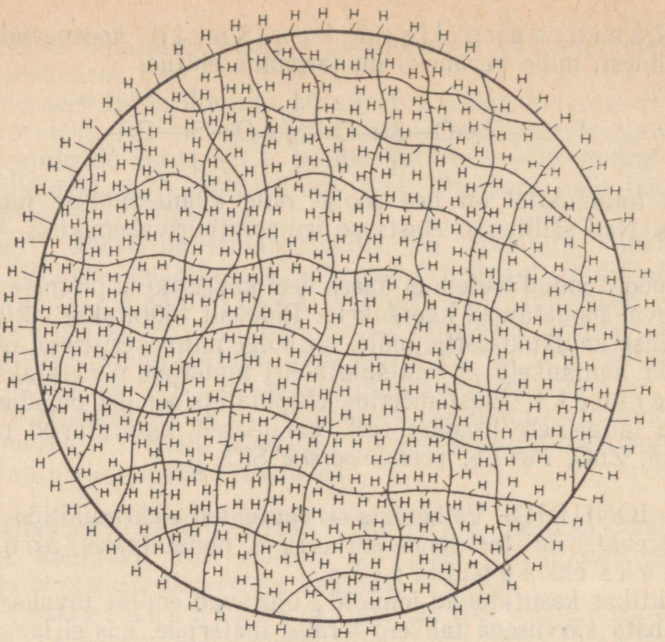
Ioniidid jagunevad kationiitideks (vahetavad lahustega katioone) ja anioniitideks (vahetavad anioone).

Et vaigule anda ioonivahetusvõimet, tuleb tema makromolekulaarse skeletiga liita teatavad aktiivsed rühmad. Kationiitide puhul on sellisteks aktiivseteks rühmadeks —SO_3H (väävelhappe HO—SO_2—OH jääk), —SiOOH (ränihappe HO—SiO—OH jääk), karboksüül —COOH, fenoolne hüdroksüül —OH jt. Kõigil nendel radikaalidel on happeline loomus: vesilahustes eraldavad nad vesinikioone H^+.

Anioniitidele iseloomulikeks aktiivseteks rühmadeks on —NH_2 (primaarne aminorühm), =NH (sekundaarne aminorühm) jt. Vesilahustes moodustavad need rühmad aluselisi radikaale —NH_3OH, =NH_2OH jt., mis on suutelised eraldama hüdroksiidioone OH^-. Tuntakse ka amfoteerseid ioniite.

Kui ioniit sukeldatakse vette, siis difundeeruvad polaarsed vee molekulid tema pooridesse. Vaik pundub ja valentssidemete ruumvõre tõmbub pingule. Viimati mainitud tegur takistab pundumisprotsessi edasist toimumist.

Hüdrofiilsed aktiivsed rühmad tugevdavad vee toimet ioniidisse.



Joon. 109. Pundunud kationiiditera ehitus (V. Baumani järgi).

Kui selliseid rühmi on palju, ioniidi ruumvõre aga nõrk (vähe põiksidemeid), siis ioniiditera hävineb — vaik läheb tervikuna üle tõelisse lahusesse. Ioniidi ja vedela faasi eralduspind kaob ning vaik kaotab ioonivahetusvõime.

Teiselt poolt, kui aktiivseid rühmi on liiga vähe või polümeeris on liiga palju põiksidemeid (vaik on «kokku õmmeldud» liiga tugevasti), siis ei suuda vee molekulid tungida vaiguterade sisemusse, vaik ei pundu ja ioonivahetus ümbritseva vedelikuga on takistatud.

Üldse tuleb märkida järgmist:

1) mida rohkem aktiivseid rühmi vaik sisaldab, seda suurem on tema efektiivsus ioonivahetajana;

2) mida rohkem on polümeeris põiksidemeid, seda halvemini ta pundub ja seda raskemini toimub sorptsiooniline ioonivahetus.

Ioniitide sünteesimisel tuleb järelikult kinni pidada aktiivsete rühmade arvu ja põiksidemete hulga teatavast optimaalsest suhtest. See tagab ioniidi normaalse töörežiimi — piiratud pundumise ja lahustumatuse. Tööolukorras kujutab ioniiditera endast tavaliselt elastset keha, mis sisaldab umbes 50% pundumisel imatud vedelikku.

Iga pundunud ioniiditera kujutab endast just nagu tohutu suurt ruumilist elektrolüüdi molekuli, milles leidub miljoneid makromolekulaarse võrega tugevasti seotud aktiivseid rühmi. Need rühmad on mitte ainult polaarsed, vaid ka ionogeensed. Pundumisel imatav vesi

tungib ioniiditera sisemusse, hüdratiseerib selles leiduvaid aktiivseid rühmi ja kutsub esile nende ionisatsiooni.

Näide (R — makromolekuli skelett; võrrandis on tinglikult näidatud ainult üks paljudest aktiivsetest rühmadest):

a) kationiidi puhul $R—SO_3H \rightleftarrows R—SO_3' + H^+$;

kationiit — seotud anioon — vaba katioon

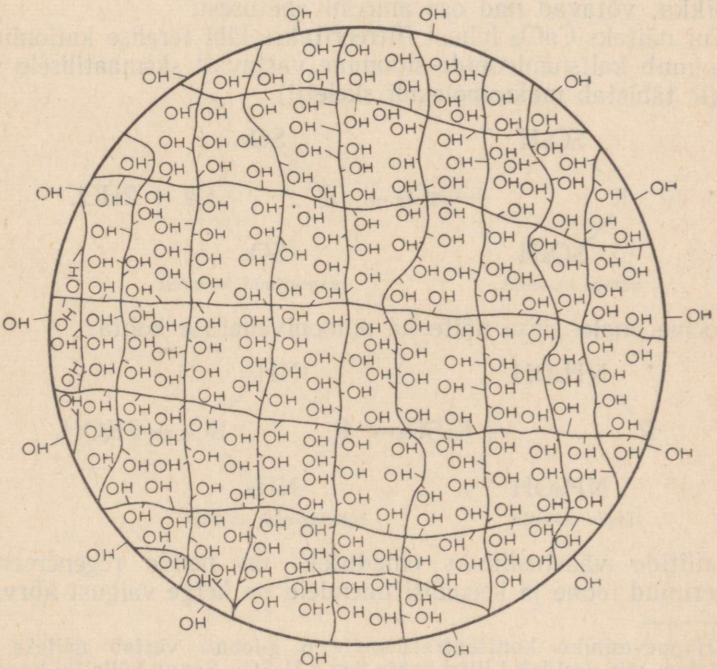
b) anioniidi puhul $R—NH_3OH \rightleftarrows R—NH_3^+ + OH'$.

anioniit — seotud katioon — vaba anioon

Joonisel 109 on skemaatiliselt kujutatud pundunud kationiiditera. Makromolekuli võretaoline skelett on näidatud laineliste joonte abil. Selle skeletiga seotud rühmi $—SO_3'$ (või mingeid teisi anioonseid rühmi) tähistavad lühikesed kriipsud.

Joonisest selgub, et pundunud kationiiditera võib vaadelda gigantse võretaolise paljuvalentse anioonina, mille sisemust täidab lahus, mis sisaldab tohutul hulgal vabu hüdratiseerunud vesinikioone.

Me näeme, et pundunud vaiguteral on üheaegselt nii tahke keha kui ka vedeliku omadused. Tahke keha mehhaaniliste omaduste juures kujutab pundunud vaigutera endast ühefaasilist (homogeenset) süs-



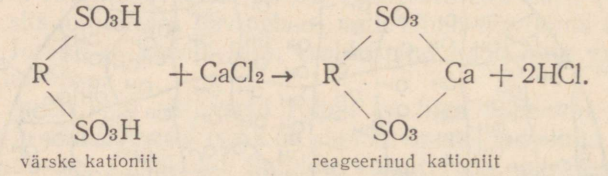
Joon. 110. Pundunud anioniiditera ehitus (V. Baumani järgi).

teemi, omapärast polümeeri tõelist lahust, milles molekulaardispersne osa moodustab tahke ruumvõre, vesinikioonid aga samasuguse lahuse nagu tavalises vedelikus. Selliseid süsteeme nimetatakse kvaasitahketeks.

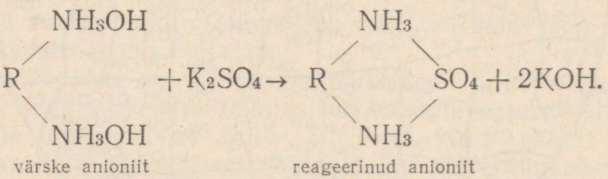
Vesinikioonide kontsentratsioon vaigu faasis on üsna suur, sulfaatsete kationiitide puhul näiteks kuni 6 g-ioon/l. Seetõttu võime kationiiditera teataval määral võrrelda mingi happe võrdlemisi kange lahuse tilgaga.[1] Niisuguse tilga omapära seisab selles, et teda lahutab kationiiditera ümbritsevast vedelikust füüsikaline eralduspind, mis on läbitav niihästi kationiiditerast ümbritsevasse vedelikku suunduvate ioonide (vesinikioonide) kui ka vastupidises suunas liikuvate (välisvedelikust sorbeeritavate) ioonide difusioonivoolule.[2] Selles seisabki ioonivahetuse põhimõte. Ioonivahetus on võimalik ainult pundunud vaigu korral. Seega võib öelda, et pundumine on vajalikuks eelduseks vaigu kasutamisel ioniidina.

Joonisel 110 on skemaatiliselt kujutatud pundunud anioniiditera. Lainelised jooned näitavad siin samuti makromolekuli võretaolist skeletti. Lühikesed kriipsud tähistavad selle skeletiga seotud rühmi —NH_3^+ (või mingeid teisi katioonseid rühmi). Pundunud anioniiditera võib vaadelda gigantse paljuvalentse katioonina. Vabad ioonid OH' moodustavad vaigu faasis tõelise lahuse. Difundeerudes välisvedelikku, võtavad nad osa anioonivahetusest.

Kui näiteks $CaCl_2$ lahust filtreeritakse läbi teralise kationiidi kihi, siis toimub kaltsiumioonide sidumine vastavalt skemaatilisele võrrandile (R tähistab makromolekuli skeletti)



Toome analoogilise näite ka anioonivahetuse kohta:



Ioniitide väärtuslikuks omaduseks on nende regenereeritavus: sorbeerunud ioone ja keemilisi ühendeid on kerge vaigust kõrvaldada.

[1] Happevesiniku kontsentratsioonile 6 g-ioon/l vastab näiteks väävelhappe lahus, mis sisaldab 1 liitri kohta 294 g H_2SO_4. See on küllaltki kange lahus.

[2] Vaiguosakese pinnal tekkiv elektriline potentsiaal avaldab takistavat mõju ioonide mõlemasuunalisele vabale liikumisele (difusioonile).

Regenereerimisel taastub ioniidi ioonivahetusvõime. See võimaldab antud ioniiti korduvalt kasutada.

Ioniidid moodustavad kõrgmolekulaarsete ühendite uue liigi. Neid kasutatakse järjest rohkem nii laboratooriumides kui ka tööstuses. Ioniitide abil magestatakse vett, puhastatakse suhkrukontsentraate, eraldatakse tootmisjäätmetest väärtuslikke metalle (Au, Ag, Cu jt.), eraldatakse ja puhastatakse vitamiine, saadakse keemiliselt puhtaid reaktiive jne. Ioniite kui väga aktiivseid katalüsaatoreid kasutatakse paljude orgaanilise keemia reaktsioonide teostamisel. Ioniitide rakendusalad laienevad pidevalt.

Tuntakse ka looduslikke ioniite. Anorgaanilíste ioniitide hulka kuuluvad näiteks tseoliidid — hõreda kristallistruktuuriga alumosilikaadid, mis on suutelised ümbritseva vedela keskkonnaga katioone vahetama. Orgaanilistest looduslikest ioniitidest võib nimetada agar-agari ja agaroidi tardeid (A. A. Morozov). Need on katioonivahetuseks võimelised polüelektrolüüdid. Nende pundumine, tardumine ja struktuurivõre tugevus olenevad vahetuva katiooni loomusest. Neid tegureid on võimalik reguleerida sobivate sooladega töötlemise teel.

18. PEATÜKK

KÕRGMOLEKULAARSETE AINETE LAHUSED

LÜOFIILSED KOLLOIDSÜSTEEMID

§ 1. KÕRGMOLEKULAARSETE AINETE LAHUSTE ÜLDISELOOMUSTUS. Võrdleme kõrgpolümeeride lahuseid kolloiddispersete süsteemidega.

1. Kõrgmolekulaarse aine lahustumine sobivas lahustis toimub isevooluliselt — selleks piisab lahustuva aine ja lahusti vahetust vastastikusest toimest. Niisugusteks lahustiteks on vesi, benseen ja teised vedelad süsivesinikud, alkoholid, atsetoon jne., samuti nende vedelike segud. Kolloiddispersse süsteemi moodustumiseks aga ei piisa dispergeeruva faasi ja dispersioonikeskkonna lihtsast kontaktist (tuletame meelde, et kolloidlahuseid moodustavad sellised ained, mis antud vedelikus tõeliselt ei lahustu).

2. Polümeeride lahused kuuluvad molekulaardisperssete süsteemide hulka: lahustunud aine sisaldub neis üksikute pikkade painduvate ahelataoliste molekulidena. Polümeeri molekulid võivad esineda ka kerakestena — gloobulitena — või moodustada ebapüsivaid komplekse, millel puuduvad iseseisva faasi tunnused. Järelikult moodustavad polümeerid — oma sageli väga suurele molekulmassile vaatamata — tõelisi lahuseid, ühefaasilisi homogeenseid süsteeme, samal ajal kui kolloidlahused kujutavad endast põhimõtteliselt heterogeenseid süsteeme, millel on olemas tohutu suur faaside eralduspind. Iga kolloidosake (mitsell) koosneb seejuures sadadest, sageli isegi tuhandetest molekulidest või aatomitest, mis on liitunud ühtseks terviklikuks agregaadiks. Nagu eespool mainitud, võivad mitsellidena sageli esineda ka ultramikroskoopiliste mõõtmetega kristallikillukesed.

3. Kõrgmolekulaarsete ainete lahustel on piiramatu ajaline püsivus nagu üldse kõigil tõelistel lahustel. Kolloidlahuste kohta seda öelda ei saa.

Kolloidosakestele iseloomulike mõõtmetega makromolekulide olemasolust polümeeride tõelistes lahustes on aga tingitud rida spetsiifilisi omadusi, mis lähendavad neid lahuseid kolloidsüsteemidele. Tähtsamad nendest omadustest on järgmised:

a) lahustunud aine osakesed võtavad osa omapärasest soojusliikumisest, mis on analoogiline Browni liikumisega;

b) difusioonikiirused on väikesed nagu tüüpilistes kolloidsüsteemides;

c) lahustunud aine osakestel (makromolekulidel) puudub võime läbi tungida dialüsaatori membraani pooridest;

d) osmootse rõhu väärtused on väikesed isegi suurte kaaluliste kontsentratsioonide korral (selle põhjuseks on, samuti nagu kolloidsüsteemide puhulgi, osakeste suhteliselt väike arv lahuse ruumalaühikus);

e) mitmesugused protsessid (sealhulgas ka keemilised protsessid) toimuvad polümeeride lahustes märksa aeglasemalt kui madalmolekulaarsete ainete tõelistes lahustes;

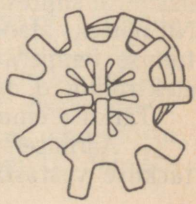
f) lahustunud polümeeri molekulid moodustavad väga sageli mitmesuguseid molekulaarseid komplekse.

Üldiselt tuleb öelda, et kõrgmolekulaarsete ainete lahustel on niihästi tõeliste lahuste kui ka kolloidlahuste omadusi. Me näeme, et disperssete süsteemide hulgas kuulub polümeeride lahustele omaette koht. Neid lahuseid võib tinglikult nimetada k v a a s i k o l l o i d s ü s t e e m i d e k s (ladina k. *quasi* — just nagu).

§ 2. VALKUDE JA TÄRKLISE DISPERSSED SÜSTEEMID. Vaatleme eespool toodud seisukohtadest lähtudes valkude ja tärklise dispersseid süsteeme. Nagu juba mainisime, sisaldavad valkude makromolekulid kõrvalahelaid, mis võivad olla kas hüdrofoobsed või hüdrofiilsed. See oleneb polaarsete ja mittepolaarsete rühmade (lülide) suhtelisest sisaldusest kõrvalahelates.

Kui valgu molekul on kokkupuutes mingi polaarse vedelikuga, näiteks veega, siis mõjustavad kõrvalahelate hüdrofoobsed piirkonnad vastastikku üksteist, kusjuures polüpeptiidne ahel püüab kokku keerduda ja gloobulit moodustada, seda protsessi aga takistab polaarsete vee molekulide toime hüdrofiilsetesse piirkondadesse.

Vastavalt D. L. Talmudi teooriale asetsevad hüdrofoobsed kõrvalahelad ühel pool, hüdrofiilsed kõrvalahelad aga teisel pool polüpeptiidset peaahelat. See viib selleni, et mittepolaarsed kõrvalahelad lähenevad üksteisele ja valgu makromolekul tõmbub spiraalitaoliselt kokku, moodustades gloobuli (joon. 111). Spiraali keskele jäävad üksteist vastastikku mõjustavad hüdrofoobsed (mittepolaarsed) rühmad ja radikaalid, vedela faasi poole aga pöörduvad hüdratiseerumisvõimelised polaarsed rühmad. Gloobuli tuum on seetõttu hüdrofoobne, pind aga hüdrofiilne.



Joon. 111. Valgugloobuli ehitus (D. L. Talmudi järgi).

Selline ettekujutus valgugloobuli ehitusest väljendab siiski ainult hüdrofoobsete ahelate paigutuse piirjuhtu. Tänapäeval on kindlaks tehtud, et hüdrofiilsel pinnal võib esineda ka üksikuid hüdrofoobseid koldeid, ühtse hüdrofoobse tuuma asemel aga võivad eksisteerida hüdrofoobsete rühmade kuhjumid valkaine molekuli mitmetes punktides.

Valgugloobul on selline moodustis, milles molekulisisesed sidemed on maksimaalselt küllastunud.

Nagu juba mainitud, sisaldab valgu molekul mitmesuguseid aatomirühmi. Seetõttu on valkudes kahte liiki adsorptsioonitsentreid: polüpeptiidse ahela polaarsed piirkonnad hüdratiseeruvad (lüosorptsiooni protsess), mittepolaarsed aatomirühmad aga adsorbeerivad pindaktiivseid aineid, s. t. alkohole, orgaanilisi happeid ja nendetaolisi keemilisi ühendeid (solvatatsiooni protsess).

Hüdratatsioon ja solvatatsioon muudavad valgu molekuli struktuuri ja omadusi. See avaldab olulist mõju valkude ja ümbritsevas keskkonnas sisalduvate ainete vastastikuse toime protsessidele. Sorbeerunud mitteelektrolüütide molekulid tungivad polüpeptiidse ahela keerdude vahele ja lõhuvad nendevahelisi vesiniksidemeid. See soodustab valgugloobuli lahtihargnemist ja kergendab selle deformeerumist välisjõudude mõjul. Hüdratatsioon mõjustab valkude lahuste viskoossust. Pindaktiivsete ainete adsorbeerumine valgu molekulide mittepolaarsetel rühmadel põhjustab mõnede valkude, näiteks gliadiini lahustuvust alkoholis.

Tärklise puhul tuleb märkida, et tärklisetera kujutab endast bioloogilist moodustist. Tal on sisemine morfoloogiline struktuur, mis oleneb tärklise päritolust ja reast füsioloogilistest teguritest tema moodustumisel. See avaldub eriti tugevasti tärklise ja vee vastastikuse toime puhul. Tärklis muudab seejuures kergesti oma struktuuri. Mitmesugustest taimedest saadav tärklis pole hüdrofiilsuse ja sisestruktuuri tugevuse poolest kaugeltki ühesugune. Nii näiteks pundub rukkitärklis vees kergemini ja peptiseerub suuremal määral kui nisutärklis. Talija suvinisutärklis erinevad teineteisest hüdrofiilsuselt jne.

Olenevalt tärklisele mõjuvate jõudude loomusest ja suurusest katkevad tärkliseteras suhteliselt nõrgemad sidemed, tugevamad sidemed aga jäävad püsima. Isegi lihtne veega niisutamine nõrgendab tärkliseterade struktuuri. Seda näitab asjaolu, et vees purunevad tärkliseterad palju kergemini kui veevabas keskkonnas. See on tingitud suure hulga vesiniksidemete katkemisest tärklise makromolekuli polaarsete piirkondade hüdratatsiooni tulemusel.

Tärklis on väga tundlik isegi äärmiselt väikeste vees lahustunud lisandite suhtes. Seda tõestavad veenvalt V. I. Nazarovi uurimistööd. Nii näiteks alandavad mõned elektrolüüdid tunduvalt tärklise kliistristumise temperatuuri. Tärklise omadustele avaldavad mõju ka mitteelektrolüüdid, näiteks suhkur.

Tärklise omaduste spetsiifilisus on tingitud järgmistest asjaoludest.

1. Äärmiselt peenepooriline morfoloogiline struktuur hõlbustab tärklise vastastikust toimet polaarsete vee molekulidega, elektrolüü-

tide ioonidega jne. Vee molekulid näiteks tungivad sügavale tärkliseterade sisemusse ja lõhuvad seal OH-rühmade vahelisi sidemeid.

2. Tärklise adsorbeerimisvõime on väga suur.

3. Tärklisel on tugev kalduvus ioonivahetusreaktsioonideks ja sahharaatidega analoogiliste metallderivaatide moodustamiseks.

Kõik see muudab tärklise keemiliselt ja kolloidkeemiliselt väga aktiivseks (labiilseks) ühendiks.

Amülopektiini hargnenud makromolekulid moodustavad tärkliseterades tugeva ruumvõre. Tärklise ligunemisel vees ja kliistristumisel amülopektiin ainult pundub. Ta lahustub vees (peptiseerub) alles tugeva kuumutamise korral rõhu all autoklaavis. Seejuures tekkiv lahus on väga viskoosne. Linnaste toimel amülopektiin täielikult ei suhkrustu.

Amüloos lahustub soojas vees suhteliselt kergesti, kusjuures tekib tõeline lahus. Viskoossuse anomaalia sel juhul puudub (amüloos ei moodusta lahuses peaaegu üldse ruumilist struktuuri või moodustab ainult väga nõrga struktuuri, mis puruneb kergesti). Joodi lahus kaaliumjodiidi vesilahuses annab amüloosiga sinise värvuse. Amülopektiin värvub selle reaktiivi toimel punakasvioletseks.

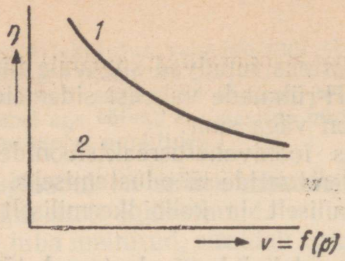
§ 3. MAKROMOLEKULIDE VASTASTIKUNE TOIME LAHUSES. Kõrgpolümeersete ühendite makromolekulid võivad oma mittepolaarsete (hüdrofoobsete), hüdraatkatetega ekraneerimata lülide kaudu vesilahustes üksteisele vastastikust toimet avaldada. Selle tulemusel moodustub ruumiline molekulaarvõre ehk karkass. Polümeeride lahustel ilmnevad sel juhul mõningad tahketele ainetele iseloomulikud mehhaanilised omadused (tugevus, elastsus), mis madalmolekulaarsete ainete tõelistel lahustel puuduvad.

Kõrgpolümeeride lahuseid, millel on olemas ruumiline struktuur, nimetatakse *struktureerunud süsteemideks*.

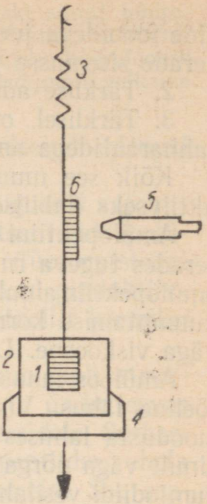
Tahketele ainetele iseloomulike omaduste avaldumist polümeeride lahustes saab vahetult jälgida mikroskoobi abil, kui uuritavasse vedelikku paigutada mingi magnetilise metalli (näiteks nikli) terake ja mõjustada seda väljastpoolt magnetiga.

Vedelikes, millel puudub sisestruktuur, liigub nikliterake magnetvälja mõjul teatavale kaugusele ega pöördu pärast magneti eemaldamist enam lähteasendisse tagasi. Struktureerunud süsteemides pöördub nikliterake magnetvälja mõju lakkamisel oma esialgsele kohale tagasi. Küllalt suurte nihete korral aga osake tagasi ei pöördu. Võib oletada, et sel juhul ületab osakese nihe lahuse sisestruktuuri elastsuse piiri.

Strukturatsiooniaste võib olla mitmesugune. Struktureerumisprotsessi algstaadiumis (ja üldse väikese molaarse kontsentratsiooniga lahuste korral) ei ole molekulaarvõre kuigi tugev ja laguneb kergesti. Selliste süsteemide elastsus moodustab ainult väikese osa tahkete ainete elastsusest. Siiski on see reaalselt olemas. Nii näiteks takistab paljude polümeerilahuste sisestruktuur nende lahuste voolamist viskosimeetri kapillaaris. Niisuguste lahuste katseliselt leitav viskoossus on seetõttu suurem samasuguse kontsentratsiooniga struktureerumata lahuste viskoossusest.



Joon. 112. Voolamiskiiruse mõju madal- ja kõrgmolekulaarsete ainete tõeliste lahuste viskoossusele (voolamiskiirust vaadeldakse rõhu funktsioonina):
1 — kõrgmolekulaarse aine lahus; *2* — madalmolekulaarse aine lahus.



Joon. 113. Seadis struktureerunud süsteemide uurimiseks (skeem):
1 — plaadike; *2* — küvett uuritava süsteemiga; *3* — vedrudünamomeeter; *4* — alus; *5* — mikroskoop; *6* — skaala.

Madalmolekulaarsete ainete tõeliste lahuste viskoossus ei olene sellest, missuguse rõhu all vedelik voolab viskosimeetri kapillaaris. See järeldub vahetult Poiseuille' võrrandist, mis on tuletatud homogeensete struktureerumata lahuste laminaarse voolamise juhtude jaoks.

Struktureerunud süsteemide puhul ei ole Poiseuille' võrrand rakendatav. Mida suurem on sel juhul rõhk, mille all vedelik voolab kapillaaris, s. o. mida suurem on voolamiskiirus, seda suuremal määral hävineb lahuse sisestruktuur (makromolekulidest karkass) ja seda väiksemad on katseliselt leitavad viskoossuse väärtused (joon. 112). Struktureerunud süsteemide viskoossus oleneb vedeliku voolamiskiirusest. Niisugust viskoossust nimetatakse *struktuurseks* ehk *anomaalseks*.

Struktureerunud süsteemide mehhaanilisi omadusi uuris esimesena F. Švedov (1889). P. A. Rebinder ja tema kaastöötajad tõestasid, et need omadused on struktureerunud süsteemide olulisteks karakteristikuteks.

Dispersete süsteemide struktuurist tingitud mehhaaniliste omaduste uurimiseks kasutatakse tänapäeval mitmeid meetodeid. Üks paremaid niisugustest meetoditest seisab selle jõu määramises, mis on vajalik rihveldatud metall- või plastmassplaadikese *1* (joon. 113) liikuma panemiseks uuritavas süsteemis. Katse teostamisel lastakse alust *4* aeglaselt ja ühtlase kiirusega allapoole. Dünamomeetri *3* vedru pikeneb seejuures teataval määral. Vedru pikenemine loetakse mikroskoobi *5* abil skaalalt *6*. Seejärel arvutatakse vaadeldavale struktureerunud süsteemile iseloomulik nihkepinge.

Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste strukturatsiooniaste oleneb lahuse kontsentratsioonist ja temperatuurist. Nii näiteks on nitrotselluloosi 1%-lisel lahusel atsetoonis umbes 150 korda suurem vis-

koossus kui puhtal atsetoonil sama temperatuuri korral, kusjuures lahuse struktuurne viskoossus suureneb kontsentratsiooni kasvamisel väga kiiresti.

Joonis 114 kujutab skemaatiliselt viskoossuse olenevust temperatuurist: joonisel võrreldakse madal- ja kõrgmolekulaarsete ainete tõelisi lahuseid, millel on teataval temperatuuril t_1 ühesugune viskoossus.

Jooniselt on näha, et temperatuuri tõusmisel lahuse strukturatsiooniaste väheneb.

Iga polümeeri lahust iseloomustab temperatuur, millest kõrgemal ruumiline struktuur järjest tugevneva soojusliikumise tulemusel hävineb ja sooli viskoossuse anomaalia kaob. Želatiini puhul näiteks on see temperatuur 35. . .40 °C. Sellest temperatuurist kõrgemal katkevad makromolekulide-vahelised sidemed ja lahus kaotab struktuurse viskoossuse. Sellisele lahusele on rakendatav Poiseuille' võrrand.

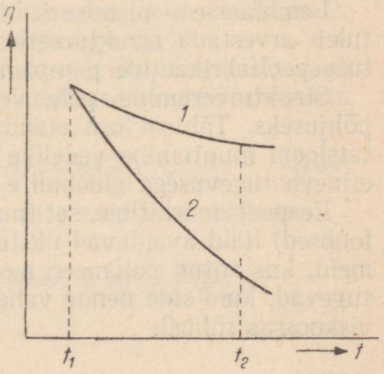
Makromolekulide vastastikuse toimega kõrgmolekulaarsete ainete vesilahustes ja sisestruktuuri moodustumisega on seletatavad mitmed kõrgpolümeeride lahustele iseloomulikud nähtused.

1. L a h u s t e v a n a n e m i n e. Polümeeri lahuse seismisel toimub teatava aja jooksul ruumvõre tugevnemine. (P. A. Rebinder nimetab seda koagulatsiooniliseks struktureerumiseks.) Selle tulemusel suureneb süsteemi anomaalne viskoossus.

2. T a r d u m i n e. Polümeeri lahuse kontsentratsiooni suurenemisel ja temperatuuri alanemisel tugevneb makromolekulide-vaheline vastastikune toime, mille tulemusel lahuse viskoossus kasvab järsult. Lahus võib üle minna tardeks, millel on mõningad tahke aine omadused. Soojendamisel muutub tarre uuesti sooliks, sest sel juhul laguneb tema sisestruktuur suuremal või väiksemal määral.

Tardumisel toimuvate struktureerumisprotsesside hulka kuulub ka sünereesi nähtus, millest räägime edaspidi lähemalt.

3. T i k s o t r o o p i a. Seda nähtust mainisime juba eespool. Lahuste struktureerumise teooria muudab arusaadavaks tiksotroopsete protsesside olemuse. Välised mehhaanilised mõjustused (segamine, raputamine, surumine läbi kapillaartoru jne.) kutsuvad struktureeru-



Joon. 114. Disperssete süsteemide viskoossuse olenevus temperatuurist:
1 — madalmolekulaarse aine tõeline lahus (struktureerumata süsteem); *2* — struktureerunud süsteem.

nud süsteemides esile sisestruktuuri lagunemise, mille puhul makromolekulide-vahelistest sidemetest katkevad kõige nõrgemad. Selle tulemusel väheneb lahuse viskoossus ja suureneb voolavus. Kui aga lahus jätta rahulikult seisma, siis teatava aja jooksul sidemed taastuvad ja lahus omandab esialgse viskoossuse.

Isotermilistes tingimustes saab vastavat katset korduvalt sooritada, mis iseloomustabki tiksotroopia nähtust.

Nimetatud nähtusel on suur praktiline tähtsus hüdrofiilsete struktureerunud süsteemide mehhaanilise töötlemise korral (näiteks taigna segamisel leivatööstuses).

Hüdrofiilsete struktureerunud süsteemide mehhaanilise töötlemise (segamise, pumpamise jne.) tulemusel võib halveneda mõningate kondiitritööstuse toodete kvaliteet. Kui aga näiteks agar-agarit mehhaaniliselt töödelda kõrgendatud temperatuuril (60 °C või üle selle), siis tekib sooli jahtumisel vajaliku tugevusega tarre. Seda asjaolu saab kasutada želeede, povidlode, marmelaadide ja muude selletaoliste produktide tootmise mehhaniseerimiseks (V. I. Rogatšovi ja V. A. Romantšuki meetod).

Agar-agari ja agaroidi tarrete tugevust võimaldab reguleerida nendes polüelektrolüütides sisalduvate katioonide asendamine ja sahharoosi, orgaaniliste hapete või alkoholide lisamine, samuti tärklise ja agar-agari segatarrete valmistamine (A. A. Morozov).

4. Mitsellide moodustumine. Teatavates tingimustes võivad tekkida enam-vähem püsivad makromolekulide agregaadid, kusjuures süsteem muutub mikroheterogeenseks. Nii moodustuvad polümeeride kristalliseerumisel lahuses kolloidse dispersiooniastmega osakesed, kusjuures polümeeri tõeline lahus omandab heterogeense kolloidsüsteemi loomuse.

5. Turbulents. Katseliselt on kindlaks tehtud, et struktureerunud vedelike voolamisel torudes saabub turbulentne režiim märksa varem (s. o. väiksematel voolamiskiirustel) kui normaalsete vedelike puhul. See on üks põhjusi, miks sellised vedelikud ei allu Poiseuille' seadusele (Poiseuille' võrrand pole rakendatav vedelike turbulentse voolamise korral).

Laminaarse voolamise suhteliselt kerget üleminekut turbulentseks tuleb arvestada struktureerunud vedelike, näiteks toiduainete töötluse poolfabrikaatide pumpamisel mööda torustikke.

Struktureerumine pole vedelike anomaalse viskoossuse ainsaks põhjuseks. Tähtsat osa etendavad selles ka pikkade osakeste orientatsiooni muutumine vedelike voolamisel, polümeeri makromolekulide erineva tugevusega gloobulite deformatsioon jne.

Eespool märkisime, et makromolekulide mittepolaarsed (hüdrofoobsed) lülid avaldavad üksteisele vastastikust toimet. Esineb juhtumeid, kus antud polümeeri molekulide agregaadid on struktuurilt küll tugevad, kuid side nende vahel jääb nõrgaks. Sel korral ei sõltu sooli viskoossus rõhust.

§ 4. HÜDROFIILSED MIKROHETEROGEENSED SÜSTEEMID. Dispersioonikeskkonna lahustamisvõime vähenemisel võivad kõrgpolümeerid moodustada ka tõelisi kolloidlahuseid, s. o. mikroheterogeenseid mitsellaarseid süsteeme. Teiselt poolt saab polümeeride küllaldasel mehhaanilisel peenestamisel vedelikes, milles nad ei lahustu, valmistada jämedispersseid süsteeme (suspensioone).

Kõrgmolekulaarsed ained võivad seega põhimõtteliselt moodustada mitmesugust tüüpi dispersseid süsteeme. Seda kujutab järgmine skeem.

DISPERSSUSE SUURENEMINE (OLENEVALT DISPERSIOONIKESKKONNA LOOMUSEST).

Kahefaasilised jämedispersed makroheterogeensed süsteemid	⇄	Kahefaasilised mikroheterogeensed mitsellaarsed süsteemid	⇄	Ühefaasilised (homogeensed) makromolekulaarsed süsteemid
↓		↓		↓
Suspensioonid, emulsioonid		**Tõelised kolloidsüsteemid**		**Kvaasikolloidsüsteemid**

Väikese massiga osakestest (aatomitest, molekulidest või ioonidest) ja makromolekulidest koosnevate ainete üks põhilisi erinevusi on kolloidkeemia seisukohast järgmine.

Esimesed moodustavad sobivates lahustites tõelisi lahuseid, millel puuduvad täielikult kolloidsüsteemide omadused: kolloidsüsteeme moodustavad need ained ainult sellistes vedelikes, milles nad tõeliselt ei lahustu. Vahepealseid olekuid (kvaasikolloidsüsteeme) siin ei esine.

Teised moodustavad kõigil juhtudel süsteeme, millele on suuremal või väiksemal määral iseloomulikud kolloidlahuste omadused. Sellepärast nimetataksegi praktikas selliseid aineid nagu tärklis, valgud jt. kolloidideks (biokolloidideks), nende lahuseid aga sageli soolideks. Želatiini vesilahust nimetatakse tavaliselt želatiini hüdrosooliks, naturaalkautšuki lahust benseenis bensosooliks jne.

§ 5. DISPERSSETE SÜSTEEMIDE HÜDROFIILSUS. Vastavalt M. Folmeri teooriale, mida on edasi arendanud P. A. Rebinder, oleneb dispersse süsteemi hüdrofiilsus või hüdrofoobsus peamiselt süsteemi moodustavate faaside piirpinna vaba energia σ_{12} väärtusest, võrreldes selle energia teatava kriitilise väärtusega σ_m.

Faaside piirpinna vaba energia kriitilist väärtust (erg/cm²) saab määrata Browni liikumise (soojusliikumise) keskmise kineetilise energia väärtuse abil (selle mõõtühikuks on samuti erg/cm²):

$$\sigma_m = \gamma RT/N_A\delta^2 \text{ ehk } \sigma_m = \gamma kT\delta^{-2}, \qquad (154)$$

kus δ — Browni liikumisest osavõtva dispersse faasi osakese keskmine läbimõõt cm;

R — universaalne gaasikonstant ($R = 8{,}3 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{deg} \cdot \text{mool}}$);

N_A — Avogadro arv;

γ — dimensioonita koefitsient (ligikaudu 30);
T — absoluutne temperatuur °K;
$k=R/N_A$ — Boltzmanni konstant;
kT — osakese Browni liikumise (soojusliikumise) intensiivsus.

Kolloidse dispersiooniastme puhul ($\delta \approx 10^{-6}$ cm) ja tavalisel temperatuuril ($T \approx 300$ °K) $\sigma_m \approx 0{,}1$ erg/cm^2.

Tüüpiliste hüdrofoobsete süsteemide korral $\sigma_{12} > \sigma_m$. Siin esineb terav faasidevaheline piir. Ümbritsev keskkond ei kompenseeri molekulaarseid jõudusid dispersse faasi osakeste pinnal. Seetõttu peituvad süsteemis endas eeldused agregatiivseks ebapüsivuseks, mille tulemusel toimub dispersse faasi osakeste suurenemine, s. o. koagulatsioon.

Kolloidsüsteemid (kahefaasilised mikroheterogeensed süsteemid) on hüdrofiilsed sel juhul, kui σ_{12} väärtus on kriitilisest väiksem või sellele lähedane, s. o. küllalt väike. P. A. Rebinderi järgi moodustavad tõeliselt hüdrofiilsed kolloidid just selliseid heterogeenseid süsteeme, milles pindpinevus σ_{12} faaside piirpinnal on tavalisest tunduvalt väiksem (peamiselt pindaktiivsete komponentide adsorptsiooni arvel). Niisugused süsteemid võivad tekkida tahke faasi ja dispersioonikeskkonna lihtsa kontakti tulemusel. Seejuures kaasneb dispergeerumisega pinnaenergia teatav suurenemine, mida aga kompenseerib süsteemi entroopia suurenemine seoses dispersse faasi aine ühtlasema jaotumisega. Hüdrofiilsed süsteemid ei vaja erilisi stabilisaatoreid. Nendes ei esine dispersse faasi agregatiivse ebapüsivuse tunnuseid. Sellised süsteemid on ajaliselt püsivad.

Järelikult on tasakaalustunud hüdrofiilsete mikroheterogeensete süsteemide (kolloidsüsteemide) eksisteerimise tingimuseks $0 < \sigma_{12} < \sigma_m$ (piiratult lahustuvate faaside korral). Kui $\sigma_{12} = 0$, siis on tegemist hüdrofiilsete süsteemide piirjuhuga — nii madal- kui ka kõrgmolekulaarsete ainete tõeliste (ühefaasiliste, homogeensete) lahustega.

§ 6. SEEPIDE LÜOFIILSED KOLLOIDLAHUSED. Lüofiilsete kolloidsüsteemide (kahefaasiliste süsteemide) näitena vaatleme seebilahuseid.

Tavalise seebi esindajaks võtame *cis*-9-oktadetseenhappe (oleiinhappe) naatriumisoola $C_{17}H_{33}COONa$. See sool dissotsieerub vesilahuses vastavalt võrrandile

$$C_{17}H_{33}COONa \rightleftharpoons C_{17}H_{33}COO' + Na^+.$$

Samal ajal toimub küllaltki ulatuslikult ioonide $C_{17}H_{33}COO'$ hüdrolüüs:

$$C_{17}H_{33}COO' + HOH \rightleftharpoons C_{17}H_{33}COOH + OH'.$$

Molekulid $C_{17}H_{33}COOH$ ja ioonid $C_{17}H_{33}COO'$ on difiilsed: nad sisaldavad pikki süsivesinikuahelaid ning suure hüdrofiilsusega polaar-

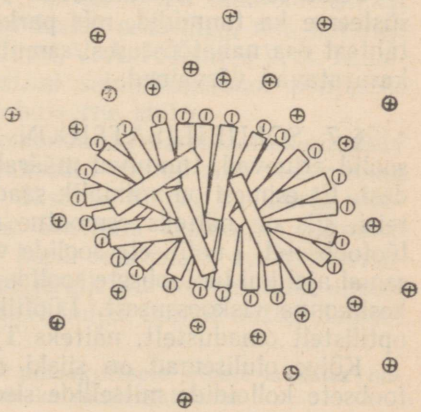
seid rühmi —COOH ja —COO′. Seetõttu on seebi molekulid ja nendele vastavad anioonid tugevalt pindaktiivsed.

Mac-Beni tööde põhjal võib öelda, et küllalt pikkade süsivesinikuahelate olemasolu korral võib polaarse rühma hüdrofiilsuse suurenemine (üleminekul karboksüülhapetelt nende leelismetallisooladele — seepidele) esile kutsuda kahefaasiliste süsteemide — seepide lüofiilsete kolloidlahuste tekkimise (kui lahuse kontsentratsioon ei ole väiksem teatavast kriitilisest väärtusest).

Seebi mitsellid kujutavad endast omaette kolloidset faasi. Polaarses keskkonnas, näiteks vees on neil joonisel 115 kujutatud ehitus. Sellise mitselli tekkimisel ühinevad kümned ja sajad süsivesinikuahelad van der Waalsi jõudude arvel ning moodustavad mitselli mittepolaarse tuuma. See vastab seebi molekulide (või ioonide) mittepolaarsete osade eraldumisele vee keskkonnast teise (kolloidsesse) faasi. Süsivesinikuahelatega seotud polaarsed rühmad moodustavad mitselli hüdrofiilse kesta. Nende polaarsete rühmade hüdratiseerumise tõttu väheneb järsult σ_{12} väärtus, kusjuures $\sigma_{12} < \sigma_m$. Nimetatud σ_{12} väärtus ei saa aga olla väiksem teatavast kriitilisest väärtusest, sest vastasel korral algab seebi mitsellide spontaanne dispergeerumine, mille tulemusel dispersne faas kaob ja heterogeenne kolloidsüsteem muutub homogeenseks süsteemiks — tõeliseks lahuseks. Sel juhul esineb pindaktiivne aine lahuses üksikute molekulide ja ioonidena või nende assotsiaatidena (fluktuaatidena), mis ei moodusta iseseisvat faasi.

Eespool vaadeldud lüofiilsete kolloidlahuste (kahefaasiliste süsteemide) spontaanne moodustumine toimub praktiliselt ainult siis, kui süsivesinikuahel sisaldab vähemalt 11 süsiniku aatomit (s. o. tingimusel, et seebi molekulis $C_nH_{2n+1}COONa$ $n \geqslant 11$). Küllastunud karboksüülhapete homoloogilises reas toimub see dodekaanhappe (lauriinhappe) $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ sooladest alates. Niisuguste ainete lahustes kujuneb küllaldase kontsentratsiooni korral liikuv tasakaal

$$\left[\begin{matrix}\text{mitmesuguse suu-}\\ \text{rusega mitsellid}\end{matrix}\right] \rightleftarrows \left[\begin{matrix}\text{molekulid}\\ \text{(ioonid)}\end{matrix}\right]. \qquad (a)$$

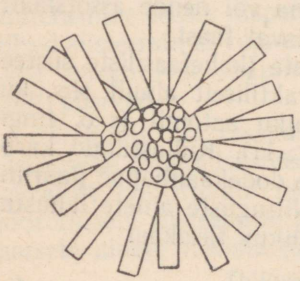


Joon. 115. Sferoidaalne seebi mitsell vees (P. A. Rebinderi järgi): kepikesed — mittepolaarsed (oleofiilsed) süsivesinikuahelad; (+) — hüdratiseerunud naatriumioonid; (—) — polaarsed (hüdrofiilsed) rühmad —COO′.

Sellised süsteemid on polüdisperssed. Neil on teataval määral olemas nii tõeliste lahuste kui ka kolloidlahuste omadused. Seetõttu nimetatakse seepide kolloidlahuseid mõnikord «poolkolloidsüsteemideks».

Tasakaal *(a)* oleneb seebi lahuse kontsentratsioonist ja temperatuurist. Kontsentratsiooni suurenemisel nihkub tasakaal paremalt vasakule. Soojendamine avaldab vastupidist mõju: temperatuuri tõusmisel nihkub tasakaal *(a)* vasakult paremale, sest sel juhul intensiivistub osakeste soojusliikumine, mis takistab seebi molekulide (ioonide) liitumist mitsellideks.

Kui dispersioonikeskkonnaks on vesi, siis on tegemist seepide hüdrofiilsete kolloidsüsteemidega (vt. joon. 115). Kuid seebid on võimelised moodustama mitselle ka mittepolaarsetes vedelikes, näiteks vedelates süsivesinikes. Sel juhul tekib, mitsell molekulide polaarsete rühmade liitumise tulemusel, mistõttu mitselli tuum on polaarne, kest aga mittepolaarne (joon. 116). Mitselli mittepolaarsed süsivesiniku radikaalid solvateeruvad «õlis» ja moodustub kahefaasiline oleofiilne kolloidsüsteem. Selgub, et seepide puhul sisaldab lüofiilsuse mõiste olenevalt dispersioonikeskkonna loomusest niihästi dispersse süsteemi hüdrofiilsuse kui ka oleofiilsuse mõistet.



Joon. 116. Sferoidaalne seebi mitsell vedelas süsivesinikus (P. A. Rebinderi järgi):
ovaalid — mitsellis solubiliseerunud vee molekulid; kepikesed — süsivesinikuahelad.

Peale seepide moodustavad veega lüofiilseid kahefaasilisi kolloidsüsteeme ka tanniidid, mis parkainete põhikoostisosadena etendavad tähtsat osa nahatööstuses, samuti mitmed tekstiilitööstuses laialdaselt kasutatavad värvained.

§ 7. SOLUBILISATSIOON. Lüofiilsete kolloidide — seepide — soolid erinevad tunduval määral tüüpilistest lüofoobsetest süsteemidest. Et esimesi on võimalik saada palju kontsentreeritumal kujul kui teisi, siis on näiteks osmootne rõhk lüofiilsetel soolidel suurem kui lüofoobsetel. Lüofiilsete soolide viskoossus on samuti võrdlemisi suur, samal ajal kui lüofoobsete soolide viskoossus ei erine palju dispersioonikeskkonna viskoossusest. Lüofiilsed soolid erinevad lüofoobsetest ka optilistelt omadustelt, näiteks Tyndalli efekti poolest jne.

Kõige olulisemad on siiski erinevused seepide ja tüüpiliste lüofoobsete kolloidide mitsellide sisestruktuuris. Lüofoobse sooli kolloid-

osake kujutab endast tavaliselt ultramikroskoopiliste mõõtmetega kristallikest, millel võib olla väga mitmesugune kuju. Sellise osakese tuum koosneb sadadest või isegi tuhandetest suhteliselt väikese massiga ioonidest, aatomitest või molekulidest ja on tiheda, kompaktse ehitusega. Lüofoobse kolloidi mitselli sisemus on dispersioonikeskkonnale ligipääsmatu. Seebi mitsellid mitte eriti kontsentreeritud lahustes on sferoidaalsed moodustised, mis koosnevad mõnekümnest või mõnesajast tunduvalt suurema massiga molekulist kui lüofoobsete kolloidide mitsellid.

Seepide mitsellidele on iseloomulik nähtus, mida hüdrofoobsete süsteemide puhul üldse ei esine ja mida nimetatakse *solubilisatsiooniks*. Solubilisatsiooni olemus seisab selles, et seebi mitsellide tuumad on suutelised neelama vedelikku, mis loomuselt (polaarsuse mõttes) erineb dispersioonikeskkonnast. Sellised süsivesinikud nagu näiteks oktaan (mittepolaarne vedelik) on praktiliselt lahustumatud vees kui polaarses lahustis. Samal ajal aga lahustub oktaan teataval määral seepide mitsellaarsetes (s. o. kahefaasilistes) lahustes, kusjuures tema lahustuvus suureneb võrdeliselt mitsellaarse seebi kontsentratsiooniga vees. Solubilisatsiooni nähtust seletatakse süsivesiniku tasakaalulise jaotumisega kahe faasi vahel. Nendeks faasideks on vesi (dispersioonikeskkond), milles oktaani kontsentratsioon on tühiselt väike, ja kolloidne faas — seebi mitsellide mittepolaarsed tuumad, mis koosnevad süsivesiniku radikaalidest. Solubilisatsiooniga kaasnevad muutused mitselli ehituses: mitselli ruumala suureneb (samuti nagu pundumise korral) ja mitsell võib omandada kihilise ehituse.

Analoogiline nähtus esineb, kui seebi lahusele mingis mittepolaarses vedelikus lisada vett. Toimub solubilisatsioon: polaarsed vee molekulid tungivad seebi mitselli tuuma, mis antud juhul on samuti polaarse struktuuriga (vt. joon. 116).

Tähelepanu väärib asjaolu, et solubilisatsioon esineb ka pindaktiivsete polümeeride, eriti valkude tõeliste lahuste puhul (D. L. Talmud). See on tingitud nende ainete makromolekulide võimest keerduda vesilahustes gloobuliteks (vt. joon. 111).[1] Ühest valgu makromolekulist koosnev gloobul sarnaneb seebi sferoidaalse mitselliga, mis koosneb sadadest suhteliselt väikestest molekulidest. V. A. Ptšolin ja V. N. Izmailova tegid kindlaks, et näiteks želatiini solubilisatsiooni põhjuseks vesilahuses on just selle valkaine globulaarne ehitus.

Seepide kontsentreeritud lahustes omandavad sferoidaalsed mitsellid kihilise ehituse. Niisugused kihilised mitsellid võivad oma süsivesiniku radikaalidest «narmastega» haakuda üksteise külge, kusjuures moodustub üsna tugev ruumiline karkass. Süsteemi viskoossus suureneb sel juhul järsult, muutudes miljoneid kordi suuremaks vee viskoossusest samal temperatuuril (Z. N. Markina järgi). Kui sellises tahke ainega sarnanevas lahuses solubiliseerub vähesel hulgal mingit mittepolaarset

[1] Suhteliselt väikese molekulmassiga pindaktiivsete ainete lahustes niisugust nähtust ei toimu ja seetõttu ei esine ka solubilisatsiooni.

ainet, näiteks süsivesinik dodekaani $C_{12}H_{26}$, siis muutuvad seebi kihilised mitsellid uuesti sferoidaalseteks, side nende vahel nõrgeneb ja süsteemi viskoossus väheneb tuhandeid kordi. Kirjeldatud nähtusi ei esine tüüpiliste hüdrofoobsete kolloidsüsteemide puhul, mille mitsellide tuumad on kompaktsed ja dispersioonikeskkonnale täiesti ligipääsmatud.

§ 8. AINES SISALDUVA NIISKUSE SEOS AINEGA. Mitmesuguste ainete (jahu, savi, seebi, kõrgpolümeersete ühendite jne.) ja nendes ainetes sisalduva niiskuse vaheline seos on küllaltki keerukas. On tehtud katseid klassifitseerida erinevaid niiskuse vorme. Nendest katsetest kõige õnnestunumaks võib pidada P. A. Rebinderi poolt esitatud klassifikatsiooni, mille aluseks on energeetiline printsiip.

Kõige tugevamini seostuvad vee elemendid keemilise reaktsiooni korral, näiteks

$$CaO+H_2O=Ca(OH)_2.$$

Sel juhul lakkab vesi eksisteerimast: tema elemendid lähevad täielikult uue aine koostisse.

Väga tugevasti hoiavad vett kinni ka kristallhüdraadid. Mõnes neist, näiteks vasksulfaadi kristallhüdraadis $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, kuulub osa vett kompleksi sisesfääri koostisse.

Vee adsorptsioonilise seose ainega tagab polaarsete vee molekulide ja vastava aine koostisse kuuluvate polaarsete (elektriliselt ebasümmeetriliste) rühmade vastastikune toime. Sellist protsessi nimetatakse üldiselt hüdratatsiooniks. Hüdratatsiooni soojusefekt on alati positiivne. A. V. Dumanski märgib, et 1 g vee adsorbeerumisel mistahes adsorbendil (ükskõik, kas orgaanilisel või anorgaanilisel) eraldub umbes 80 kcal soojust. Toiduainete üldisest niiskusesisaldusest moodustab adsorptsiooniliselt seotud niiskus ainult väikese osa, kuid see niiskus on vastava ainega seotud väga tugevasti ja eraldub aine kuivatamisel raskesti.

Suure tärklisesisaldusega toiduainete tehnoloogias etendab tähtsat osa osmoosi teel seotud niiskus. Eriti tuleb seda arvestada taigna valmistamisel ja leiva küpsetamisel, samuti leiva säilitamisel. Nimetatud niiskuseliigil on suur tähtsus ka lihatoodete tehnoloogias. Jahust valmistatud toodete — küpsiste, barankade, kuivikute jne. kvaliteedi hindamisel arvestatakse ühe olulise tegurina seda, kuidas need tooted imavad niiskust.

Eraldi nimetame limasid — aineid, mis veega moodustavad tugevasti väljaarenevate hüdraatkatete arvel kõrgviskoosseid süsteeme, ilma et seejuures tekiks molekulaarset karkassi. Toiduainete tööstuses etendavad tähtsat osa taimsed limad. Neid on uurinud V. L. Kretovitš koos kaastöötajatega.

Hüdratatsiooni ulatust ja selle loomust mõjustavad paljud tegurid. Oluline on siin niihästi lahustunud (dispergeerunud) aine kui ka lahusti loomus. Mitsellaardisperssetes süsteemides näiteks toimub lahusti sidu-

mine sageli osmoosi teel (entroopiliselt seostuv vesi), kuid võib toimuda ka solubilisatsiooniliselt. Mida hõredam on mitselli struktuur, s. o. mida väiksem on selle tugevus, seda nõrgemalt avaldub lahusti sidumine osmoosi teel, minnes järk-järgult üle immobilisatsiooniks.

Hüdratatsiooni ulatusele avaldavad mõju kõik tegurid, mis soodustavad ruumilise koagulatiivse karkassi tekkimist või vastupidi — raskendavad seda. Mida täielikumalt näiteks on ahelataoline molekul kaitstud hüdraatkattega (solvaatkattega), seda väiksemal määral toimub struktureerumine ja seda nõrgem on ka struktuurne hüdratatsioon (lahusti immobilisatsioon). Ja vastupidi — mida väiksem on tõeline solvatatsioon, seda kergemini toimub sooli agregatsioon ja struktureerumine ning seda tugevamini avaldub struktuurne solvatatsioon. Nimetatud vahekorrad polümeeri ja dispersioonikeskkonna vahel, millest olenevad mitmesugused solvatatsiooni tüübid, võimaldavad rääkida antud polümeeri jaoks «heast» või «halvast» lahustist (tabel 38).

Tabel 38

DISPERSSETE SÜSTEEMIDE OMADUSTE VORDLUS «HALVA» JA «HEA» DISPERSIOONIKESKKONNA PUHUL

Dispersse süsteemi omadused	Lahusti	
	«halb»	«hea»
Lahusti molekulidega aktiivselt reageerivate makromolekuli radikaalide suhteline hulk	Väike	Suur
Solvatatsiooni (hüdratatsiooni) soojusefekt	Väike	Tunduv
Tasakaal «molekulid ⇄ mitsellid»	Nihkunud paremale (madaldisperssed süsteemid)	Nihkunud vasakule (kõrgdisperssed süsteemid)
Makromolekuli kalduvus kerra (globuliks) tõmbuda	Ilmne	Vaevu märgatav
Sooli molaarne kontsentratsioon (antud kaalulise kontsentratsiooni korral)	Väike	Suur
Sooli osmootne rõhk	Väike	Tunduv
Viskoossuse olenevus temperatuurist	Tunduv	Vaevu märgatav
Süsteemi struktureerumis- ja tardumisvõime	Ilmne	Vaevu märgatav

Sooli kontsentratsiooni suurendamine tugevdab osakeste agregatsiooni ja struktuuri tekkimise protsesse, millega paljudel juhtudel kaasneb struktuurselt seotud niiskuse hulga suurenemine. Kõrgpolümeeride lahuste lahjendamine mõjub vastupidises suunas. Temperatuuri tõstmine, mis üldiselt nõrgendab osakeste agregatsiooni, vähendab ka hüdratatsiooni ja lahusti immobilisatsiooni astet.

Katseandmed näitavad, et paljudele kõrgmolekulaarsetele ainetele vastab teatav kriitiline temperatuur, millest kõrgemal need ained ei moodusta mitsellaardispersseid kahefaasilisi süsteeme, vaid annavad ühefaasilisi tõelisi lahuseid.

Paljude kolloidsüsteemide isotermilisel vananemisel nihkub tasakaal «molekulid⇄mitsellid» paremale. Edasi võib kogu sooli ruumalas toimuda koagulatiivse struktuuri moodustumine, mille tagajärjel kogu vaba lahusti võib täielikult immobiliseeruda. Sool muutub kvaasitahkeks aineks — geeliks. Struktuurse hüdratatsiooni osatähtsus kasvab seejuures järsult.

§ 9. KOAGULATSIOON LÜOFIILSETES DISPERSSETES SÜSTEEMIDES. Lahuses makromolekulidena või mitsellidena dispergeerunud aine eraldumise protsess on lahuste agregatiivse ebapüsivuse seisukohast analoogiline dispersse faasi koagulatsiooniga hüdrofoobsetes kolloidsüsteemides. Seetõttu võime tinglikult rääkida hüdrofiilsete (lüofiilsete) soolide ja kõrgmolekulaarsete ainete tõeliste lahuste kui lüofiilsete dispersside süsteemide koagulatsioonist.

A. V. Dumanski järgi (1933) saab hüdrofiilseid dispersseid süsteeme koaguleerida mitteelektrolüütide teatavate segudega, mis sisaldavad hüdrofiilset ja hüdrofoobset komponenti.[1] Nende komponentidena soovitab ta kasutada alkoholi ja eetrit. Enamiku hüdrofiilsete soolide jaoks saab leida sooli, alkoholi ja eetri sellise vahekorra, mille puhul dispersne faas langeb lahusest täielikult välja. Sellist protsessi nimetatakse tavaliselt soolutumiseks.

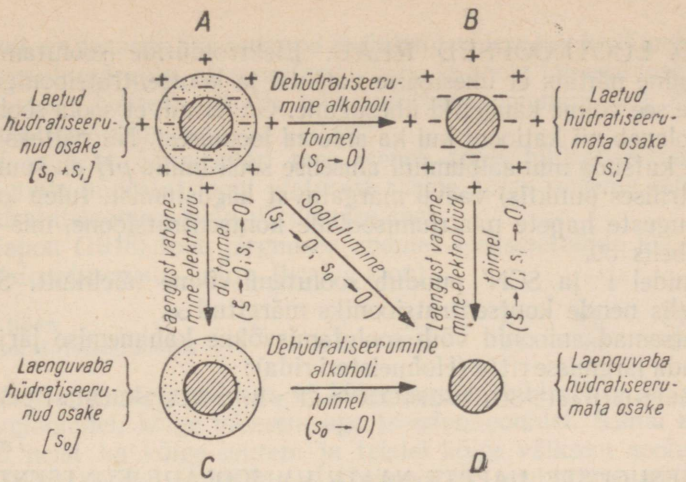
Alkoholi toime seisab kolloidosakeste dehüdratiseerimises. Eeter omakorda lahustab alkoholi, moodustab antud kolloidiga hüdrofoobse süsteemi ega võimalda kolloidi mitsellidel uuesti hüdratiseeruda.

Sooli, alkoholi ja eetri ruumalade vahekorda kvantitatiivse koagulatsiooni korral võimaldab kindlaks määrata Gibbsi poolt soovitatud kolmnurkne koordinaadistik, mida esmakordselt kasutas Dumanski soolide kui kolmekomponendiliste süsteemide uurimiseks.

Dumanski meetodil on uuritud jahu, taigna ja leiva kolloide (Kulman, Golossova) ning kvantitatiivselt koaguleeritud albumiini, želatiini, dekstriini ja tärklise hüdrosoole (Dumanskaja). Seda meetodit on kasutatud kolloidsüsteemide uurimiseks suhkru-, tärklise- ja siirupi-, veini-, pärmi- ja õlletööstuses ning mujal. Kulman uuris 1936. aastal mitmesuguste hüdrofiilsete ja hüdrofoobsete vedelike segude koaguleerimisvõimet. Seejuures ilmnes, et ühe ja sama hüdrofoobse komponendi puhul oleneb selliste segude koaguleerimisvõime otseselt hüdrofiilse vedeliku dielektrilise konstandi väärtusest. Erinevate hüdrofoobsete vedelike toime uurimisel (antud hüdrofiilse komponendi puhul) selgus, et tähtsat osa etendavad nende vedelike dipoolmoment ja dielektriline konstant: viimaste suurenemisel kasvab hüdrofoobsete vedelike koaguleerimisvõime.

Kruyt eeldab, et hüdrofiilsetele dispersse tele süsteemidele avaldavad stabiliseerivat toimet osakeste laengud ja hüdratatsioon. Hüdratatsioon võib olla kahesugune: ioonide hüdratatsioon (esineb siis, kui makromolekulide koostises leidub ionogeenseid rühmi) ja polümeeri osakeste polaarsete rühmade hüdratatsioon (elektroneutraalne hüdra-

[1] Hüdrofiilsete vedelike hulka kuuluvad etanool, atsetoon jt., hüdrofoobsetest vedelikest võib nimetada dietüüleetrit, benseeni, petrooleetrit jt. Hüdrofiilne vedelik seguneb veega igasuguses vahekorras, hüdrofoobne vedelik veega ei segune (või seguneb väga vähesel määral).



Joon. 117. Kruyti skeem:
s_0 — elektroneutraalne hüdratatsioon; s_i — ioonide hüdratatsioon; ζ — elektrokineetiline potentsiaal.

tatsioon). Eespool toodut aluseks võttes koostas Kruyt hüdrofiilse dispersse süsteemi koagulatsiooni skeemi, mis on toodud joonisel 117.

Laetud hüdratiseerumata (täpsemalt vähe hüdratiseerunud) osake *B* sarnaneb hüdrofoobse kolloidi mitselliga. Laenguvaba hüdratiseerunud osake *C* on stabiliseeritud ainult elektroneutraalse hüdratatsiooni s_0 arvel ($s_i \to 0$) ja vastab osakesele isoelektrilises olekus. Laenguvaba hüdratiseerumata osake *D*, millel puuduvad mõlemad stabilisatsioonitegurid ($s_i \to 0$ ja $s_0 \to 0$), on ebastabiilne ja moodustab teiste samasuguste osakestega kiiresti koagulaadi.

Kruyt juhib tähelepanu kahele võimalusele hüdrofiilsete disperssete süsteemide koaguleerimiseks elektrolüütide ja elektroneutraalsete dehüdraatorite koosmõjul.

Esimesel juhul vabastatakse mitsellid algul laengust vähese hulga elektrolüüdi lisamise teel, mille järel osakesed dehüdratiseeritakse vett siduvate ainete abil. Kruyti skeemil toimuvad need protsessid suunas $A \to C \to D$.

Teisel juhul dehüdratiseeritakse kolloidosakesed algul alkoholi või atsetooni abil, seejärel aga vabastatakse nad laengust, lisades soolile vähesel hulgal elektrolüüti. Kruyti skeemil toimub see suunas $A \to B \to D$.

Kruyt näitas, et mõlemad meetodid annavad ühesuguse lõpptulemuse ja täieliku koagulatsiooni seisukohast pole üksikute operatsioonide järjekord oluline. Tähtis on ainult mõlema stabilisatsiooniteguri kõrvaldamine, sest vastasel korral ei ole koagulatsioon täielik.

On olemas veel kolmas koaguleerimise võimalus: tuleb kasutada kohe suuri elektrolüüdi kontsentratsioone. Sel juhul on tegemist hüdrofiilse kolloidi soolutumisega, mille puhul toimuvad üheaegselt kaks protsessi — mitsellide vabanemine laengust ja dehüdratiseerumine. Kruyti skeemil vastab sellele suund $A \to D$.

§ 10. LÜOTROOPSED READ. Elektrolüütide soolutamisvõime võrdlemine näitab, et ühesuguse valentsi ja kontsentratsiooniga ioonidel pole see võime kaugeltki ühesugune. On leitud, et soola soolutamisvõime oleneb nii katiooni kui ka aniooni loomusest. Nii näiteks selleks, et esile kutsuda munaalbumiini aluselise sooli (mille *pH* on suurem kui isoelektrilises punktis) vaevu märgatavat hägustumist, tuleb kasutada mitmesuguste hapete naatriumisoolade kontsentratsioone, mis on toodud tabelis 39.

Ioonidel I′ ja SCN′ puudub soolutamisvõime täielikult. Seetõttu on tabelis nende kontsentratsiooniks märgitud ∞.

Tähtsamad anioonid võib soolutamisvõime kahanemise järjekorras paigutada järgmisse ritta (Hofmeisteri rida):

tsitraat>tartraat>SO_4''>CH_3COO'>Cl′>Br′>NO_3'>ClO_3'>I′>SCN′.

Tabel 39

MITMESUGUSTE HAPETE NAATRIUMISOOLADE KONTSENTRATSIOONID, MIS ON VAJALIKUD MUNAALBUMIINI ALUSELISE SOOLI KOAGULEERIMISEKS

Sool	Kontsentratsioon mool/l	Sool	Kontsentratsioon mool/l
Naatriumtsitraat* . . .	0,56	$NaNO_3$. . . .	5,42
Naatriumtartraat** . .	0,78	$NaClO_3$ . . .	5,52
Na_2SO_4	0,80	NaI	∞
CH_3COONa	1,69	NaSCN . . .	∞
NaCl	3,62		

* Sidrunhappe sool.
** Viinhappe sool.

Hofmeisteri rea esimestele liikmetele vastavatel leelismetallisooladel (näiteks kaaliumtsitraadil, naatriumtartraadil jt.)[1] on suhteliselt suur soolutamisvõime. Teiselt poolt aga on paljudel juhtudel tähele pandud, et jodiid- ja tiotsüanaatioonidel puudub täielikult võime valke sadestada ja nende manulusel väheneb isegi teiste anioonide soolutamisvõime.

Ka katioone saab soolutamisvõime järgi paigutada teatavasse järjekorda (milles soolutamisvõime väheneb vasakult paremale):

Ühevalentsed katioonid Li·>Na·>K·>Rb·>Cs·.
Kahevalentsed katioonid $Mg^{\cdot\cdot}$>$Ca^{\cdot\cdot}$>$Sr^{\cdot\cdot}$>$Ba^{\cdot\cdot}$.

Vaadeldes toodud katioonide ja anioonide ridu, võime öelda, et kõige efektiivsemateks soolutajateks on ioonid $Li^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ ja SO_4'', kõige väiksem soolutamisvõime aga on ioonidel $Cs^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ ja SCN′. Seetõttu sobivad mõningad soolad eriti hästi soolutamisoperatsioonideks. Selliste soolade hulka kuuluvad näiteks $MgSO_4$, Na_2SO_4 ja $(NH_4)_2SO_4$ (ammoo-

[1] Soolutamiseks kasutatakse peamiselt leelismetallide soolasid, sest teised katioonid võivad moodustada lahustumatuid keemilisi ühendeid ja seega põhjustada valkude pöördumatut sadestumist.

niumioonil on peaaegu samasugune soolutamisvõime kui kaaliumioonil). Muuseas võib märkida, et soolutamisvõime ja soola lahustuvuse vahel puudub seos. Näiteks $MgCl_2$ lahustub vees paremini kui $MgSO_4$, tema soolutamisvõime aga on väiksem.

Iocni asukoht Hofmeisteri reas oleneb tema hüdratiseerumisvõimest. Ioonide hüdratatsiooni ulatusest saame kõige selgema ettekujutuse hüdratatsioonisoojuste võrdlemise teel.

J. Gapon (1918) toob järgmised andmed leelismetallide katioonide hüdratatsioonisoojuste kohta (kcal/g-ioon):

Katioon	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Hüdratatsioonisoojus	140	117	93	86	80

Nendest andmetest nähtub, et kõige suurem hüdratiseerumisvõime on liitiumioonidel, kõige väiksem aga tseesiumioonidel. Samal ajal on esimestel neist ka kõige suurem ja teistel kõige väiksem soolutamisvõime. Sellest võib järeldada, et Hofmeisteri read näitavad ühtlasi ioonide järjestust hüdratiseerumisvõime (vee sidumise võime) järgi. Vastavalt sellele räägitakse ioonide lüotroopsest toimest, Hofmeisteri ridu aga nimetatakse l ü o t r o o p s e t e k s r i d a d e k s.[1]

Katioonide soolutamisvõime oleneb valentsist. Kahevalentsetel katioonidel on suurem soolutamisvõime kui ühevalentsetel. See on tingitud sellest, et esimesed kannavad suuremat laengut kui teised ja hüdratiseeruvad seetõttu suuremal määral.

Vastavalt sellele on soolutamiseks vajalik kontsentratsioon kahevalentsetel katioonidel väiksem kui ühevalentsetel.

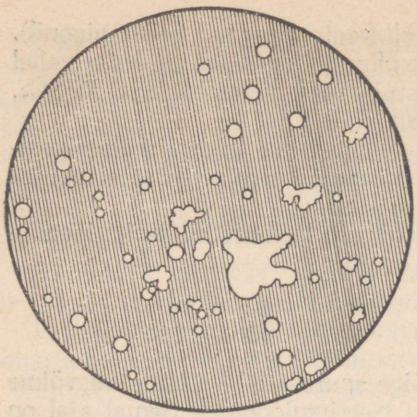
§ 11. KOATSERVATSIOON. Esineb juhtumeid, kus hüdrofiilsete kolloidide soolide soolutumisel tüüpilist koagulatsiooni ei esine. Selle asemel moodustuvad mitmesuguste mõõtmetega tilgakesed, mis valguvad kokku ühtseks kihiks. Toimub sooli kihistumine kaheks vedelaks faasiks. Alumises kihis — kontsentreeritud soolis — sisaldub kogu või peaaegu kogu dispersne faas. Ülemiseks kihiks on kas puhas lahusti või väga väikese kontsentratsiooniga sool. Kihte lahutab teineteisest selgesti märgatav eralduspind.

Kirjeldatud nähtust nimetatakse koatservatsiooniks (ladina k. *coacervatio* — kuhjumine). Viskoosset faasi, milles sisaldub peaaegu kogu kolloid, nimetatakse k o a t s e r v a a d i k s. Koatservatsiooni protsess on pöörduv.

Koatservatsiooni nähtusega puutume kokku näiteks siis, kui želatiini soolile isoelektrilises olekus lisame resortsiini või tanniini. Analoogiline nähtus esineb, kui albumiini soolile vähehaaval lisada Na_2SO_4 kontsentreeritud lahust.

Kui sool asub isoelektrilises olekus, siis algab kolloidosakeste kuh-

[1] Sõna «lüotroopne» tähendab «vedeliku poole püüdev». Kui keskkonnaks on vesi, mis on lahustitest kõige tähtsam ja sagedamini esinev, siis sobiksid paremini mõisted «hüdrotroopne toime» ja «hüdrotroopsed read».



Joon. 118. Mikrokoatservatsioon.

jumisel nende hüdraatkatete liitumine: mitu osakest omandab ühise hüdraatkatte. Selle tulemusel moodustuvad koatservaadi tilgad. Viimastel on esialgu väga väikesed mõõtmed ja neid on võimalik näha ainult mikroskoobi abil (mikrokoatservatsioon, joon. 118). Edasi moodustuvad neist suuremad tilgad, mis on juba nähtavad palja silmaga, ja lõpuks tekib iseseisev kiht (makrokoatservatsioon).

Mõnikord ei jõua protsess kaugemale mikrokoatservatsiooni staadiumist. Sel juhul ei liitu tilgakesed suurematekseks agregaatideks ka pikema ajavahemiku vältel.

V. A. Ptšolin oletab, et faaside piiril moodustub omapärane membraan, mis sisaldab tasapinnalise struktuuriga valke ja takistab kahe faasi segunemist.[1]

Olenevalt lisatava elektrolüüdi kontsentratsioonist ja protsessi kestusest võib koatservatsioon lõppeda täieliku koagulatsiooniga.

Koatservatsiooni võib esile kutsuda ka hüdrofiilsete kolloidsüsteemide vastastikune toime. Sellist nähtust nimetatakse *kompleksseks koatservatsiooniks*.

Kompleksne koatservatsioon toimub näiteks siis, kui želatiini 5%-line lahus valada kokku kartulitärklise 5%-lise lahusega. Protsess algab mikrokoatservatsiooniga, mõne tunni möödumisel aga moodustub kaks kihti, millest alumises sisaldub kogu tärklis, ülemises kogu želatiin. Soolist tekib kaks iseseisvat faasi, mida teineteisest lahutab füüsikaline eralduspind.

Antud juhul toimub tärklise osakeste dehüdratiseerumine hüdrofiilsema želatiini suure hulga mõjul. Seega on tegemist ühe hüdrofiilse sooli soolutumisega teise, samuti hüdrofiilse sooli toimel. Želatiini soolutav toime võib osutuda isegi nii efektiivseks, et väiksema hüdrofiilsusega tärklis (näiteks nisu- või riisitärklis) langeb lahusest välja tahkel kujul. Kihtide eraldumist võib märgata ka pektiini ja tärklise soolide segunemisel (A. V. Dumanski).

Lisaks eespool mainitud juhtudele põhjustab kompleksset koatservatsiooni želatiini ja letsitiini vastastikune toime.

[1] V. A. Ptšolini järgi toimub piirkihis (faaside eralduspinnal) spontaanne pöördumatu protsess, mille tulemusel muutub valgu molekuli struktuur: gloobul hargneb lahti kahemõõtmeliseks tasapinnaliseks moodustiseks. Sellise kihi paksus vastab enam-vähem molekulide mõõtmetele ja asub nähtavasti 6...18 Å piires.

Kokkuvõttes võib öelda, et kahe sooli vastastikune toime oleneb peamiselt nende soolide suhtelisest hüdrofiilsusest. Põhimõtteliselt on siin võimalikud järgmised tüüpilised juhud.

1. Kolloid *A* on palju hüdrofiilsem kolloidist *B*. Sel juhul on sool *A* heaks soolutajaks kolloidile *B*, kusjuures viimane koaguleerub.
2. Kolloid *A* on kolloidist *B* hüdrofiilsem, kuid tunduvalt väiksemal määral kui esimesel juhul. Sool *A* võib esile kutsuda sooli *B* koatservatsiooni. Tekib viskoosne kiht, mis sisaldab kolloidi *B* hüdratiseerunud osakesi.
3. Kolloid *A* on ligikaudu niisama hüdrofiilne kui kolloid *B*. Soolid *A* ja *B* segunevad omavahel igas vahekorras või kihistuvad kaheks üsna vedelaks faasiks.
4. Kolloid *B* on kolloidist *A* hüdrofiilsem. Sel juhul kutsub sool *B* esile kolloidi *A* soolutumise või sooli *A* koatservatsiooni.

Nimetatud lihtsaid vahekordi komplitseerib keskkonna *pH* mõju (eriti amfoteersete kõrgpolümeeride lahuste puhul). Olulist osa etendab ka elektrolüütide kontsentratsioon ja teiste dehüdraatorite (alkoholi, atsetooni) manulus.

Lõpuks märgime, et koatservaatide mõned füüsikalis-keemilised omadused meenutavad teataval määral protoplasma vastavaid omadusi. Seetõttu on arusaadav bioloogide huvi koatservaatide vastu. A. I. Oparin näiteks väidab, et koatservatsiooni protsess on etendanud tähtsat osa elu tekkimises maakeral.

§ 12. VALKUDE DENATUREERUMINE. Disperssete süsteemide koagulatsiooni protsessidega on tihedas seoses ainult valkainetele iseloomulik nähtus — valkude denatureerumine. Tüüpiliseks näiteks on siin albumiini (munavalgu) denatureerumine keetmisel: albumiin muutub läbipaistvast, vees lahustuvast ainest enam-vähem tahkeks, läbipaistmatuks, vees lahustumatuks massiks.

Uurimised on näidanud, et valkude denatureerumine ehk hüübimine kuumutamisel koosneb enamasti kahest erinevast protsessist:

1) valgu lahustuvuse vähenemisest isoelektrilises punktis seoses tema hüdrofobiseerumisega (see kujutabki enesest tegelikult denatureerumist);

2) denatureerunud valgu sooli koaguleerumisest.

Nimetatud vaheastmeid on võimalik teineteisest eraldada. Kui näiteks albumiini teatava aja vältel keeta lahjendatud happes, siis valk küll denatureerub, kuid lahusest välja ei lange (ei koaguleeru). Kui aga lahus leelise abil või dialüüsi teel viia isoelektrilisse olekusse, siis algab kohe märgatav koagulatsioon. Samuti on võimalik küllalt tugevasti kuumutada paljude valkude soolavabu lahuseid, ilma et toimuks denatureerunud valgu sadestumist.

Denatureerumisega on seotud mitmesugused nähtused. Selle protsessi olemust pole seni suudetud veel küllaldaselt selgitada. Nähtavasti kaasneb sellega valgu molekuli struktuuri teatav muutumine,

mille puhul aga ei katke molekulisisesed peptiidsed sidemed. D. L. Talmud annab termilise denatureerumise kohta järgmise molekulaar-füüsikalise ettekujutuse. Kuumutamine vähendab valgugloobuli stabiilsust: gloobul pikeneb tunduvalt, kusjuures hüdrofoobsed piirkonnad, mis varem olid peidetud gloobuli tuuma, satuvad kokkupuutesse veega. Selle tulemusel valguosakese pind hüdrofobiseerub ja valgu lahustuvus isoelektrilises punktis väheneb. Peale selle soodustab gloobuli väljavenimine polüpeptiidsete ahelate agregatsiooni mittepolaarsetes piirkondades. Võimalik on karboksüül- ja aminorühmade vastastikune toime, mille tulemusel muutub valgu amfoteersus. Oletatakse ka, et denatureerumisel tekivad mõned uued radikaalid, mis pole iseloomulikud naturaalsele valgule. On kindlaks tehtud mõnede aatomirühmade (tioolrühma —SH, fenoolse hüdroksüüli jt.) aktiviseerumine valgu denatureerumisel.

Röntgenikiirte abil teostatud uurimised on näidanud, et denatureerunud valgud erinevad naturaalsetest tunduvalt selgemini väljenduva kristallilise ehituse poolest. Globulaarsetel valkudel esineb üleminek kiulisele ehitusele. Sellega on seletatav valgu soolide viskoossuse suurenemine denatureerumisel.

Denatureerunud ja naturaalsete valkude vahel esinevad järgmised põhilised erinevused.

1. Denatureerunud valk on isoelektrilises olekus lahustumatu. Selles olekus on valgu soolidel kõige väiksem püsivus. Isoelektrilises punktis toimub denatureerunud valgu koaguleerumine maksimaalse kiirusega.

2. Denatureerumisel muutub paljude valkude globulaarsete molekulide asümmeetrilisus. N. F. Jermolenko ja D. Z. Ginzburgi andmeil näiteks suureneb mõningate taimsete valkude molekulide asümmeetrilisuse aste karbamiidi denatureerival toimel umbes kahekordseks. See valkude denatureerumisele iseloomulik nähtus räägib olulistest muutustest valgu molekuli struktuuris. A. G. Passõnski andmeil toimub seejuures üheaegselt suure hulga sidemete katkemine valgugloobulis (20 kuni 40 kohas korraga).

3. Denatureerunud valgud lahustuvad lahjendatud hapetes ja leelistes. Seejuures tekkivad kolloidlahused käituvad analoogiliselt hüdrofoobsete soolidega. Denatureerunud valkude kolloidlahused on samuti nagu hüdrofoobsed soolid püsivad ainult sel juhul, kui osakestel on olemas teatav kindel elektrokineetiline potentsiaal. Sellised soolid koaguleeruvad elektrolüütide toimel samuti nagu hüdrofoobsed kolloidsüsteemid. Koagulatsiooniproduktid sisaldavad denatureerunud valkude puhul tunduvalt väiksemal hulgal seotud vett kui naturaalsete valkude puhul.

4. Denatureerumisel toimub valgu isoelektrilise punkti nihkumine. Naturaalsel fibrinogeenil näiteks on *pH* väärtuseks isoelektrilises punktis 4,7, denatureerunud fibrinogeenil aga 5,2. Piima albumiinil on vastavad *pH* väärtused 4,6 ja 5,4. Sellest võib järeldada, et denatureerumisel muutub valgu mitselli pinnal asetsevate ionogeensete rühmade

hulk.[1] On iseloomulik, et denatureerumisel soolade toimel ja termilisel denatureerumisel nihkub isoelektriline punkt erinevas suunas.

5. Denatureerunud valkude lahustel on võrdsete tingimuste korral suurem viskoossus ja väiksem pindpinevus kui naturaalsete valkude lahustel.

6. Denatureerumisel muutub valkude optiline aktiivsus.

7. Väheneb püsivus fermentide toime suhtes.

Denatureerunud valkudel esineb veel teisigi iseärasusi võrreldes samade valkudega naturaalses olekus.

Tingimused, mille puhul toimub valkude denatureerumine, on väga mitmekesised, kusjuures denatureerumisproduktide omadused on iga denatureeriva agendi korral erinevad.

1. Denatureerumine temperatuuri toimel. See on kõige sagedamini esinev denatureerumisviis, mistõttu seda on teistest paremini tundma õpitud. Kõige iseloomulikum on termiline denatureerumine albumiinidele ja globuliinidele. Eri valgud denatureeruvad erinevatel temperatuuridel. Väga paljud neist denatureeruvad temperatuuril 55...60 °C, mõned ka kõrgemal temperatuuril. Denatureerumistemperatuur oleneb suurel määral elektrolüütide ja mitteelektrolüütide sisaldumisest valgusüsteemis. Elektrolüütide ioonidest avaldavad kõige tugevamat toimet anioonid (vastavalt oma asendile lüotroopses reas).[2] Sahharoosi lisamine kaitseb valgu lahust tunduval määral denatureerumise eest.

Valgu denatureerumiseks on vajalik teatava minimaalse veehulga manulus. Veevaba valk kuumutamisel ei denatureeru. Kuiv albumiin näiteks talub pikemaajalist kuumutamist kuiva õhu voolus temperatuuril 120 °C, ilma et tema lahustuvus märgatavalt muutuks.[3]

Valkude termiline denatureerumine ja koaguleerumine etendavad tähtsat osa toiduainete tööstuse tehnoloogiliste protsesside puhul — leivaküpsetamisel, liha- ja kalakonservide tootmisel jne.

2. Denatureerumine valguse mõjul. Ultraviolett- ja päikesekiirgus kutsuvad samuti nagu soojus esile mitmesuguste valkude, sealhulgas ka albumiinide ja globuliinide denatureerumise.

3. Keemiline denatureerumine. Valgud hüübivad paljude keemiliste reagentide toimel. Niisugused reagendid on fenoolid (näiteks hüdroksübenseen), aldehüüdid (näiteks metanaal ehk formaldehüüd), trinitrofenool, trikloroetaanhape, metafosforhape, tanniin ja teised ained. Siia kuulub ka valkude pöördumatu sadestumine raskemetallide (Fe, Cu, Pb, Hg) soolade toimel. Valkained moodustavad nende metallidega püsivaid ühendeid. Albumiini, globuliini ja kaseiini

---

[1] Mõned autorid väidavad, et denatureerunud valgud sisaldavad suuremal hulgal vabu rühmi —COOH ja —NH_3OH.

[2] Elektrolüütide mõju uurimisel tuleb eristada kahte efekti: elektrolüüdi vahetut denatureerivat toimet ja mõju denatureerunud valgu koagulatsioonile.

[3] Kuumutamisel auruga samades tingimustes toimub denatureerumine mõne minuti jooksul.

tüüpi valgud muutuvad lahustumatuks kontsentreeritud tugevate mineraalhapete, samuti leeliste toimel.

Ühtlasi märgime, et karbamiidi kontsentreeritud lahused denatureerivad albumiine ja globuliine, tiotsüanaatide ja salitsülaatide lahjendatud lahused denatureerivad hemoglobiini, munaalbumiini ja müogeeni, ammooniumhüdroksiidi kontsentreeritud lahused denatureerivad histoone jne.

4. Denatureerumine alkoholide ja atsetooni toimel. Nende ainete toimel lähevad valgud lahustuvast olekust üle denatureerunud valkudele iseloomulikku lahustumatusse olekusse. Alkoholide toime tugevneb molekulmassi suurenemisel.

5. Denatureerumine faaside eralduspinnal. Faaside eralduspinnal positiivselt adsorbeerunud valgud denatureeruvad monomolekulaarses piirkihis ja muutuvad lahustumatuteks. Hüübinud valgu kile tekkimisega on seletatav valkude võime moodustada püsivat ja kaua säilivat vahtu. Hästi vahutab näiteks munavalk. Õhumullikesi ümbritseb siin denatureerunud valgust kile.

Valgud võivad denatureeruda ka külmutamisel, tugeval raputamisel, kõrgete rõhkude toimel (munaalbumiin ja kaseiin denatureeruvad rõhul 7000 atm), ultraheli või röntgenikiirte toimel jne. Nagu näeme, kutsuvad valkude denatureerumist esile väga mitmesugused tegurid.

Denatureerumise protsess on pöördumatu selles mõttes, et denatureeriva agendi lihtsal kõrvaldamisel ei taastu valgu esialgsed omadused. Varem seostati sellega protsessi pöördumatust üldse. Nüüd on tõestatud, et valkude denatureerumine on põhimõtteliselt pöörduv protsess.

Mitmed autorid avaldavad arvamust, et denatureerumise nähtus etendab tähtsat osa paljudes bioloogilistes protsessides (rakkude paljunemisel jne.).

§ 13. HÜDROFOOBSETE SOOLIDE STABILISEERIMINE JA SENSIBILISEERIMINE. Nagu teame, koaguleeruvad tüüpiliste hüdrofoobsete kolloidide (Au, Ag, Pt, As_2S_3 jt.) soolid kergesti, kui neile lisada vähesel hulgal (mõni milligramm liitri kohta) mingit elektrolüüti.

Hoopis teistsuguseks kujuneb olukord, kui näiteks kulla (hüdrofoobse kolloidi) soolile lisada vähesel hulgal želatiini, mis on kõrgmolekulaarne pindaktiivne (difiilne) aine. Kulla hüdrosool muutub sel juhul palju püsivamaks. Kui niisugusele kolloidlahusele edasi lisada elektrolüüti hulgal, mis isegi tunduvalt ületab koagulatsiooniläve, või lasta teda pikemat aega seista, siis ei ilmne mingisuguseid koagulatsiooni tunnuseid, näiteks lahuse värvuse muutumist. Sooli kontsentratsiooni on nüüd võimalik tugevasti suurendada, ilma et dispersne faas seejuures sadestuks. Veelgi enam, sooli võib isegi kuivaks aurustada, kusjuures saadav kuiv preparaat moodustab veega uuesti esialgse kolloidlahuse. Näib, nagu oleks kulla hüdrofoobne sool želatiini lisa-

misel omandanud hüdrofiilse sooli tunnused ja muutunud pöörduvaks kolloidsüsteemiks.

Kõrgmolekulaarsete ainete võimet suurendada hüdrofoobsete (lüofoobsete) soolide püsivust nimetatakse *kaitsetoimeks*. Vastavaid aineid tuntakse *kaitsekolloidide* nime all. Kaitsekolloidide hulka kuuluvad kõrgmolekulaarsed ühendid on difiilse loomusega (pindaktiivsed) ained.

Vesilahuste korral avaldavad kaitsetoimet järgmised ained.

1. Valkained: želatiin, albumiin, globuliin jt., samuti kaalium- ja naatriumkaseinaat ja -protalbinaat.
2. Seebid ja seebitaolised ained: kaalium- ja naatriumoleaat, kaalium- ja naatriumpalmitaat, sulfoonhapped ja nende leelismetallisoolad.
3. Kõrgmolekulaarsed süsivesikud, näiteks polüsahhariidid dekstriin, tärklis jt.
4. Glükosiidid (saponiin), orgaanilised parkained (tanniidid) jt.

Mittepolaarse dispersioonikeskkonna (benseeni, vedelate alifaatsete süsivesinike, vaseliinõli jt.) korral avaldavad kaitsetoimet samuti difiilse struktuuriga pindaktiivsed ained: rasvhapped ja nende soolad, alkoholid, fenoolid, amiinid jne. Nende ainete kaitsetoime on seda tugevam, mida pikem on süsivesinikuahel antud polaarse rühma juures (viimane soodustab adsorptsiooni, orientatsiooni ja solvatatsiooni ning sellega järelikult ka stabilisatsiooni).

Tabelis 40 on toodud tähtsaimad kaitsekolloidid ning nende poolt eriti hästi kaitstavad hüdrofoobsed soolid.

Tabel 40

TÄHTSAIMAD KAITSEKOLLOIDID

Kaitsekolloid	Kaitseb eriti hästi järgmiste ainete soolisid
Albumiin	Au, Pt, Ag; Hg, Cu, As, Pb, Sn, Al, Mo ja W soolad
Amülodekstriin	SiO_2
Kaseiin	Ag, Cu, Hg, HgI
Dekstriin	Ag, Hg
Želatiin	Pt, Au, Ag; hõbehalogeniidid; HgS, Hg, HgO, S
Kummiaraabik	Plaatinametallid, Hg, HgS, Cu, WO_3, grafiit, S, Cr_2O_3, MoO_3
Kautšuk	Pb ja Cu organosoolid

Mitmesuguste ainete kaitsetoimet võrreldakse tavaliselt sel teel, et määratakse nende kaitsetoime ühe ja sama hüdrofoobse sooli suhtes. Vastavaks standardiks on valitud punane kulla sool, mida valmistatakse rangelt kindlaksmääratud metoodika järgi. Nimetatud valikul on omad eelised. Kulla sooli on võimalik valmistada küllalt monodispersena. See sool on väga tundlik elektrolüütide toime suhtes. Koagulatsiooni algust on kerge kindlaks teha sooli värvuse muutumise järgi (punane värvus muutub violetseks).

Kaitsetoime kvantitatiivseks iseloomustamiseks määratakse katseliselt antud aine minimaalne hulk milligrammides, mis on veel suuteline takistama 10 cm^3 standardse kulla sooli koaguleerumist 1 cm^3 naatrium-

kloriidi 10%-lise lahuse mõjul. Sel teel saadavat suurust nimetatakse kaitsekolloidi k u l l a a r v u k s.

Tabelis 41 on antud tüüpiliste kaitsekolloidide kullaarvud.

Tabel 41

MONEDE AINETE KAITSETOIME

Kaitsekolloid	Kullaarv	
	m mg	1 mg kaitstava kolloidi kohta
Želatiin	0,008	0,013
Naatriumkaseinaat	0,01	0,016
Hemoglobiin	0,05	0,083
Albumiin	0,15	0,249
Kartulitärklis	25,00	41,5

Tabelist selgub, kuivõrd väikesed ainekogused on vajalikud sellise tüüpilise hüdrofoobse sooli stabiliseerimiseks, nagu seda on kulla kolloidlahus. Nii näiteks kulub 1 mg Au kohta ainult 0,013 mg želatiini. Ühtlasi nähtub tabelist, et polümeeride kaitsetoime kulla sooli suhtes pole kaugeltki ühesugune. Toodud kaitsekolloididest asub kaitsetoimelt esikohal želatiin, viimasel kohal aga tärklis.

Antud polümeeri kaitsetoime oleneb paljudest tingimustest: kaitstava sooli dispersse faasi osakeste loomusest, dispersiooniastmest, lisandite olemasolust, keskkonna *pH* väärtusest jne. Nii näiteks želatiin, mis kulla sooli suhtes asub kaitsetoimelt esikohal, kaitseb värvaine kongo rubiini kolloidlahust kuus korda nõrgemini kui naatriumkaseinaat. Kullaarvudel on seega ainult tinglik tähendus.

Polümeeride kaitsetoime võrdlemiseks kasutatakse peale kulla sooli ka teisi standardseid kolloidlahuseid, näiteks kongo rubiini lahust (r u b i i n i a r v).[1] Tuntakse veel hõbedaarvu, rauaarvu jne. Antud kaitsekolloidi puhul erinevad kõik need arvud üksteisest ja on üldse suhtelist laadi.

Kaitsetoime põhjuseks peetakse polümeeride difiilsete (pindaktiivsete) molekulide adsorbeerumist hüdrofoobse kolloidi mitsellide pinnal. Nimetatud adsorbeerumine toimub selliselt, et adsorbeeruvate molekulide mittepolaarsed süsivesinikuahelad pöörduvad mitselli poole, polaarsed (hüdrofiilsed) rühmad aga vee poole. Mitselli «ümbrise» välised polaarsed rühmad hüdratiseeruvad, σ_{12} väärtus väheneb järsult ja kogu süsteem muutub hüdrofiilseks ($\sigma_{12} < \sigma_m$). Selliste hüdrofiliseerunud mitsellide kokkupõrked Browni liikumise korral ei lõpe enam agregatsiooniga ja dispersse süsteemi püsivus on märgatavalt suurem — hüdrofoobne sool on stabiliseerunud difiilse polümeeri toimel.

Kõige suurem on stabilisatsiooni efekt sel juhul, kui kõrgmolekulaarne pindaktiivne aine moodustab hüdrofoobse kolloidi mitselli ümber kahemõõtmelise struktureerunud kesta (struktuurilis-mehhaanilise bar-

[1] Kongo rubiin on vastava happe naatriumisool. Hape ise on vabas olekus sinise värvusega. Rubiiniarv näitab, mitu milligrammi kaitsekolloidi suudab kaitsta värvuse muutumise eest 100 cm^3 värvaine 0,01%-list lahust.

jääri), millel on hüdrofiilne välispind (selline pind moodustub polümeeri polaarsete rühmade orienteerumisel dispersioonikeskkonna, s. t. vee suunas). Sellised kestad hüdrofiliseerivad dispersset süsteemi, olles ühtlasi küllalt suure elastsuse ja mehhaanilise tugevusega. Hüdrofiilne struktureerunud kest kaitseb sooli kolloidosakesi efektiivselt agregatsiooni eest.

Struktuurilis-mehhaanilise barjääri moodustumisel põhineb želatiini ja mõnede seepide kaitsetoime paljude hüdrofoobsete kolloidide suhtes. Iseloomulik on seejuures asjaolu, et kaitsekihi paksus on tavaliselt palju väiksem kaitstava mitselli läbimõõdust. Kui näiteks kulla hüdrosooli osakeste läbimõõt on $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm, siis moodustab želatiin nende ümber Zsigmondy' andmeil ainult umbes $8 \cdot 10^{-8}$ cm paksuse kaitsekihi. Järelikult on see kiht ligikaudu monomolekulaarne. Seetõttu on ka arusaadav, miks läheb pindaktiivset polümeeri sooli stabiliseerimiseks vaja väga vähesel hulgal (vt. näiteks tabeli 41 andmeid).

Mõnikord aga annab difiilse polümeeri väga väikeste hulkade lisamine hüdrofoobse kolloidi soolile otse vastupidise tulemuse: sooli püsivus väheneb järsult. Seda nähtust nimetatakse sensibilisatsiooniks (ladina k. *sensibilis* — tundlik).

Sensibilisatsiooni nähtus esineb sel juhul, kui lisatav polümeeri hulk on niivõrd väike, et struktuurilis-mehhaanilise barjääri tekkimiseks ei jätku polümeeri molekule ja hüdrofoobse kolloidi mitsellide pind ei hüdrofiliseeru vajalikul määral. On ka väga võimalik, et polümeeri, näiteks želatiini pikk ja painduv makromolekul puutub korraga kokku hüdrofoobse sooli mitme mitselliga, kusjuures tema kalduvus keerduda kokku gloobuliks soodustab mitsellide omavahelist kontakti, mille tulemuseks on osakeste koagulatiivne agregatsioon.

Kui hüdrofoobse kolloidi mitsellid ja želatiini makromolekulid kannavad vastandmärgilisi laenguid, siis võib sool sensibiliseeruda polümeeri kui polüelektrolüüdi koaguleeriva toime tõttu. Sel juhul on tegemist kolloidide vastastikuse koagulatsiooni nähtusega.

Difiilsete kõrgmolekulaarsete ainete kaitsetoime takistab paljude vees lahustumatute soolade sademete tekkimist. Niipea kui kujunevad üliväikesed, submikroskoopilised kristallikesed, moodustab polümeer nende ümber otsekohe kaitsekihi, mis peatab kristallide edasise kasvamise. See on samaväärne soola lahustuvuse suurenemisega. Nii on stabiliseeriva valgu manulusel võimalik lahusesse viia tavalisest viis korda rohkem $CaCO_3$ ja kaks korda rohkem $Ca_3(PO_4)_2$.

Kaitsekolloidide toime leiab praktikas laialdast rakendamist. Näiteks meditsiinis etendavad antiseptikumidena tähtsat osa kolloidsed hõbedapreparaadid, mille stabiliseerimiseks on kasutatud mitmesuguseid polümeere (kollargool, protargool, lüsargiin). Katalüsaatoritena, eriti orgaanilises sünteesis, kasutatakse mitmete metallide stabiliseeritud soolisid. Veinid, millele on lisatud kaitsekolloide, säilivad L. N. Netšajevi andmeil tavalisest tunduvalt kauem, ilma et nende läbipaistvus väheneks.

Lõpuks märgime, et kaitsetoime nähtust rakendatakse edukalt hüdrofoobsete soolide koagulatsiooni protsessi ultramikroskoopilisel uurimisel. See on võimalik tänu sellele, et sooli stabiliseerimisel säilivad hüdrofoobsete osakeste esialgsed optilised omadused (need osakesed on hästi nähtavad ultramikroskoobis).

Orgaaniliste kaitsevahendite kõrval kasutatakse ka anorgaanilisi. Tuntud Cassiuse purpur näiteks kujutab endast kulla hüdrosooli, mille stabiliseerimiseks on kasutatud tinahapet. Tina- või titaanhappe stabiliseerival toimel on saadud Pd, Se, Fe, Au, Cu, Rh, Bi ja Sb püsivaid soolisid.

Sensibilisatsiooni nähtus omakorda võib esineda ka kahe hüdrofiilse kolloidi vastastikuse toime korral. Väikesed želatiini hulgad näiteks sensibiliseerivad kummiaraabikut ja traganti. Paljud värvained sensibiliseeruvad globuliini toimel, bensopurpuriin sensibiliseerub želatiini toimel jne.

19. PEATÜKK

TAHKEKUJULISED DISPERSSED SÜSTEEMID (GEELID JA TARDED)

§ 1. TAHKEKUJULISTE DISPERSSETE SÜSTEEMIDE ÜLDISELOOMUSTUS. Eespool käsitletud vedelate süsteemide kõrval tuntakse ka selliseid dispersseid süsteeme, millel on suuremal või väiksemal määral tahke keha omadused. Neid süsteeme iseloomustab küllalt tugev ruumiline struktuurivõre, mis on moodustunud dispersse faasi osakestest. Viimane annabki kogu süsteemile teatava mehhaanilise tugevuse.

Olenevalt dispersse faasi osakeste loomusest tehakse vahet geelide ja tarrete vahel.

Geelideks (ladina k. *gelare* — külmutama) nimetatakse kahefaasilisi struktureerunud dispersseid süsteeme, milles dispersse faasi osakesteks on mitsellid. Geelid moodustuvad vedelate kolloiddispersete süsteemide (soolide) koaguleerumisel. Näitena võib siin nimetada seepide geele, mis tekivad vastavatest soolidest nende kontsentratsiooni suurenemisel või temperatuuri alanemisel.

Analoogiliselt soolidega jaotatakse geele olenevalt dispersioonikeskkonnast hüdrogeelideks, alkogeelideks, bensogeelideks jne.

Tarded on ühefaasilised süsteemid. Nende ruumvõre moodustavad makromolekulid, mida üksteisega seovad van der Waalsi jõud või mingid teised jõud. Tardeid saab valmistada näiteks polümeeride tõelistest lahustest, kui nende kontsentratsiooni vajalikul määral suurendada.[1]

Ruumvõre (sisekarkassi) tekkimise viisi järgi eristatakse koagulatsiooni- ja kondensatsioonistruktuure.

Koagulatsioonistruktuuride moodustumisel avaldavad vastastikust toimet ainult dispersse faasi osakeste väikesed piirkonnad — koagulatsioonitsentrid, mis tavaliselt asetsevad pikliku kujuga osakeste tippudes, nurkadel või servadel. Osakeste ülejäänud pind on kaetud solvaatkattega ega võta osa struktuuri moodustami-

[1] Mõisteid «geel» ja «tarre» kasutatakse praktikas sageli identsetena, seda enam, et sageli pole nende vahele võimalik teravat piiri tõmmata.

sest. Koagulatsioonitsentrite hulk on väike ja side nende vahel nõrk. Seetõttu on koagulatsioonistruktuuridel väike mehhaaniline tugevus. Sellisel viisil moodustunud disperssed süsteemid on plastilised ja makromolekulide painduvuse tõttu võrdlemisi elastsed. Mehhaaniliste mõjustuste toimel katkevad sidemed koagulatsioonistruktuuri osakeste vahel suhteliselt kergesti ja süsteem veeldub. Seismisel rahulikus olekus taastuvad osakestevahelised sidemed ja süsteem muutub uuesti tahkekujuliseks. Koagulatsioonistruktuurid on seega tiksotroopsed.

K o n d e n s a t s i o o n i s t r u k t u u r i d e kolmemõõtmeline karkass moodustub ruumilisel polümerisatsioonil, kui dispersse faasi osakeste vahel tekivad keemilised sidemed või vesiniksidemed, mis on tunduvalt tugevamad kui van der Waalsi jõud. Seetõttu paistavad kondensatsioonistruktuurid silma suure mehhaanilise tugevuse poolest. Välisjõud (kui nad on küllalt tugevad) lõhuvad neid struktuure pöördumatult. Kondensatsioonistruktuurid ei ole järelikult tiksotroopsed. Disperssetest süsteemidest, millele on iseloomulik kondensatsioonistruktuur, võib näitena nimetada ränihappe tarret.

Lüofiilsete soolide koaguleerumisel moodustuvates geelides faaside eraldumist ei toimu. Kogu vedelik (dispersioonikeskkond) hoitakse mehhaaniliselt kinni koagulatsioonistruktuuri rakukestes. Selliste geelide kuivainesisaldus võib olla väga väike: 1. . .2% või isegi vähem. Niisuguseid vedelikurikkaid tahkekujulisi dispersseid süsteeme nimetatakse l ü o g e e l i d e k s. Näidetena võib siin nimetada seepide ja seebitaoliste ainete lüogeele. Praktikas loetakse lüogeelide hulka ka sellised suure veesisaldusega disperssed süsteemid, nagu kissell, hapupiim, sült jne.

Vahepealset tüüpi hüdrofoobsete soolide, näiteks raud(III)hüdroksiidi kolloidlahuse koaguleerumisel moodustuvad sültjad sademed. Sellised sademed seovad tavaliselt ainult väikest osa dispersioonikeskkonnast, kuna suurem osa sellest moodustab omaette vedela faasi. Niisuguseid sademeid nimetatakse k o a g e e l i d e k s.[1]

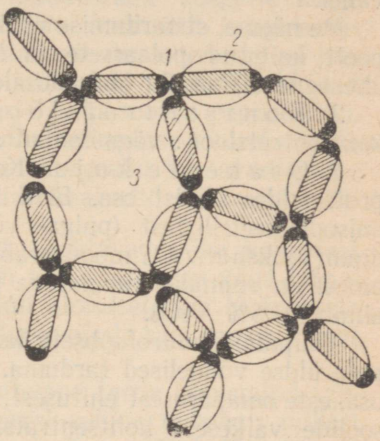
Kuivi, sageli sarvetaolisi aineid — kõrgmolekulaarseid orgaanilisi ühendeid, mis on suutelised punduma, samuti peptiseeruma, nimetatakse praktikas k s e r o g e e l i d e k s (kreeka k. *kseros* — kuiv). Kserogeelide hulka kuuluvad näiteks kuiv gluteen, želatiin, tisleriliim, tärklis ja kautšuk. Jahu, kuivikud ja küpsised on samuti keerukad kserogeelid.

Suure poorsusega kserogeele nimetatakse a e r o g e e l i d e k s. Dispersioonikeskkonnaks on siin õhk. Aerogeelide hulka kuuluvad mitmesugused sorbendid (näiteks silikageel), paljud katalüsaatorid ja nende kandjad.

---

[1] Tüüpiliste hüdrofoobsete kolloidide (Au, Ag, Pt, sulfiidide jt.) hüdrosoolide koaguleerumisel moodustuvaid vedelikuvaeseid sademeid ja mikrokristallilisi pulbreid geelide (koageelide) hulka ei loeta.

§ 2. TARDUMISPROTSESS. Vaatleme tardumisprotsessi veidi põhjalikumalt. Dispersse faasi osakesed põrkavad korrapäratu soojusliikumise tulemusel üksteisega pidevalt kokku. Solvaatkatteta (hüdraatkatteta) lüofoobsete (hüdrofoobsete) piirkondade küllaldase üksteisele lähenemise korral võivad dispersse faasi osakesed omavahel tugevamini või nõrgemini ühineda. Seejuures moodustub hõreda struktuuriga ruumvõre, suurema või väiksema tugevusega sisekarkass, mis haarab kogu sooli ruumala (koagulatsiooniline struktureerumine). Selline karkass on skemaatiliselt kujutatud joonisel 119.



Joon. 119. Tarde ehituse ultramikroskoopiline skeem:
1 — hüdrofoobsed (mittepolaarsed) piirkonnad; *2* — solvaatkate (lüosfäär); *3* — immobiliseerunud lahusti.

Dispersse faasi osakesi kujutavad joonisel tinglikult pulgakesed, mille otstes asetsevad hüdrofoobsed piirkonnad. Hüdrofoobsed piirkonnad on mustaks värvitud ja solvaatkatetega kaitstud piirkonnad viirutatud.[1]

Tardumisel läheb osakeste Browni liikumine järk-järgult üle üldise struktuuri üksikute piirkondade võnkliikumiseks. Mitsellide «narmaste» kinnistumata piirkondade vibreerimine säilib. Vedel faas immobiliseerub ruumvõres, mistõttu süsteem kaotab oma liikuvuse. Sooli tardumise väliseks tunnuseks loetaksegi voolavuse kadumist (tardunud mass ei valgu kallutatud anumast või katseklaasist välja).

Tardumise tingimustest märgime järgmisi.

1. Dispersse faasi osakeste pinna loomus. On vajalik teatav kindel vahekord polaarsete ja mittepolaarsete piirkondade vahel. Kui hüdrofoobseid piirkondi on suhteliselt vähe ja mitsellid on tugevasti hüdratiseerunud, siis on tardumine raskendatud. Kõik hüdratatsiooni suurendavad lisandid takistavad tarrete moodustumist. Letsitiin näiteks adsorbeerub hüdrofiilsete kolloidosakeste hüdrofoobsetel piirkondadel, mis soodustab püsiva hüdraatkatte

[1] Tuleb silmas pidada, et tegelikult võib hüdrofoobsete ja hüdrofiilsete piirkondade paigutus makromolekulis olla väga mitmesugune. Need piirkonnad võivad asetseda molekuli peaahelas või kõrvalahelates, omavahel korrapäraselt või korrapäratult vahelduda jne.

moodustumist nende osakeste ümber. Kui hüdrofiilne kolloidsüsteem sisaldab letsitiini, siis on tarde moodustumine märgatavalt raskendatud. Muuseas võib märkida, et letsitiin on tuntud peptisaatorina ja teda kasutatakse toiduainete tööstuses želeetaoliste masside «vedeldamiseks».

Hüdratatsiooni vähenemisel kergeneb tarde moodustumine. Tugev dehüdratiseerumine võib põhjustada osakeste liitumist suuremateks agregaatideks, mille tulemusel toimub koagulatsioon (moodustub koageel). Tardetaoline olek on seega vahelüliks sooli ja koageeli vahel.

Me näeme, et tardumise üheks väga tähtsaks tingimuseks on lahusti poolt kaitstud polaarsete ja kaitsmata mittepolaarsete piirkondade üheaegne olemasolu kolloidosakeste pinnal.

2. Kontsentratsioon. Tardumiseks on vajalik küllalt suur kontsentratsioon: väga lahjad soolid ei tardu.

3. Osakeste kuju. Kolloidosakeste kuju etendab tardumisprotsessides olulist osa. Eriti hästi tarduvad soolid, mis koosnevad anisodiameetrilistest (pulga- või lindikujulistest) osakestest. Vanaadium(V)oksiid V_2O_5 moodustab näiteks lintjaid kolloidosakesi. Sellest ainest on võimalik valmistada tardeid, mis sisaldavad 99,95% vett ja ainult 0,05% V_2O_5.

Tüüpiliste hüdrofoobsete kolloidide (Ag, Au, Pt, As_2S_3 jt.) soolid pole üldse võimelised tarduma. See on tingitud nende ainete kolloidosakeste omapärasest ehitusest, osakeste hüdratatsiooni loomusest ja soolide väikesest kontsentratsioonist (hüdrofoobsetest ainetest pole võimalik valmistada kontsentreeritud kolloidlahuseid).

Vahepealset tüüpi hüdrofoobsete kolloidide (metallide hüdroksiidide, V_2O_5, ränihappe, tinahappe jt.) soolid võivad teatavates tingimustes tarduda. Selle põhjuseks on asjaolu, et nimetatud ainetest on võimalik valmistada suurema kontsentratsiooniga kolloidlahuseid kui tüüpilistest lüofoobidest. Peale selle võimaldab vahepealset tüüpi lüofoobide osakeste kuju nende omavahelist liitumist, mille puhul moodustub sisestruktuur. See struktuur on aga nõrgem kui tüüpilistel lüofiilidel. Seetõttu on raud-, alumiinium- ja tseeriumhüdroksiidi, V_2O_5 ja teiste taoliste ainete tarded tiksotroopsed. Paljude kõrgmolekulaarsete ainete ja lüofiilsete kolloidide soolid on suutelised moodustama tardeid spontaanselt, näiteks vananemise korral. Tärklise, želatiini, agar-agari ja teiste selliste ainete lüogeelide valmistamiseks piisab kõrgendatud temperatuuril valmistatud soolide jahutamisest.[1] Lüofiilsete kolloidide tarrete sisestruktuur on tavaliselt küllalt tugev, mille tõttu need tarded pole tiksotroopsed.

Märgime ühtlasi, et tüüpilistel lüofiilidel on kalduvus juba enne

---

[1] Vahepealset tüüpi hüdrofoobsete kolloidide tardeid pole võimalik valmistada sooli lihtsa jahutamise teel. Nad ei teki ka sooli pikaajalisel seismisel (erinevus lüofiilsetest kolloididest). Tardumise esilekutsumiseks tuleb lisada elektrolüüte hulgal, millest ei piisa sooli koaguleerimiseks.

tardumist moodustada struktureerunud soole, mis ei allu Poiseuille' seadusele.[1]

Tarretesse jäävad pikemaks ajaks püsima piirkonnad, mis koosnevad kaootiliselt paiknevatest ahelatest ja on seetõttu amorfse ehitusega. Sellest on tingitud põhiline erinevus tarrete ja tüüpiliste kristalliliste kehade vahel. Nii näiteks ei esine tarrete sulamisel ja tahkumisel kristallilistele kehadele iseloomulikku temperatuuriseisakut (tarretel puudub kindel sulamistemperatuur).

§ 3. KOAGEELID. Soolid võivad moodustada koageele kõige erinevamates koagulatsiooniprotsessides. Siia kuuluvad koaguleerumine elektrolüütide toimel, elektroforees, valkude denatureerumine jne. Niihästi lüofiilsete kui ka lüofoobsete kolloidide värskelt tekkinud tardetaolisi koageele on võimalik uuesti esialgseks sooliks peptiseerida. Koageelide kuivamisel aga tekib siin oluline erinevus: hüdrofoobsete kolloidide, näiteks SiO_2 dehüdratiseerunud koageelid kaotavad võime reageerida lahustiga, hüdrofiilsete kolloidide koageelid säilitavad selle.

§ 4. KSEROGEELID. Kui lüogeelid sisaldavad vähe kolloidset ainet (1. . .2%) ja palju vedelikku, siis on nad üksteisega väga sarnased, sõltumatult sellest, kas nad on saadud lüofiilsete või lüofoobsete kolloidide soolidest. Kserogeelide moodustumisel aga muutub pilt hoopis teistsuguseks.

Anorgaaniliste lüogeelide, näiteks ränihappe tarde kuivamisel saabub teatava kindla niiskusesisalduse korral selline moment, millest edasi süsteemi ruumala lakkab kahanemast. Tarre läheb järk-järgult üle rabedaks tahkeks kehaks, mida on kerge pulbriks hõõruda. Selliseid kserogeele nimetatakse r a b e d a t e k s.

Orgaaniliste polümeeride lüogeelide niiskusesisalduse vähenemisel toimub ruumala kahanemine pidevalt, kuni lõpuks jääb järele väike vormitu sarvetaoline tükike, millel on säilinud elastsus. Selliseid kserogeele nimetatakse e l a s t s e t e k s.

Kumbki kserogeeli tüüp erineb teisest rea omaduste poolest.

R a b e d a t e l e k s e r o g e e l i d e l e on iseloomulik omavahel ühendatud peente kapillaaride (ultrapooride) tekkimine niiskuse täielikul kõrvaldumisel lüogeelist. Ultrapoorid hõivavad 30. . .60% kserogeeli üldruumalast. Ultramikroskoopiliste kapillaaride läbimõõt on näiteks SiO_2 kserogeeli puhul 26. . .52 Å.

Rabedate kserogeelide füüsikalis-keemilised omadused olenevad peamiselt kapillaarnähtustest. Sellised poorsed moodustised imavad kergesti igasugust vedelikku, mis neid märgab, sõltumatult selle vedeliku keemilisest koostisest. Kserogeel ise seejuures praktiliselt ei muutu[2]: ta ei lähe üle lüogeeliks ega sooliks, s. t. ei pundu ega peptiseeru. Selle omaduse poolest erinevad rabedad kserogeelid järsult elastsetest.

[1] Tiksotroopia nähtusel ja sooli kõrvalekaldumisel Poiseuille' seadusest on ühesugune põhjus: veel mittepiisavalt tugevnenud sisestruktuuri hävimine.

[2] Tuleb märkida, et teatavad ruumala muutused siiski esinevad, kuid need jäävad kserogeeli «skeleti» väga väikestesse elastsuspiiridesse.

Tüüpiline ultrapoorne kserogeel on näiteks silikageel, mida saadakse ränihappe lüogeeli järkjärgulisel kuivatamisel. Silikageel on kapillaarne adsorbent nagu aktiivsüsigi.

E l a s t s e d k s e r o g e e l i d, nagu juba märgitud, kujutavad endast kuivi kõrgmolekulaarseid orgaanilisi ühendeid. See rühm on tunduvalt rohkearvulisem kui eelmine. Siia kuuluvad näiteks kuiv želatiin, tisleriliim, gluteen, pundumata kautšuk jt.

Lahustid toimivad elastsetesse kserogeelidesse hoopis teistsuguselt kui rabedatesse. Antud kserogeel ei ima kaugeltki kõiki vedelikke, mis teda märgavad, vaid ainult üksikuid neist. Želatiin näiteks imab vett ja glütseriini vesilahust, ei ima aga benseeni, tolueeni, bensiini jt. Kautšuk imab viimaseid tunduval hulgal, vett aga ei ima üldse.

Vedelikku imades elastne kserogeel pundub, kuivades aga tõmbub uuesti kokku.[1] Selline vahelduv ruumala muutumine pundumisel ja kuivamisel võib korduda lõpmatult (selle poolest erinevad elastsed kserogeelid rabedatest anorgaanilistest kserogeelidest).

Orgaaniliste kserogeelide mehhaanilised omadused olenevad suurel määral nende niiskusesisaldusest. Väikese lahustisisalduse korral on elastsete geelide sisestruktuur väga tugev. Selliste geelide mehhaaniline tugevus on suur (näidetena võib nimetada mõningaid plastmasse). Üksikutel juhtudel on nimetamisväärne ka kserogeelide elastsus. Nii saab ühe sentimeetri pikkuse kautšukitüki venitada meetripikkuseks. Üldiselt on aga kserogeelide tõmbetugevus võrdlemisi väike, kusjuures pundumisel väheneb see veelgi (želatiin, agar-agar jt.). Erandi moodustab siin nisujahus sisalduv gluteen. Kuivalt on ta habras ega veni; pundunud gluteen aga pikeneb venitamisel märgatavalt. Nimetatud tunnus on teataval määral aluseks selle jahu tehnoloogiliste omaduste hindamisel, millest on saadud vastav gluteeniproov.

Lüofiilide kserogeele iseloomustab tavaliselt võrdlemisi hea painduvus, mis pundumisel suureneb veelgi. Üldiselt tuleb märkida, et elastsete kserogeelide mehhaanilised omadused olenevad suurel määral nende saamisviisidest.

Mitmesugused kserogeelid suhtuvad ühte ja samasse vedelikusse erinevalt. Kui näiteks sukeldada toatemperatuuril vette želatiiniplaadike, siis kestab selle pundumine senikaua, kuni ta on endasse imenud teatava hulga vedelikku, mille järel pundumine lakkab. Selliseid aineid nagu želatiin nimetatakse vees p i i r a t u l t p u n d u v a t e k s.

Teistsugune on olukord siis, kui vette viiakse selliseid aineid nagu kummiaraabik. Viimane pundub vees ja peptiseerub järk-järgult, kuni moodustub sool. Kummiaraabik kuulub vees p i i r a m a t u l t p u n d u v a t e ainete hulka.

Peale želatiini on piiratult punduvad ained veel agar-agar, tärklis, tisleriliim, kalaliim jt. Piiramatult punduvad ained on kummiaraabiku kõrval peptoon, albumiin, hemoglobiin jt.

[1] Elastsete kserogeelide kokkutõmbumisel tekivad üsna tugevad mehhaanilised jõud, mis võivad ulatuda mitmesaja kilogrammini ruutsentimeetri kohta.

Tingimuste muutumise korral, näiteks temperatuuri tõusmisel hakkavad paljud piiratult punduvad ained punduma piiramatult, minnes vähehaaval üle sooliks.[1] Kui tekkiva sooli kontsentratsioon pole väga väike, siis muutub sool jahtumisel lüogeeliks. Orgaanilistest kolloididest, mis moodustavad soolisid kõrgendatud temperatuuril, nimetame želatiini, tärklist ja agar-agarit.[2]

Eespool vaadeldud kahe kserogeelide tüübi põhiomadused on kõrvutatud tabelis 42.

Tabel 42

ELASTSETE (PUNDUVATE) JA RABEDATE (MITTEPUNDUVATE) KSEROGEELIDE OMADUSTE VÕRDLUS

Elastsed (punduvad) kserogeelid	Rabedad (mittepunduvad) kserogeelid
On iseloomulikud kõrgmolekulaarsetele orgaanilistele ainetele	On iseloomulikud vahepealset tüüpi anorgaanilistele kolloididele
On valmistatavad lüogeelide ja pöörduvate koageelide kuivatamise teel	On valmistatavad lüogeelide ja pöördumatute koageelide kuivatamise teel
On mõnel juhul mitsellaarse ehitusega	Kuuluvad ultramikropoorsete kehade hulka
Imavad ainult teatavaid kindlaid vedelikke	Imavad kõiki vedelikke, mis neid märgavad
Imatava vedeliku toimel ruumala suureneb (toimub pundumine); kuivamisel ruumala väheneb	Märgumisel ja kuivamisel ruumala praktiliselt ei muutu
Piiratud pundumise korral moodustavad lüogeele, piiramatu pundumise korral lüosoole	Pundumisetaolisel reageerimisel vedelikega ei moodusta lüogeele ega lüosoole

Geelide (tarrete) hulka kuuluvad väga mitmesuguse päritolu ja mitmesuguste füüsikalis-keemiliste omadustega ained. Ühed neist on õrna želee kujulised (želatiini suhteliselt väikese kontsentratsiooniga tarded), teised aga lähenevad tugevuselt terasele (ahhaadid). See on tingitud viimaste struktuuri suurest tihedusest, s. o. väikesest dispersioonikeskkonna-sisaldusest.

Tuntakse looduslikku ja kunstlikku päritoluga, orgaanilisi ja anorgaanilisi geele (tardeid). Looduslike orgaaniliste geelide hulka kuuluvad mitmesugused valkained, tärklis, agar-agar, tselluloos, kautšuk, organismi koed, nahk, elusraku protoplasma jt. Ränihappe geelid moodustavad looduslikes tingimustes mitmekesiseid mineraale, millest võib nimetada ahhaate, kaltsedoni ja opaali.

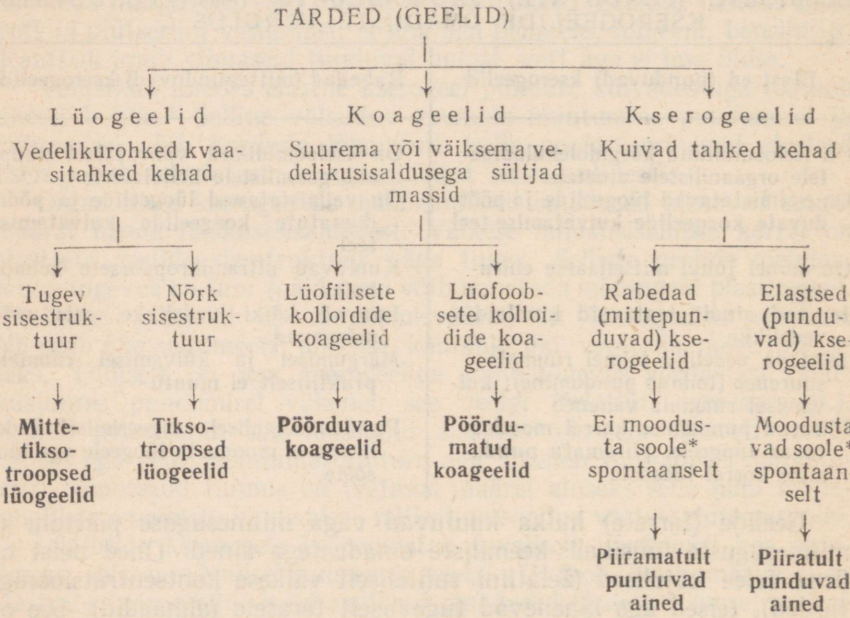
Kunstlikud geelid on sünteetiline kautšuk, tselluloosi estrid (nitrotselluloos, atsetüültselluloos jt.), tahke seep jne.

[1] Püsiva temperatuuri korral võib sedasama saavutada dispersioonikeskkonna koostise muutmisega, viies sellesse näiteks elektrolüüte, eriti tiotsüanaate.

[2] Kserogeeli üleminekuga sooliks kaasneb sideme katkemine üksikute osakeste vahel. Nagu juba nägime, võib see toimuda isotermiliselt (tiksotroopia või piiramatu pundumise korral) või temperatuuri tõusmisel (tavalisel temperatuuril piiratult punduvate kserogeelide puhul).

Toiduainete tööstuses tuleb sageli kokku puutuda mitmesuguste geelide ja tarretega. Jahu ja leivakuivikud on kserogeelid. Geelide (tarrete) hulka kuuluvad samuti marmelaad, juust, leib, mõned road (sült, tarretis, kissell jt.), hapupiim, džemm, želee jne.

Mõnedes tootmisharudes (leiva küpsetamisel, juustu valmistamisel) on tarde tekkimine üks tehnoloogilise protsessi vaheastmeid. Tardumine etendab tähtsat osa tarretiste, marmelaadide ja želeede valmistamisel, sünteetiliste kiudude ning mõnede lõhkeainete tootmisel ja mujal.



* Või kõrgmolekulaarsete ainete tõelisi lahuseid.

Esineb aga ka juhtumeid, kus ainete tardetaoline olek on ebasoovitav ja tardumisprotsessidega tuleb võidelda. Näiteks takistab pektiinainete tardumine veinide selitumist. Analoogiline nähtus esineb ka puuviljamahlade valmistamisel.

Ülaltoodud skeemis on võrreldud eespool käsitletud tahkekujuliste struktureerunud süsteemide üksikuid liike. Ühtlasi märgime, et skeemis pole tõmmatud teravat piiri tarde ja geeli mõiste vahele.

§ 5. PUNDUMINE. Pundumisprotsess etendab tähtsat osa reas toiduainete tööstuse harudes, kus töödeldakse taimseid tooraineid. Taignate valmistamisel (leivatööstuses, makaronitööstuses) on olulise tähtsusega jahukolloidide pundumine. Suur on pundumise osatähtsus ka selliste konservide valmistamisel, mille koostisse kuuluvad kruubid ja kaunviljad (oad, herned, läätsed).

Pundumise esilekutsumiseks piisab tavaliselt kserogeeli sukeldamisest vastavasse vedelikku. Pundumine võib toimuda ka antud vedeliku aurus. Üldiselt aga pundub geel aurus palju vähem kui vedelikus.

Punduvad ka lüofiilse kolloidi, näiteks seebi mitsellid, kui nad imavad endasse (solubiliseerivad) vedelikku, mis on teistsuguse polaarsusega kui dispersioonikeskkond. Analoogiline nähtus esineb difiilsete polümeeride tõeliste lahuste (näiteks želatiini lahuste) puhul, milles lahustunud aine esineb gloobulitena. Dispersse faasi osakeste pundumist (vedela faasi solubiliseerimise teel) võimaldab kindlaks teha süsteemi viskoossuse mõõtmine, sest dispersse faasi ruumala suurenemisel kasvab süsteemi viskoossus.

Vaatleme mõningaid tunnuseid, mis iseloomustavad kserogeelide piiratud pundumist.

1. K a a l u m u u t u m i n e. Pundumisel keha kaal suureneb. See näitab, et punduv keha imab endasse vedelikku. Selle vedeliku hulga määramiseks kasutatakse järgmist meetodit. Kserogeeli täpne kaalutis asetatakse küllalt pikaks ajaks vedelikku. Tasakaalu saabumisel kaalutakse geel uuesti. Kaalu juurdekasv näitab imatud vedeliku hulka.

Pundumisel neeldunud vedeliku hulk antakse tavaliselt 1 g punduva aine kohta. Seda suurust nimetatakse p u n d u m i s a s t m e k s ja tähistatakse tähega *i*.

Seega

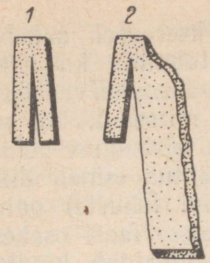
$$i = \frac{\text{neeldunud vedeliku kaal}}{\text{kuiva kserogeeli kaal}}.$$

Mõnikord väljendatakse pundumisastet ka protsentides kuiva kolloidi kaalust.

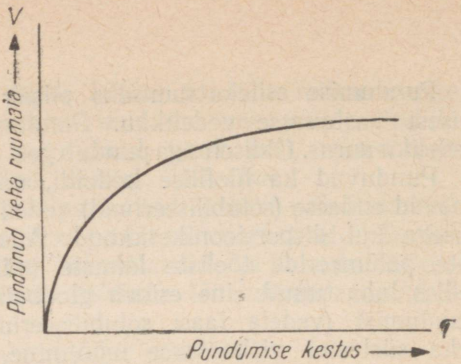
Punduvas geelis neelduva vedeliku kaal ületab mitmekordselt geeli enda kaalu. Näiteks želatiin (olenevalt sordist) võib toatemperatuuril imada üle 500% vett, agar-agar kuni 700%, kaseiin 100%. Tärklis seob madalal temperatuuril umbes 33% vett, mõned tselluloosi preparaadid kuni 12%. Kserogeelide pundumisel moodustuvad lüogeelid sisaldavad üldiselt vähem vett kui soolide tardumisel tekkivad lüogeelid.

2. R u u m a l a m u u t u m i n e. Keha ruumala suureneb pundumisel järsult. Joonisel 120 näeme kautšukitüki pundumise tulemust. Joonisel kujutatud kaheharulise kautšukitüki üks haru asetatakse benseeni, kloroformi või mõne teise sobiva lahustiga täidetud anumasse, teine jäetakse vedelikust välja. Juba 15...20 minuti jooksul ilmneb vedelikku sukeldatud haru ruumala tunduv suurenemine. Üksikutel juhtudel võib punduva tarde ruumala suurenemine ulatuda 1000...1500 protsendini.

Lahusti seostumine ja keha ruumala ning kaalu suurenemine toimub pundumisprotsessi alguses kiiresti, seejärel aeglustub ja saavutab lõpuks teatava piiri (peptisatsiooni puudumise korral). Kserogeeli pundumise kõverat kujutab joonis 121.



Joon. 120. Kautšuki ruumala suurenemine:
1 — enne pundumist; *2* — pärast pundumist.



Joon. 121. Kserogeeli pundumise kõver (ruumala muutumise järgi).

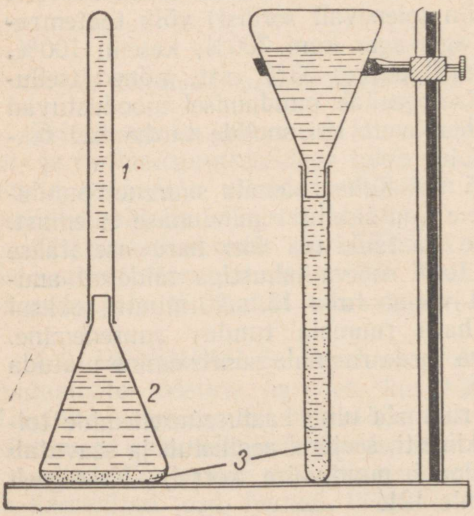
Mahulisel määramisel mõõdetakse keha ruumala enne ja pärast pundumist. Selleks võib kasutada gradueeritud katseklaase. Vastav seadis on kujutatud joonisel 122. Mõnikord kasutatakse selleks otstarbeks ka pika silindrilise gradueeritud kaelaga koonilisi kolbe. Nimetatud meetod on siiski võrdlemisi ebatäpne.

3. P u n d u m i s s o o j u s. Tõelise solvatatsiooni perioodil on pundumisprotsess eksotermiline — sellega kaasneb soojuse eraldumine. 1 grammi kuiva, vees punduva kolloidi kohta on vastav positiivne soojusefekt želatiinil 5,7 cal, tärklisel 6,6 cal ja kummiaraabikul 9,0 cal.

Pundumissoojuse arvutamiseks võib kasutada tõelise lahustumise summaarse soojusefekti valemit (78):

$$Q=q+(-c),$$

kus Q — antud protsessi (lahustumise või pundumise) summaarne soojusefekt;

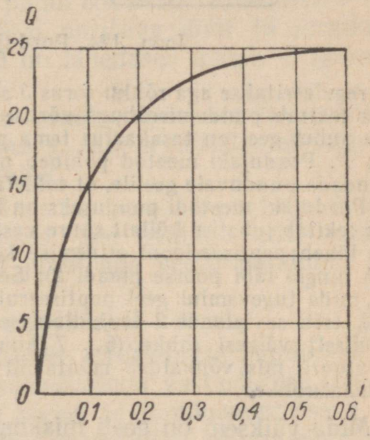


Joon. 122. Seadis pulbriliste ainete pundumise määramiseks:
1 — gradueeritud katseklaas; *2* — kooniline kolb; *3* — pundunud kolloid.

q — hüdratatsiooni (solvatatsiooni) soojusefekt;
c — tahke keha struktuuri lõhkumise soojusefekt (on alati negatiivse väärtusega).

Pundumise soojusefekti arvutamiseks võib kasutada ka mitmesuguseid teisi valemeid.

Katseliselt on kindlaks tehtud, et soojusefekt on positiivne ainult pundumisprotsessi algul, kui kserogeel imab esimesi võrdlemisi väikesi vedelikuhulki (umbes 0,3. . .0,4 grammi 1 grammi kuiva kolloidi kohta). Edasisel pundumisel, mille puhul geeli kaal ja ruumala tunduvalt suurenevad, soojusefekti enam ei esine.



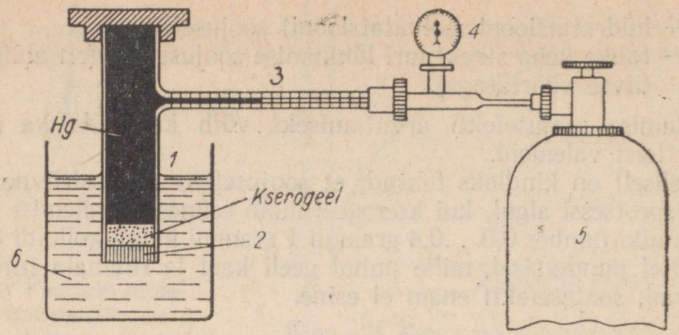
Joon. 123. Pundumise summaarse soojusefekti olenevus pundumisastmest.

Joonisel 123 on toodud tüüpilise kujuga kõver, mis näitab pundumissoojuse olenevust pundumisastmest i. Väikeste i väärtuste puhul tõuseb kõver järsult ülespoole, seejärel aga kulgeb paralleelselt abstsisstelgega. See näitab, et esialgsele pundumisele järgnevates staadiumides soojusefekti enam ei esine.

4. Kontraktsioon. Kserogeeli pundumisega kaasneb süsteemi «geel — vedelik» üldruumala vähenemine: toimub kontraktsioon (kokkutõmbumine).

5. Pundumisrõhk. Punduv keha avaldab suurt rõhku takistusele, mis ei võimalda tema ruumala suurenemist pundumisel. Nii võib punduv puit purustada kivirahnu, kui selle pragudesse taguda kuivatatud puidust kiilud ja neid seejärel veega niisutada. Sel viisil lõhuti vanasti kive. Punduvad herned võivad purustada anuma, millesse nad on suletud, jne.

Pozdnjak (1912) kasutas pundumisrõhu määramiseks joonisel 124 kujutatud aparaati. Uuritav kserogeel paigutatakse anumasse *1*, mille põhjaks on poorne saviplaat *2*. Kserogeeli peale valatakse nii palju elavhõbedat, et osa sellest tungib gradueeritud klaastorru *3*, mis ühendab anumat *1* manomeetriga *4* ja suruõhuballooniga *5*. Kogu süsteem on hermeetiliselt suletud. Anum *1* paigutatakse vedelikku, mis asub anumas *6*. Vedelik tungib läbi poorse põhja anumasse *1* ja viimases olev kserogeel hakkab punduma. Sellest tingitud ruumala suurenemine kutsub esile elavhõbeda meniski edasiliikumise torus *3*. Suruõhu



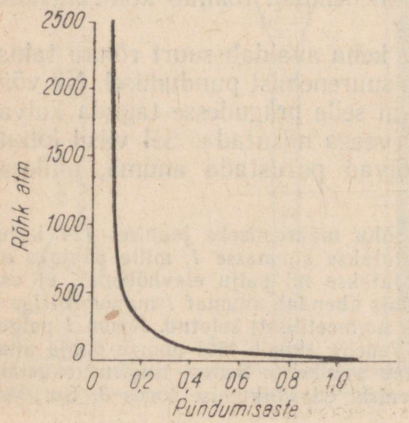
Joon. 124. Pozdnjaki aparaadi skeem.

abil reguleeritakse aga rõhku torus *3* selliselt, et elavhõbeda menisk jääb paigale (gaas tekitab pundumisrõhuga võrdse vasturõhu). Manomeetrilt *4* loetav rõhk, mille puhul geel on tasakaalus tema poolt imatava vedelikuga, ongi pundumisrõhk *P*. Pozdnjaki meetod põhineb niisiis selle rõhu mõõtmisel, mida on vaja rakendada punduvale geelile, et takistada geeli ruumala suurenemist pundumisel.

Pozdnjaki meetodi puuduseks on kõigepealt asjaolu, et anumas *1* olev elavhõbe tekitab juba ise küllalt suure vasturõhu, mida manomeeter *4* ei näita. Peale selle läheb peptisatsiooni esinemise korral teatav osa geelist sooli näol kaotsi (sool tungib läbi poorse plaadi 2). Sellest tingitud moonutused on seda suuremad, mida tugevamini geel peptiseerub antud vedelikus toimel. Lõpuks on aparaadi, eriti saviplaadi *2* ebaküllaldase tugevuse tõttu võimalik määrata ainult suhteliselt väikesi rõhke (6...7 atm suurusjärgus). Tänapäeval kasutatakse aparatuuri, mis võimaldab mõõta 50 atmosfäärini ja isegi üle selle ulatuvaid pundumisrõhke.

Mida väiksem on geeli niiskusesisaldus, seda suurem on pundumisrõhk. Kuivad kolloidid võivad pundumise algstaadiumis avaldada rõhku 1000 atm ja rohkemgi. Selliseid rõhu väärtusi leidis Katz arvutuste teel, võttes aluseks seose geeli aururõhu ja pundumisrõhu vahel.

Kõver joonisel 125 väljendab kaseiini pundumisrõhu olenevust pundumisastmest. Jooniselt on näha, kui järsult langeb rõhk kolloidi pundumisel.



Joon. 125. Kaseiini pundumisrõhu olenevus pundumisastmest (Katzi järgi)

Pozdnjak soovitas kasutada pundumisrõhu arvutamiseks empiirilist valemit

$$P = P_0 C^k, \qquad (155)$$

kus P — pundumisrõhk;
C — 1000 cm³ geelis sisalduva kuiva kolloidi hulk grammides;
P_0 ja k — empiirilised konstandid.

P_0 kujutab endast pundumisrõhku juhul, kui $C=1$. P_0 väärtused on mitmesuguste geelide ja vedelike puhul erinevad. Konstandi k väärtused olenevad ainult vähesel määral uuritava aine ja kasutatava vedeliku loomusest. Need väärtused on lähedased arvule 3 (želatiinil 2,97, kautšukil 2,64 jne.).

Pundumisrõhu ja osmootse rõhu vahel valitseb teatav sarnasus. See sarnasus muutub veelgi suuremaks, kui arvestada, et mõlemad rõhud kasvavad temperatuuri tõusmisel.

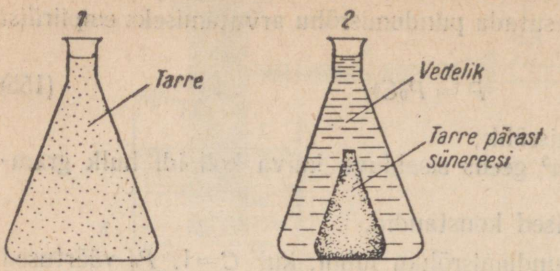
6. Mehhaaniliste omaduste muutumine. Pundumisel väheneb tavaliselt geeli elastsus. See avaldub eriti teravalt tõmbetugevuse kahanemises. Mõnel juhul aga venib pundunud geel palju paremini kui kuiv (gluteen).

Kserogeeli painduvus tavaliselt pundumisel kasvab.

V. A. Kargini ja A. A. Tageri töödes käsitletakse pundumist kui kõrgmolekulaarse aine ja dispersioonikeskkonna vastastikuse lahustumise protsessi. Piiratud pundumise korral ja pundumisprotsessi algstaadiumis üldse on lahustiks kõrgpolümeer. Vesi difundeerub ühesuunaliselt aine massi, hüdratiseerides makromolekulide polaarseid piirkondi. Peaahelad nihkuvad seejuures üksteisest eemale ja side makromolekulide vahel nõrgeneb. Kui hüdratatsiooni dispergeeriv toime on tugevam makromolekulide-vahelisest külgetõmbest (hüdratiseerumata piirkondade kaudu), siis algab peptisatsioon. Piiratud pundumine läheb üle piiramatuks pundumiseks. Tekib kõrgpolümeeri lahus antud vedelikus, näiteks vees. Nüüd on lahustiks juba vesi.

Toiduainete tööstuses sagedamini esinevate biokolloidide — valkude (eriti gluteeni) ja tärklise pundumise uurimisel (Kulman, 1936) selgus, et nende kolloidsüsteemide tehnoloogilise ümbertöötamise korral etendab väga tähtsat osa vee sidumine just osmoosi teel. Madalmolekulaarsetel fraktsioonidel on suur tähtsus hüdrofiilsete biokolloidide pundumise ja ka peptiseerumise protsessides. Mõnedes toiduainete tööstuse harudes avaldab biokolloidide peptisatsioon niihästi tehnoloogilise protsessi kulgemisele kui ka toodangu kvaliteedile äärmiselt tugevat mõju.

§ 6. SÜNEREES. Eespool nimetasime, et kolloidsüsteemide ajaline püsivus on piiratud. Me nägime, et liofiilsete soolide vananemine on seotud nendes süsteemides toimuvate agregatsiooniprotsessidega. Üksikud niidikujulised kõrgpolümeeri molekulid liituvad omavahel, moodustades sooli sisestruktuuri. Seejuures tugevneb struktuuriline solvatatsioon ja sooli viskoossus suureneb märgatavalt. Sooli edasine struk-



Joon. 126. Sünereesi (skemaatiliselt):
1 — tarre enne sünereesi; *2* — tarde jaotumine kaheks faasiks.

tureerumine võib viia lahusti täieliku immobiliseerumiseni ja kogu süsteemi tardumiseni.

Kolloidsüsteemi vananemise protsessid ei lõpe aga sooli tardumisega. Tarre on samuti ebastabiilne süsteem. Paljudel juhtudel hakkavad vananeva tarde pinnale kogunema vedeliku piisakesed. Viimased ühinevad omavahel ja moodustavad iseseisva vedela faasi. Samal ajal väheneb geeli ruumala (geel tõmbub kokku) ja ka tema läbipaistvus muutub väiksemaks.[1] Huvitav on märkida, et tarre säilitab kokkutõmbumisel selle anuma kuju, millesse sool oli enne tardumist valatud (joon. 126). Vananemisprotsessi, mille käigus lüogeel jaotub kaheks faasiks — vedelaks ja tardetaoliseks, nimetatakse sünereesiks.

Sünereesi puhul eralduv vedel faas pole puhas lahusti. Ta sisaldab tardes olevaid elektrolüüte, samuti vähesel hulgal lüofiilset kolloidi (selle molekulaarselt lahustuvat osa, millel on polümeeri fraktsioonidest kõige väiksem molekulmass). Seetõttu kujutab vedel faas endast antud lüofiilse kolloidi väga väikese kontsentratsiooniga sooli.

Tüüpiliste lüofiilsete kolloidide tarrete puhul on sünereesi protsess pöörduv. Sageli piisab lihtsast soojendamisest selleks, et sünereesi läbiteinud tarret viia tagasi esialgsesse olekusse. Seda kasutatakse sageli ka praktikas, näiteks kuivanud leiva värskendamiseks.

Sünereesiga ei kaasne mingeid süsteemi komponentide keemilisi muundumisi.[2]

Süsteemi üldmaht sünereesi korral ei muutu. Seetõttu võib arvata, et kolloiddispersse faasi tõelises solvatatsioonis sünereesi puhul muutusi ei esine.

Näidetest sünereesi kohta võib nimetada kõigile hästi tuntud «hapupiimavee» eraldumist, samuti vereklompide moodustumist. Sünerees esineb kõige mitmekesisemate lüogeelide puhul. Niisugusteks lüogeelideks on agar-agari, tärklise ja želatiini tarded, puuviljaželeed,

[1] Vedelat faasi saab lüogeelist eraldada ka mehhaaniliselt, näiteks väljapigistamise teel. Selleks tuleb kasutada küllalt kõrget rõhku. Et sünereesi korral pressitakse vedelik tardest välja ilma igasuguse välismõju abita, siis peavad vananevas geelis tekkima jõud, mis on piisavad lahusti selliseks väljatõrjumiseks. Nende jõudude allikaks on struktureerumise ja pidevalt jätkuva tihenemise ning geeli ruumilise karkassi tugevnemise protsessid.

[2] Kui vananemisel kulgevad keemilised protsessid, siis sünerees komplitseerub ja tema pöörduvus kaob (toimub kolloidsüsteemi pöördumatu vananemine).

viskoos, seep, liim, hapupiim, juust, leib jne. Edasi võib sünereesi täheldada mitmesuguse dispersioonikeskkonnaga lüogeelide — kautšuki organogeelide, õlivärvide geelide, mõnede tardetaoliste lõhkeainete (nitroglütseriini) jt. korral. Lõpuks toimub sünerees ka mõnede anorgaaniliste tarrete, näiteks ränihappe, V_2O_5 jt. geelide puhul. Üldse võib sünereesi käsitleda kui soolide tardumise ja geelide «küpsemise» loomulikku jätku.

Vananevate tarrete tihenemine ja struktureerumine toimub võrdlemisi aeglaselt, sest esinevad tunduvad sisemised takistused ja osakeste Browni liikumine on raskendatud. See avaldab mõju sünereesi kiirusele, eriti protsessi algstaadiumis. Üksikutel juhtudel võib mitsellide struktuuri tihenemine ja süsteemi dispersiooniastme vähenemine põhjustada ka koagulatsiooni.

§ 7. ADSORPTSIOON GEELIDES. Geelide sisemisel struktuurivõrel on suur pind. Sellest tingitud pinnaenergia liig soodustab adsorptsiooniprotsesside kulgemist. Olulise tähtsusega on seejuures niihästi geeli kui ka adsorbeeruva aine loomus, samuti geeli struktuur. Ränihappe geelid näiteks adsorbeerivad hästi aluselisi värvaineid, võrdlemisi halvasti aga happelisi värvaineid.

Lüofiilsete kolloidide geelid adsorbeerivad lahustest eriti hästi lahustit — toimub lüosorptsioon. Naatriumkloriidi kontsentreeritud lahusesse asetatud kuiv seapõis näiteks neelab sellise hulga vett, et lahus muutub üleküllastunuks ja algab soola kristalliseerumine.

§ 8. DIFUSIOON TARRETES. Nagu teame, kujutavad tarded endast keerukaid süsteeme, milles on immobiliseerunud suurel hulgal lahustit. Suure vedelikusisaldusega lüogeelide struktuurivõre moodustab seejuures ainult suhteliselt väikese osa süsteemi üldisest ruumalast. Seetõttu toimub elektrolüütide (näiteks NaCl) ioonide difusioon sellistes tarretes peaaegu samasuguse kiirusega kui puhtas dispersioonikeskkonnas (vastavad difusioonikonstandid erinevad teineteisest ainult vähesel määral). Siiski esineb difusioon tarretes suhteliselt harva puhtal kujul. Tavaliselt on ta komplitseeritud adsorptsiooni, elektriliste ja keemiliste nähtustega.

Difusiooni kiirus tarretes oleneb mitmesugustest teguritest. Vaatleme neist tähtsamaid.

1. Tarde kontsentratsioon. Tarde kontsentratsiooni suurenemisel väheneb igasuguste mõõtmetega osakeste difusiooni kiirus (see on tingitud difundeeruva osakese poolt läbitava tee «kurvilisuse» suurenemisest). Katseliselt on leitud, et võrreldes puhta veega väheneb elektrolüütide difusioonitegur želatiini 10%-lise tarde korral 50% võrra, 30%-lise tarde korral aga 90% võrra.

2. Osakeste (molekulide või ioonide) suurus avaldab tugevat mõju nende difusiooni kiirusele tarretes. Osakeste mõõtmete suurenemisel kasvab järsult geeli struktuurivõre takistav toime osakeste

liikumisele. Struktuurivõre pidurdusvõime on seda tugevam, mida suurem on tarde kontsentratsioon. See on tingitud mitsellidevaheliste kauguste («pooride» mõõtmete) vähenemisest.

Suurte osakeste difundeerumisele avaldab geeli struktuur olulist takistust. Paljud kõrgmolekulaarsed värvained näiteks difundeeruvad tunduvalt väiksema kiirusega kui kristalloidid. Kolloidid difundeeruvad seda raskemini, mida väiksem on nende disperssus. Kolloidosakesed, mille läbimõõt on 20 nm või üle selle, pole üldse suutelised tungima želatiini tarretesse. Seetõttu kasutatakse geele ultrafiltreerimisel ja dialüüsil membraanidena, mis võimaldavad kolloidosakesi lahutada kristalloidide molekulidest ja ioonidest. Niisugune geel on just nagu omapärane sõel osakeste sorteerimiseks mõõtmete järgi.

3. Difundeeruva aine loomus mõjustab difusiooni kiirust samuti suurel määral. Suhteliselt hästi difundeeruvad näiteks leelis- ja leelismuldmetallide kloriidid. Tunduvalt aeglasemalt kulgeb sulfaatide difusioon, eriti želatiini ja agar-agari tarretes (isegi viimaste suhteliselt väikeste kontsentratsioonide korral). Hapete ja enamiku leeliste difusiooni kiirus nimetatud tarretes on palju väiksem kui puhtas vees.

Aine loomuse mõju difusiooni kiirusele sõltub nii osakeste mõõtmetest kui ka antud aine ja kolloidi vahelisest adsorptsioonilisest vastastikusest toimest ning keskkonna *pH* väärtusest.

On tähele pandud, et soolide tardumist kiirendavad ained aeglustavad difusiooni tarretes ja vastupidi. Sellised lisandid nagu suhkur, glütseriin ja alkohol vähendavad, karbamiid aga suurendab želatiini ja agar-agari tarrete läbitavust.

4. Tarde vananemise mõju. Aja jooksul toimuv tihenemine mõjustab suurel määral tarrete läbitavust: vananemisel membraanide läbitavus väheneb. Sellel asjaolul on suur tähtsus bioloogias, sest igasugused ainevahetuse häired elusraku ja ümbritseva keskkonna vahel (selline vahetus toimub tardetaoliste vaheseinte kaudu) kajastuvad negatiivselt organismi elutegevuses.

Tarretes toimuv difusioon etendab tähtsat osa selliste tehnoloogiliste protsesside puhul, nagu värvimine ja parkimine (parkaine tungimine kollageeni tardesse), samuti toiduainete tööstuses. Taignasse viidavad lisandid (sool, suhkur jt.) näiteks difundeeruvad tooraine tardetaolistesse kolloididesse ning avaldavad mõju viimaste hüdrofiilsusele, pundumisele jne.

Difusioonil geelides on veel see iseärasus, et teda ei sega konvektsioonivoolud, mis paratamatult esinevad vedelate süsteemide puhul.

§ 9. TARRETE ELEKTRIJUHTIVUS. Tarretes immobiliseerunud vedelik moodustab pideva keskkonna, milles ioonid suudavad enam-vähem vabalt liikuda. Kui geeli läbib elektrivool, siis omandab ioonide liikumine kindla suuna. Selline korrapärane liikumine toimub seda kergemini, mida suurem on iooni difundeerumisvõime. Tarretel, mis sisaldavad hästi difundeeruvaid ioone, on seetõttu ka hea elektri-

juhtivus. Sellel põhineb muuseas KCl lahuse baasil valmistatavate agar-agari tarrete kasutamine galvaanielementides (seda tarret sisaldavad poolelemente ühendavad «sillad»).

Elektrijuhtivuse nagu difusioonigi protsessi komplitseerivad adsorptsiooni nähtused, samuti keskkonna *pH* mõju. Tarrete elektrijuhtivus oleneb suurel määral nii elektrolüüdi kui ka lüofiilse kolloidi loomusest.

§ 10. KRISTALLISATSIOON TARRETES. Tarretes on kristallisatsiooni tingimused teistsugused kui lahustes või hangunud massides. Kristallide kasvamine tarretes on rahulik protsess, mis kulgeb aeglase difusiooni teel ning mida ei häiri segunemise ja konvektsiooni nähtused. Vedelates keskkondades on selliseid tingimusi väga raske saavutada.

Nimetatud asjaolud võimaldavad tarretes kasvatada paljude ainete suuri kristalle. Optimaalsed tingimused selleks on järgmised:

a) mitte väga suur kristallisatsiooni-idude tekkimise kiirus;

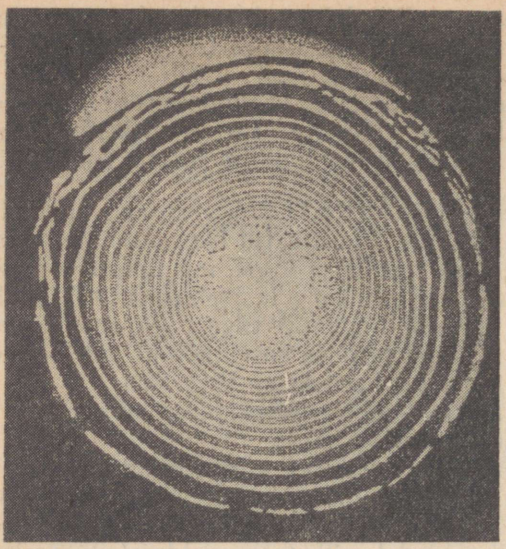
b) küllalt suur kristallide kasvamise kiirus.

Olulist osa etendab nendes protsessides kõrgmolekulaarse aine (või lüofiilse kolloidi) loomus. See on tingitud nende ainete suuremast või väiksemast kaitsetoimest. Näiteks želatiini makromolekulid võivad adsorbeeruda tekkiva kristalli pindadel, mille tulemusel kristalli edasine kasvamine aeglustub (kristallisatsioon pidurdub).[1] Teiselt poolt puudub näiteks ränihappe tardel peaaegu üldse kaitsetoime ja kristallide kasvamiseks sellises tardes on olemas soodsad tingimused: ränihappe tardes on õnnestunud kasvatada kuni 3-millimeetrise läbimõõduga kullakristalle (kuld redutseeriti kuldkloriidist $AuCl_3$ etaandihappe ehk oblikhappe abil), samuti vase ja teiste metallide ning mõnede keemiliste ühendite suuri kristalle. Ka agar-agari tarretel on suhteliselt väike kaitsetoime, mistõttu nendes on õnnestunud kasvatada baariumetaandiaadi (baariumoksalaadi) BaC_2O_4 ja baariumheksafluorosilikaadi $BaSiF_6$ kristallide võrdlemisi suuri kerakujulisi kogumikke (sferoliite).

§ 11. KEEMILISED REAKTSIOONID TARRETES. Tarretes on tingimused keemiliste reaktsioonide kulgemiseks teistsugused kui tavalistes vedelates keskkondades. Vahetusreaktsiooni teostamisel vesilahuses näiteks on kerge saavutada head kontakti reageerivate ainete vahel vastavate lahuste kokkuvalamise ja segamise teel. Sellega on seletatav lahustunud elektrolüütide suur reageerimiskiirus. Tarrete puhul ei ole reageerivate ainete selline täielik ja kiire segunemine võimalik, sest tardetaolises keskkonnas on konvektsioonivoolud takistatud. Tarretes reageerivad ained puutuvad omavahel kokku ainult difusiooni teel, see on aga võrdlemisi aeglaselt toimuv protsess. Seepärast kulgevad keemilised reaktsioonid tarretes väga väikese kiirusega ja reaktsiooniproduktide kristalliseerumine toimub rahulikult.

Sademete moodustumine tarretes keemiliste vahetusreaktsioonide puhul toimub järgmiselt. Kolloidi, näiteks želatiini tarde saamiseks

[1] Sellise nähtusega puutusime kokku eespool, kui käsitlesime mõnede kristallainete sadestumist kaitsekolloidide soolides (lk. 375).



Joon. 127. Liesegangi rõngad (katse Petri kausis).

lahustatakse nimetatud aine mitte puhtas vees, vaid mingi elektrolüüdi, näiteks $K_2Cr_2O_7$ lahuses. Lahus valatakse kuumalt Petri kaussi (katset võib teostada ka katseklaasis, koonilises kolvis jne.), kus tal jahtuda lastakse. Tekkiva õhukese tardekihi keskkohta tilgutatakse veidi $AgNO_3$ kontsentreeritud lahust. Varsti moodustub kokkupuutekohas ja selle läheduses $Ag_2Cr_2O_7$ punakaspruun sade. Edasi ilmuvad tardesse hõbedikromaadi värvilised kontsentrilised rõngad, mis vahelduvad puhta želatiini heledate kihtidega. Rõngastevaheline kaugus on esialgu väike, tsentrist kaugenemisel aga muutub see järjest suuremaks. Samuti suureneb rõngaste laius, kuna värvuse intensiivsus nõrgeneb (joon. 127).

Sellist perioodilist sademete moodustumist tarretes nimetatakse Liesegangi nähtuseks ja tekkivaid värvilisi rõngaid (kihte) Liesegangi rõngasteks.

Liesegangi rõngaste tekkimist võib täheldada väga mitmekesiste sademete moodustumisel tarretes (kaugeltki aga mitte kõigil keemilise vahetusreaktsiooni juhtudel). Nii moodustavad agar-agaris kihte või rõngaid $PbCrO_4$ ja HgI_2, želatiinis ja teistes tarretes $Mg(OH)_2$. Tardetaolised keskkonnad võivad olla niihästi orgaanilised (želatiin, agar-agar, tärklis jt.) kui ka anorgaanilised (ränihape, mangaan-, tsink- ja raudarsenaat, tseeriumhüdroksiid jt.). Rõngaste asemel moodustuvad sageli spiraalid, rosetid ja muud kujundid, mis paiknevad kas radiaalselt või tangentsiaalselt.

Liesegangi nähtust saab seletada järgmiselt. Sademe moodustumise kohale tardes difundeeruvad erinevate kiirustega reaktiiv *A* (näiteks $AgNO_3$) välisest vedelikust ja sellele vastupidises suunas tarde sisekihtidest reaktiiv *B* (näiteks $K_2Cr_2O_7$). Selle tulemusel muutub sades-

tumiskoha vahetus läheduses olev tardekiht aine *B* poolest suhteliselt vaeseks. Reaktiiv *A*, mis difundeerub edasi tarde sisemusse, läbib selle tsooni sadet tekitamata (järele jääb puhta želatiini kiht). Jõudes järgmisse tsooni, mis sisaldab juba keemiliseks reaktsiooniks küllaldase hulga ainet *B*, reageerib aine *A* viimasega, tekitades rõnga või sademekihi jne.

Tuleb siiski märkida, et käsitletud teooria ei ole kõikehõlmav — on teada fakte, mida see teooria ei haara.

Liesegangi nähtusega on seletatav kihilise mustri tekkimine mineraalidel ahhaadil ja jaspisel looduslikes tingimustes, samuti neerudes, maksas, põies ja mujal esinevate mineraalsete setete («kivide») kihiline ehitus.

§ 12. TARRE KUI KVAASITAHKE KEHA. Me nimetasime juba, et tarretele on iseloomulikud tahke keha mehhaanilised omadused. Nende kuju säilib enam-vähem püsivana, kui piisava suurusega välisjõud seda ei muuda. Tarretel on olemas ka teatav mehhaaniline tugevus. Nad alluvad teatava piirini elastsele deformatsioonile (tõmbele, paindele, nihkele), mille puhul kehtib Hooke'i seadus. Nagu teame, on need omadused tingitud tardesisese struktuuri olemasolust. Seda struktuuri moodustavad makromolekulid on omavahel liitunud enam-vähem püsivaks karkassiks.

Kõrvuti tahke keha mehhaniliste omadustega on aga tarretel ka selliseid omadusi, mis on iseloomulikud ainult vedelikele. Nendest nimetame järgmisi:

a) madalmolekulaarsete kristalloidide ja elektrolüütide ioonide difusiooni kiirus on tarretes ja vedelikes ligikaudu ühesugune ja erineb järsult difusiooni kiirusest tahketes kehades (viimastes toimub difusioon sadu kordi aeglasemalt kui vedelikes ja tarretes);

b) elektrolüütide ioonid liiguvad tarretes elektrivälja mõjul umbes samasuguse kiirusega kui vedelas keskkonnas; tahkeid kehi läbivad samad ioonid isegi suure potentsiaalide vahe korral väga väikese kiirusega (see kiirus on tuhandeid kordi väiksem kui vedelike ja tarrete puhul);

c) keemiliste reaktsioonide ja kristalliseerumisprotsesside kulgemise tingimused tarretes on lähedased vastavatele tingimustele vedelikes, erinedes järsult tahketes keskkondades valitsevatest tingimustest;

d) tarded on kokkusurutavuselt lähedased vedelikele, mitte tahketele kehadele.

Omadused, mis lähendavad tardeid vedelikele, on tingitud suure hulga vedeliku sisaldumisest tardesiseses struktuuris. See vedelik moodustab tardes pideva faasi. Et ta on aga täielikult immobiliseeritud, siis on ta kaotanud oma liikumisvõime ega saa tardest lihtsalt välja voolata. Vedelale olekule iseloomulikud konvektsioonivoolud tarrete puhul puuduvad. Sisemine struktuurivõre, mis haarab kogu süsteemi ruumala, ei võimalda tarrete puhul rakendada mehhaanilist segamist, mis on kergesti teostatav iga vedeliku puhul.

Tarre on seega omapärane süsteem, millel on nii tahke kui ka vedela keha omadused. Seepärast iseloomustataksegi tardeid kui erilisi kvaasitahkeid kehi.

Nagu juba märkisime, on tarded oma mehhaanilise tugevuse juures heaks keskkonnaks keemilistele reaktsioonidele. Selline omaduste kombinatsioon on erakordselt soodne bioloogiliste protsesside kulgemiseks. Sellega on suurel määral seletatav tähtis osa, mida biokolloidid etendavad organismide elutegevuses, kasvamises ja paljunemises. Juhuslik pole ka see, et kõigi lihtsate ja keerukate organismide rakud ja koed kujutavad endast tardetaolisi süsteeme.

20. PEATÜKK

JÄMEDISPERSSED (MIKROHETEROGEENSED) SÜSTEEMID

§ 1. JÄMEDISPERSSETE SÜSTEEMIDE ÜLDISELOOMUSTUS. Nimetatud süsteeme iseloomustavad järgmised põhitunnused.

1. Dispersse faasi osakesed on nähtavad tavalise mikroskoobi abil. Seega on nende läbimõõt vähemalt 10^{-4} cm.

2. Dispersse faasi agregatiivne püsivus on väiksem kui kolloidsüsteemide puhul.

3. Dispersse faasi osakeste Browni liikumine puudub täiesti või on väga nõrk.

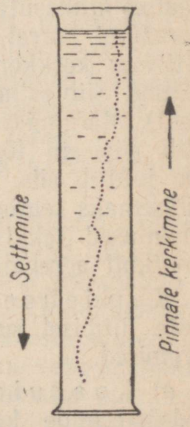
4. Jämedisperssed süsteemid on sedimentatsiooniliselt ebapüsivad: raskusjõu mõjul toimub osakeste väga aeglane, kuid pidev settimine (või pinnale kerkimine, kui dispersse faasi tihedus on väiksem dispersioonikeskkonna tihedusest).

Kui osake on küllalt väike, siis avaldab tema settimisele märgatavat mõju Browni liikumine. Osakese trajektoor muutub sel juhul keerukaks (joon. 128).

5. Jämedisperssetes süsteemides ei esine sedimentatsiooni valdava mõju tõttu difusiooni ega osmoosi.

Agregatiivselt ja sedimentatsiooniliselt vähepüsivate jämedisperssete süsteemide hulka kuuluvad peened pulbrid, suspensioonid ja emulsioonid, samuti aerosoolid (gaasilise dispersioonikeskkonnaga süsteemid).

Rea omaduste poolest on mikroheterogeensed süsteemid lähedased kolloidsüsteemidele. Faaside eralduspinna suuruse tõttu on mikroheterogeensele süsteemile (nagu kolloidsüsteemilegi) omane püüd vähendada selle pinna vaba energiat dispersiooniastme vähendamise teel. Mikroheterogeenseid süsteeme saab stabiliseerida samade meetodite abil nagu kolloidsüsteemegi.



Joon. 128. Osakese settimine (pinnale kerkimine) Browni liikumise korral.

§ 2. PULBRID. Pulbrilisi materjale saadakse kas dispergeerimis- või kondenseerimismeetoditel.

Dispergeerimismeetodid põhinevad aine mehhaanilisel peenestamisel — purustamisel, jahvatamisel, riivimisel jne.

Tahkete kehade dispergeerumise füüsikalis-keemilise teooria on välja töötanud P. A. Rebinder. Selle teooria põhialused on järgmised

Tahke keha struktuur on ebaühtlane: lisaks piirkondadele, kus aatomid või molekulid asetsevad üksteisest enam-vähem normaalsetel kaugustel, leidub selles ka piirkondi, kus need kaugused on normaalsest suuremad. Niisugustes kohtades on molekulide- või aatomitevahelised külgetõmbejõud suhteliselt nõrgad. Sellised struktuuridefektid kujutavad enesest just nagu mikro- või ultramikropragusid, kusjuures üks niisugune defekt tuleb keskmiselt 100 normaalse vahekauguse kohta. Tahke keha normaalse struktuuriga piirkondadel, mida üksteisest eraldavad mikropraod, on niisiis kolloidosakeste mõõtmed (10^{-6} cm suurusjärgus).

Mehhaaniliste mõjustuste toimel puruneb (dispergeerub) tahke keha kõige nõrgemate kohtade arvel, kus struktuuridefektid on kõige suuremad. Struktuuridefektid soodustavad seega tahke keha ja seda ümbritseva keskkonna kokkupuutepinna suurenemist.

Tahke keha mehhaanilise peenestumise protsessile avaldab suurt mõju keskkond, milles peenestamine toimub. Nimelt on tahke keha peenestamine seotud energiakuluga nimetatud keha ja seda ümbritseva keskkonna eralduspinna tunduvaks suurendamiseks. Keskkonna ja selles sisalduvate pindaktiivsete ainete adsorptsiooniline mõju vähendab selleks vajaliku töö hulka. Pindaktiivsete ainete adsorptsiooni tulemusel väheneb faasidevahelise pinna vaba energia. See võimaldab nõrkade kohtade — ultramikroskoopiliste struktuuridefektide maksimaalset ärakasutamist. P. A. Rebinder tõestas, et ühe ja sama peenestusrežiimi korral on saavutatav disperssus (jahvatuse peenus) pindaktiivses keskkonnas alati tunduvalt suurem kui inaktiivses keskkonnas. Siin esineb adsorptsiooniline tugevuse vähenemine (Rebinderi efekt). Märkimisväärne on see, et keskkonna adsorptsioonilisel toimel võib süsteem lõppkokkuvõttes muutuda lüofiilseks (hüdrofiilseks). See juhtub siis, kui faasidevahelise pinna vaba energia σ_{12} muutub väiksemaks teatavast kriitilisest väärtusest σ_m. Sel juhul kujunevad tingimused tekkivate süsteemide spontaanseks dispergeerumiseks ja järelikult agregatiivseks püsivuseks.

Kondenseerimismeetodid põhinevad väikeste aineosakeste liitmisel suuremateks. Tähtsamad kondenseerimismeetodid on järgmised.

a) Koaguleerimismeetod. Paljude hüdrofoobsete kolloidsüsteemide koagulatsiooni produktid kujutavad endast pärast kuivatamist väga peeni pulbreid.

b) Keemilised meetodid. Paljusid keemiliste reaktsioonide produkte on võimalik saada pulbrilisel kujul. Gaasilise ammoniaagi ja

gaasilise vesinikkloriidi reageerimisel näiteks tekib ammooniumkloriidi peen pulber. Reaktsioon kulgeb vastavalt võrrandile

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Pulbriline kriit tekib naatriumkarbonaadi (sooda) ja kaltsiumkloriidi vesilahuste reageerimisel:

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3 + 2NaCl.$$

Paljusid peeni pulbreid saadakse vastavate ainete, näiteks fosfori, magneesiumi jt. põletamisel. Tsinkoksiidi (tsinkvalget) ZnO saadakse tsingi auru oksüdeerimisel õhuhapnikuga temperatuuril 300 °C. Mitmesuguseid tahmaliike toodetakse vedelate või gaasiliste süsivesinike põletamise teel hapnikuvaeses atmosfääris.

c) T e i s e d m e e t o d i d. Suurtes kogustes valmistatakse peeni pulbreid sublimatsiooni teel. Sageli kasutatakse ka kristalliseerimist vesilahustest või mingitest teistest lahustest (protsess viiakse sel juhul läbi võimalikult kiiresti, lahust tugevasti segades).

Kui kondenseerimismeetodit rakendades saadakse liiga jämedateraline pulber, siis tuleb seda peenendada. Sellist kondenseerimis- ja dispergeerimismeetodi kombinatsiooni kasutatakse tööstuses sageli.

Paljud suure praktilise tähtsusega materjalid ja tööstuse toorained kujutavad enesest enam-vähem peeni pulbreid. Niisugused on mitmesugust liiki ja sorti jahud, tärklis, tsement, alabaster, mineraalväetised, lihvimisel ja poleerimisel kasutatavad peeneteralised materjalid — nn. abrasiivid (näiteks smirglipulber, klaasitolm jt.), ravimpreparaadid, värvipulbrid, pigmendid jne.

Praktikas kasutatavad pulbrid on tavaliselt suuremal või väiksemal määral polüdisperssed. Nisujahu näiteks sisaldab väga mitmesuguste mõõtmetega osakesi, mille läbimõõt ulatub mõnest mikromeetrist mitmesaja mikromeetrini. Mõnede pulbriliste materjalide dispersiooniaste küünib kolloididele iseloomulike väärtusteni. Teatavad tahmasordid näiteks koosnevad osakestest, mille läbimõõt on sajandike mikromeetrite suurusjärgus ($\approx 10^{-6}$ cm). Riisitärklisel on terade keskmine läbimõõt 6...10 μm, maisitärklisel 15...25 μm ja kartulitärklisel 100...150 μm.

Huvitav on märkida, et teatavates tingimustes võib pulbrilise massi dispersiooniaste muutuda, sest üksikud osakesed liituvad omavahel suuremateks agregaatideks. Sellist protsessi nimetatakse granulatsiooniks (ladina k. *granum* — tera, *granulum* — terake). Granulatsiooni põhjustab igale disperssele süsteemile omane püüd osakeste suurendamise arvel maksimaalselt vähendada faaside eralduspinna vaba energiat.

Katsed näitavad, et granulatsiooni soodustab niiskuse manulus. Superfosfaadi granulatsiooniks optimaalne niiskusesisaldus on näiteks 22...23%.

S. S. Vojutski uurimistööd näitavad, et granuleerida on võimalik ka kuivi peendispersseid materjale. Vojutski granuleeris mitmesuguseid tahmaliike, tsinkoksiidi ja teisi pulbrilisi materjale.

§ 3. SUSPENSIOONID (HELJUMID). Suspensioonid on väga peente pulbrite heljumid vedelikes (näiteks tärklis, savi, muda jt. vees). Suspensioonid erinevad kolloidlahustest järgmiste omaduste poolest.

1. Suspensioonid on hägused, läbipaistmatud süsteemid (näiteks sogane vesi). Nendes leiduvaid osakesi on võimalik mikroskoobi abil näha ja filtreerimise teel vedelikust eraldada. See näitab, et suspensioonide dispersse faasi osakestel on suuremad mõõtmed kui kolloidosakestel. Piiriks on siin ligikaudu 1 μm (10^{-4} cm). Dispersse faasi osakeste suurema läbimõõdu korral on tegemist suspensiooniga, väiksema läbimõõdu korral kolloidlahusega.

2. Suspensioonid on mikroheterogeensed süsteemid, kolloidlahused aga ultramikroheterogeensed süsteemid.

3. Suspensioonides toimub dispersse faasi osakeste aeglane, kuid pidev settimine. Teiste sõnadega, suspensioonid on sedimentatsiooniliselt ebapüsivad. Seetõttu pole suspensioonide korral võimalik täheldada selliseid nähtusi nagu osmootne rõhk ja dispersse faasi difusiooniline levik kogu süsteemi ulatuses. Kolloidlahuste puhul on neid nähtusi mõnikord raske kindlaks teha, kuid sellele vaatamata nad siiski esinevad.

Sedimentatsioonilise ebapüsivuse kõrval võib suspensioonide puhul rääkida ka agregatiivsest ebapüsivusest. See lähendab teineteisele mõlemaid võrreldavaid disperssete süsteemide klasse: suspensioone ja lüofoobsete kolloidide soole.

Suspensioonide nagu kolloidlahustegi agregatiivne ebapüsivus on tingitud sellest, et faaside eralduspind on nendes väga suur, mistõttu on suur ka selle pinna vaba energia σ_{12}. Kui viimane on suurem teatavast kriitilisest väärtusest σ_m, mis on seotud osakeste soojusliikumise (Browni liikumise) energiaga, siis on süsteem agregatiivselt ebapüsiv.

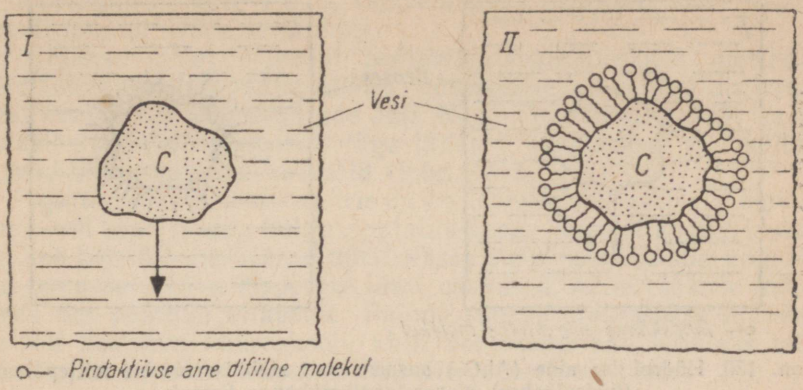
Mida lähedasemad on teineteisele σ_{12} ja σ_m väärtused, seda suurem on dispersse süsteemi agregatiivne püsivus.

Nagu kolloidsüsteemides, nii ka suspensioonides võib σ_{12} väärtus väheneda kahel põhimõtteliselt erineval viisil.

1. Stabiliseerumata suspensioonides kahaneb σ_{12} summaarne väärtus osakeste suurenemise, s. o. faaside eralduspinna vähenemise arvel. Sellele vastavad kolloidsüsteemides koagulatsiooniprotsessid. Suurenenud osakesed setivad (sedimenteeruvad) kiiresti ja suspensioon hävib.

2. σ_{12} väärtus võib väheneda ja σ_m väärtusele läheneda ka dispersse faasi ja dispersioonikeskkonna vahelise adsorptsioonitoime arvel. Tähtsat osa etendab siin niihästi dispersse faasi osakeste pinna kui ka dispersioonikeskkonna (puhta vedeliku ja selles tõeliselt lahustunud ainete) molekulaarne loomus. Solvaatkatete, s. o. dispersioonikeskkonna molekulidest koosnevate katete moodustumine dispersse faasi osakeste ümber suurendab suspensioonide stabiilsust. Selliste katete moodustumise mehhanism võib olla kahesugune.

a) L ü o s o r p t s i o o n. Sellised ained nagu Al_2O_3, SiO_2, $CaCO_3$ jt. märguvad hästi veega. Nende ainete osakeste pind on hüdrofiilne ja hüdratiseerub lüosorptsiooni teel, kusjuures faaside eralduspinna



Joon. 129. Hüdrofoobse aine (tahma) suspensiooni stabiliseerumine, kui dispersioonikeskkonnaks on vesi:

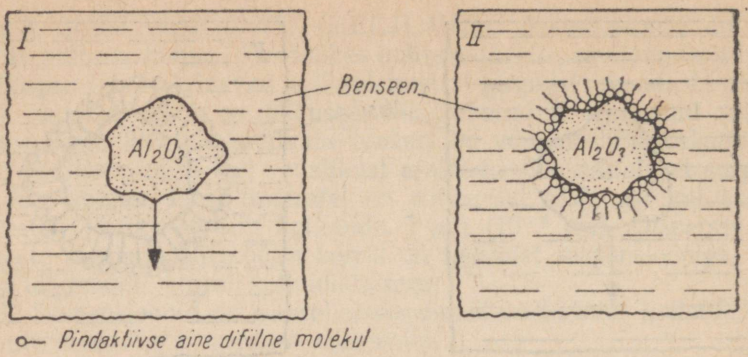
I — tahma osake stabiliseerumata (sedimentatsiooniliselt ebapüsivas) suspensioonis; *II* — tahma osake pindaktiivse aine, näiteks seebi difiilsete molekulide toimel stabiliseerunud (sedimentatsiooniliselt püsivas) suspensioonis.

vaba energia σ_{12} väärtus väheneb tugevasti. Sellest on tingitud hüdrofiilsete ainete suspensioonide võrdlemisi hea agregatiivne püsivus vee kui dispersioonikeskkonna korral.

Tahm on hüdrofoobne aine. Tahma osakesed veega ei märgu, hüdraatkatteid nende ümber ei teki ja σ_{12} väärtus antud juhul lüosorptsiooni arvel ei vähene, mistõttu tahma suspensioonid vees on ebapüsivad. Samal ajal aga märgub tahm hästi hüdrofoobsete vedelikega, näiteks benseeniga. Seetõttu on tahma suspensioonid benseenis püsivad.

b) P i n d a k t i i v s e t e a i n e t e m õ j u. Tahma suspensiooni vees saab muuta püsivaks, kui dispersioonikeskkonnale lisada mingit pindaktiivset ainet, näiteks seepi. Viimase difiilsete molekulide mittepolaarsed rühmad adsorbeeruvad seejuures dispersse faasi osakeste pinnal, polaarsed rühmad aga orienteeruvad lahuse suunas (joon. 129). Tekib õhuke (monomolekulaarne) struktureerunud kest, mis etendab dispersse süsteemi stabiliseerimisel otsustavat osa. Pindaktiivse aine orientatsioonilise adsorptsiooni tulemusel tahma osakeste pind hüdrofiliseerub. Osakesed muutuvad märguvateks, nende ümber tekivad hüdraatkatted ja dispersne süsteem omandab agregatiivse püsivuse.

Analoogilisel viisil on võimalik stabiliseerida hüdrofiilse pulbri suspensiooni hüdrofoobses vedelikus, näiteks Al_2O_3 suspensiooni benseenis. Antud juhul adsorbeeruvad alumiiniumoksiidi osakestel pindaktiivse aine molekulide polaarsed (hüdrofiilsed) rühmad, mittepolaarsed (hüdrofoobsed) rühmad aga orienteeruvad dispersioonikeskkonna suunas (joon. 130). Al_2O_3 osakese pind muutub selle tulemusel hüdrofoobseks (oleofiilseks). Selline pind märgub benseeniga hästi, mistõttu alumiiniumoksiidi osakeste ümber tekivad solvaatkatted, σ_{12} väärtus väheneb märgatavalt ja Al_2O_3 suspensioon benseenis muutub agregatiivselt püsivaks.



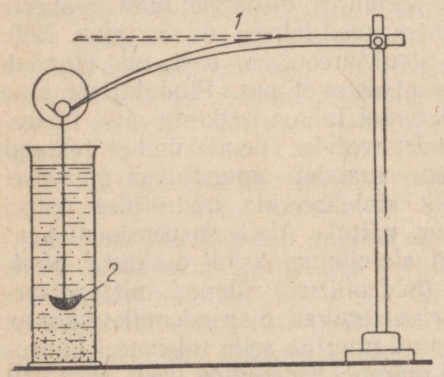
Joon. 130. Hüdrofiilse aine (Al_2O_3) suspensiooni stabiliseerumine mittepolaarse (hüdrofoobse) dispersioonikeskkonna korral:

I — Al_2O_3 osake stabiliseerumata (sedimentatsiooniliselt ebapüsivas) suspensioonis; *II* — Al_2O_3 osake seebi difiilsete molekulide toimel stabiliseerunud (sedimentatsiooniliselt püsivas) suspensioonis.

Toodud näidetest selgub, kuidas pindaktiivsete ainete abil on võimalik muuta dispersse faasi osakeste hüdrofoobset pinda hüdrofiilseks või vastupidi ning luua tingimusi osakeste märgumiseks ja solvateerumiseks kas polaarses või mittepolaarses vedelikus.

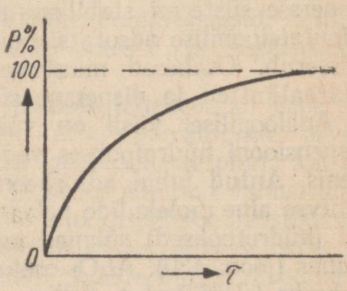
Suspensioonide stabiliseerimiseks võib ka dispersse faasi osakeste pinnale tekitada seebi või mingi kõrgmolekulaarse aine tardetaolise kile. Sellisel viisil saab valmistada suure kontsentratsiooniga suspensioone (pastasid).

Praktikas kasutatavad suspensioonid on tavaliselt polüdisperssed. Selliste süsteemide dispersioonianalüüs (ehk sedimentatsioonianalüüs) võimaldab selgitada dispersse faasi osakeste jaotust suuruse järgi. Dispersioonianalüüsi käigus tehakse kindlaks dispersse faasi sedimen-



Joon. 131. Figurovski sedimentomeeter:

1 — elastne klaas- või kvartsvarras (kaalu õlg); *2* — kaalukausike, millesse settimisel kogunevad dispersse faasi osakesed.



Joon. 132. Po'üdispersse suspensiooni settimisgraafik:

τ — settimise kestus (minutites); *P* — settinud dispersse faasi hulk (%).

tatsiooni ajaline kulg (mida väiksemad on osakesed, seda aeglasemalt toimub nende settimine).

Tuntakse mitut erinevat sedimentatsioonianalüüsi meetodit. Häid tulemusi annavad meetodid, mis põhinevad settiva dispersse faasi kaalumisel mikrokaalude abil. N. A. Figurovski (1936) kasutas selleks konstruktsioonilt väga lihtsaid, kuid samal ajal küllalt täpseid hüdrostaatilisi kaalusid (joon. 131).

Figurovski sedimentomeetris on horisontaalselt asetseva elastse klaas- või kvartsvarda külge riputatud kerge klaasist kaalukausike. Kui see kausike asetatakse uuritavasse suspensiooni, siis kogunevad temasse settiva dispersse faasi osakesed, mille raskuse mõjul varda ots paindub allapoole. Painde suurus määratakse horisontaalselt asetseva mikroskoobi abil. See võimaldab kindlaks teha antud ajavahemiku jooksul settiva dispersse faasi hulka.

Saadavate andmete põhjal joonestatakse dispersse süsteemi settimisgraafik. Joonisel 132 on näitena toodud üks selliseid graafikuid. Settimisgraafiku põhjal tehakse kindlaks antud aine osakeste jaotus suuruse järgi.

Polüdisperssete suspensioonide osakeste jaotus mõõtmete järgi etendab tähtsat osa mitmes toiduainete tööstuse harus. Nisu- ja rukkijahu kõrgdisperssed tärklisefraktsioonid näiteks mõjustavad oluliselt leivataigna valmistamise tehnoloogilist protsessi. Kakaopulbri dispersusest oleneb suurel määral šokolaadi kvaliteet jne.

§ 4. EMULSIOONID. Emulsioonideks nimetatakse dispersseid süsteeme, mis koosnevad kahest teineteises lahustumatust vedelikust, millest üks on pihustunud teises mikroskoopiliste tilgakestena. Emulsioonidest võib nimetada piima, lateksit (kautšukitaime piimmahla), põllumajanduses kasutatavaid petrooleumi-seebiemulsioone jne.

Tinglikult loetakse emulsioonideks ka fotograafilisi preparaate, mis koosnevad želatiinikihist ja selles ühtlaselt jaotunud hõbehalogeniidi, näiteks AgBr mikroskoopilistest valgustundlikest kristallikestest. Käesolevas paragrahvis käsitleme ainult selliseid emulsioone, milles dispersne faas ja dispersioonikeskkond on vedelikud.

Emulsioone saadakse tavaliselt süsteemi vedelate komponentide energilise mehhanilise segamise teel. Süsteemi dispersiooniaste ja emulsiooni stabiilsus olenevad segamise intensiivsusest, dispergeeritava vedeliku lisamise kiirusest, dispersioonikeskkonna koostisest, *pH* väärtusest jne. Tänapäeval valmistatakse peendispersseid ja püsivaid emulsioone ultraheli abil.

Praktikas kasutatavad emulsioonid on tavaliselt polüdisperssed. Dispersiooniastet iseloomustab seejuures mikroskoopiliste tilgakeste raadius, mis asub 10^{-3}...10^{-5} cm (10...0,1 μm) piires.

Emulsioonide üheks komponendiks on tavaliselt vesi (v). Teiseks komponendiks on mingi hüdrofoobne (mittepolaarne või väga vähe polaarne) vedelik, mis on vees lahustumatu või lahustub selles halvasti. Seda komponenti nimetatakse sõltumatult tema keemilisest loomusest

õliks (õ). «Õlide» hulka kuuluvad näiteks bensiin, petrooleum, benseen, mineraal- ja taimeõlid, loomsed rasvad jne.

Hüdrofoobset vedelikku on võimalik dispergeerida vees. Nii saadakse näiteks benseeni emulsioon vees. Samuti on võimalik dispergeerida vett benseenis (valmistada vee emulsiooni benseenis). Järelikult tuntakse kahte liiki emulsioone, mida tähistatakse järgmiselt:

õ/v tüüpi emulsioonid, näiteks benseeni emulsioon vees; selliseid emulsioone nimetatakse sageli ka esimest liiki emulsioonideks;

v/õ tüüpi emulsioonid, näiteks vee emulsioon benseenis; neid nimetatakse ka teist liiki emulsioonideks.

Esimest liiki emulsioonide hulka kuulub näiteks piim (rasva emulsioon valgu hüdrosoolis), teist liiki emulsioonidest võib nimetada margariini — vee emulsiooni õlis.

P. A. Rebinderi järgi moodustuvad kahe vastastikku lahustumatu vedeliku mehhaanilise segamisel korraga mõlemad emulsioonid (õ/v ja v/õ). Suhteliselt väiksemas mahus võetud vedelikul aga on emulsioonis dispersse faasina väiksem kontsentratsioon. Vastav emulsioonitüüp on muude tingimuste võrdsuse korral suhteliselt püsivam, sest piisakeste «kohtumise» ja suurematekš agregaatideks liitumise tõenäolisus on väiksem. Seetõttu moodustab lõppkokkuvõttes dispersse faasi see vedelik, mida on süsteemis suhteliselt väiksemal hulgal.

Emulsiooni tüüpi on katseliselt võrdlemisi kerge kindlaks teha. Selleks kasutatakse mitmesuguseid meetodeid, millest märgime kahte lihtsamat.

1. Emulsiooni lahjendamise meetod. Selle meetodi aluseks on asjaolu, et emulsioon seguneb kergesti vedelikuga, mis on tema suhtes dispersioonikeskkonnaks, ega segune vedelikuga, mis antud emulsioonis moodustab dispersse faasi.

Määramiseks lisatakse veele tilk uuritavat emulsiooni. Kui segamisel emulsioon jaotub ühtlaselt kogu vedeliku ruumalas, siis on see emulsioon õ/v tüüpi. Uuritavas dispersses süsteemis moodustab järelikult vesi dispersioonikeskkonna, õli aga dispersse faasi. Kui emulsiooni tilk veega ei segune, siis on tegemist v/õ tüüpi emulsiooniga.

2. Konduktomeetriline meetod. See meetod põhineb emulsiooni elektrijuhtivuse määramisel. Kui emulsiooni elektrijuhtivus on hea, siis on dispersioonikeskkonnaks vesi või vesilahus. Kui aga elektrijuhtivus on väga väike, siis on dispersioonikeskkonnaks hüdrofoobne vedelik ja emulsiooni tüüp on v/õ.

Emulsioonidel on toiduainete tööstuses suur tähtsus. Sellesse dispersete süsteemide kategooriasse kuuluvad näiteks koorevõi, margariin, mitmesugused pastad, sufleed jne.

Metallitöötlemistööstuses kasutatakse jahutusvedelikena spetsiaalseid emulsioone (emulsoole).

Emulsioonid on etendanud tähtsat osa ka kolloidkeemia teoreetiliste probleemide lahendamisel. Jean Perrin näiteks kontrollis gummiguti (vaigutaolise aine) emulsiooni abil Browni liikumise teooriat.

Mõnikord on emulsioonide dispersseks faasiks mitmesugused kasulikud ained. Nende kättesaamiseks tuleb emulsioone lõhkuda. Emulsioonide lõhkumist kasutatakse sageli naftatööstuses, sel viisil saadakse lambavilla puhastamise produktidest lanoliini jne.

Tuntakse mitmeid emulsioonide lõhkumise (deemulgeerimise) meetodeid. Keemilised meetodid põhinevad emulgaatorite stabiliseeriva toime likvideerimisel. Pindaktiivsed ained, mis pole suutelised moodustama dispersse faasi tilgakeste pinnal tardetaolisi kilesid, võivad samuti avaldada deemulgeerivat toimet.

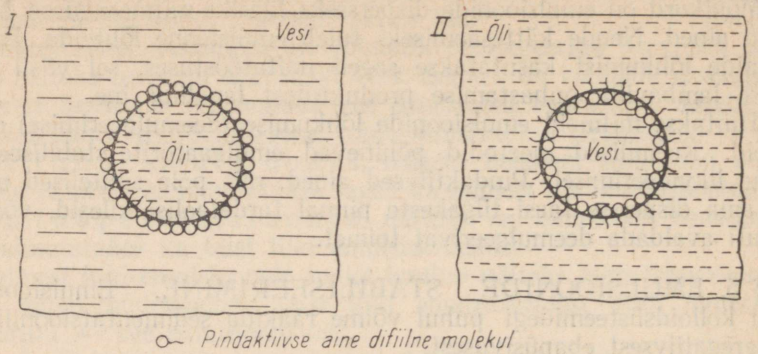
§ 5. EMULSIOONIDE STABILISEERIMINE. Emulsioonide nagu kolloidsüsteemidegi puhul võime rääkida sedimentatsioonilisest ja agregatiivsest ebapüsivusest.

Kui emulsioon on stabiliseerimata, siis puutuvad tema dispersse faasi mikroskoopilised tilgakesed Browni liikumisel üksteisega kokku ja liituvad suuremateks, sedimentatsiooniliselt ebapüsivateks tilkadeks. Seda protsessi nimetatakse koalestsentsiks (ladina k. *coalescere* — kasvama, suurenema). Koalestsents on analoogiline kolloidsüsteemide koagulatsiooniga. Mõlemad protsessid kulgevad spontaanselt, olles seotud dispersse süsteemi vaba energia varu vähenemisega.

Koalestsentsi tulemusel emulsioon laguneb: toimub emulsiooni moodustavate vedelike kihistumine. Erinevalt koagulatsioonist on koalestsents pöördumatu protsess.

Aineid, mis suurendavad emulsioonide püsivust, nimetatakse emulgaatoriteks. Kõigepealt tuleb siin nimetada mitmesuguseid pindaktiivseid aineid, mis adsorbeerudes vähendavad σ_{12} väärtust ja stabiliseerivad sel viisil emulsioone. Pindaktiivsete ainete toime on aga emulsioonide puhul veidi teistsugune kui suspensioonide puhul. Olulist osa etendab siin asjaolu, et emulsioonides on mõlemad faasid vedelad ja kumbki kokkupuutuvatest vedelikest püüab pindaktiivse aine molekuli endasse tõmmata. Kui sellel molekulil on hüdrofiilse «pea» (näiteks COONa) juures väga väike hüdrofoobne «saba», siis neeldub ta täielikult vees ja tekib pindaktiivse aine tõeline vesilahus. Kui aga pindaktiivse aine molekuli hüdrofoobne «saba» on väga pikk, siis on ülekaalus oleofiilsus ja tekib pindaktiivse aine tõeline lahus «õlis». Nii ühel kui ka teisel juhul on pindaktiivse aine stabiliseerimisvõime väike. Parimaid tulemusi annab selles suhtes niisugune pindaktiivne aine, mille hüdro- ja oleofiilsus on omavahel enam-vähem tasakaalus. Sellise aine molekulid reageerivad adsorptsiooniliselt emulsiooni mõlema faasiga, jäädes püsima nende faaside piirkihti (joon. 133). Sel juhul väheneb σ_{12} väärtus maksimaalselt, mistõttu on maksimaalne ka pindaktiivse aine kaitsetoime.

Ligikaudu võrdse hüdro- ja oleofiilsusega pindaktiivsete ainete hulka kuuluvad mitmesugused seebid — kõrgemate rasvhapete (palmitiin-, steariin-, oleiin- jt. hapete) leelismetallisoolad. Seebid on seetõttu efektiivsed emulgaatorid. Seepide kõrval on headeks emulgaa-



Joon. 133. Emulsiooni stabiliseerumine seebi difiilsete molekulide toimel: *I* — õ/v tüüpi emulsioon; *II* — v/õ tüüpi emulsioon.

toriteks ka paljud kõrgmolekulaarsed ained, eriti valkained (želatiinid, kaseiin, albumiin jt.). Lehmapiima puhul näiteks stabiliseerib rasvaosakesi vees valkaine kaseiin, lateksi puhul on emulgaatoriteks teised valkained.

Üldse tuleb märkida, et emulsioonide püsivuse küsimus on esmajoones dispersse faasi gloobulite ja dispersioonikeskkonna vaheliste õhukeste vedelate kihtide (struktuurilis-mehhanilise barjääri) tugevuse küsimus. Suure tähtsusega on selliste kilede tavaline mehhaaniline tugevus. Eriti tugevaid kilesid moodustavad valkainetest koosnevad emulgaatorid, mille tõttu neid kasutatakse suure kontsentratsiooniga emulsioonide stabiliseerimiseks.

Emulsioone saab stabiliseerida ka peente pulbrite abil. Tahked emulgaatorid jagunevad hüdrofiilseteks ja hüdrofoobseteks. Esimesed märguvad veega ja stabiliseerivad õ/v tüüpi emulsioone. Niisugused emulgaatorid on näiteks savi, kriit, kips ja klaasipulber. Oleofiilsed (hüdrofoobsed) pulbrid ei märgu veega, kuid märguvad õlidega. Nad stabiliseerivad v/õ tüüpi emulsioone. Oleofiilsete tahkete emulgaatorite hulka kuuluvad tahm, mõnede metallide sulfiidid (PbS, HgS), jodiidid (PbI_2, HgI_2) jt.

Stabilisaatori (näiteks seebi) suure liia korral võib σ_{12} väärtus muutuda väga väikeseks. Kui $\sigma_{12} \approx 0{,}1$ erg/cm^2, siis omandab emulsioon liiofiilse dispersse süsteemi iseloomu ja moodustub spontaanselt: ruumiline (makro-) faas dispergeerub juba soojusliikumise mõjul gloobuliteks, mille raadius on umbes 100 Å. Sellise spontaanse dispergeerumise korral kompenseerib pinnaenergia summaarset juurdekasvu entroopia väärtuse suurenemine seoses dispergeeruva aine ühtlasema jaotumisega kogu süsteemi ruumalas. Niisuguse nähtusega on tegemist emulsioonide korral, mida kasutatakse määrivate ja jahutavate vedelikena metallide töötlemisel (lõikamisel, puurimisel).

Emulsioone, mille dispersse faasi kõigi tilgakeste summaarne ruumala moodustab kuni 1% kogu süsteemi ruumalast, loetakse lahjadeks.

Pihustunud vedeliku tilgakestel on siin sfääriline kuju, millele vastab osakese minimaalne pindala antud ruumala juures ja järelikult ka minimaalne pinnaenergia. Selliseid osakesi nimetatakse emulsiooni gloobuliteks.

Sfäärilise kujuga kehade tihedaima pakindumuse korral on ruumi täitumuse aste 74%. Kasutades aga valkaine tüüpi emulgaatoreid, mis on suutelised dispersse faasi osakeste ümber moodustama mehhaaniliselt tugevaid struktureerunud kaitsekilesid, võime saada ka suurema kontsentratsiooniga emulsioone. Niisugusel juhul võib dispersse faasi kaal moodustada 90...95% ja isegi rohkem kogu emulsiooni kaalust. Näitena võib siin nimetada margariini (vee emulsiooni õlis), samuti mitmesuguseid pastasid ja kreeme, majoneesi jne.

Emulsioone, milles dispersse faasi kontsentratsioon ületab 74%, nimetatakse želatiinitaolisteks. Need emulsioonid (nagu geelid ja tardedki) on kvaasitahked kehad, mis säilitavad oma kuju ega valgu laiali.

Kontsentreeritud emulsioonides on dispersse faasi tilgakesed tugevasti deformeerunud. Nad kujutavad enesest hulktahukaid, mille pakindumus võib olla tihedam kerade pakindumusest. Dispersioonikeskkond moodustab sel juhul õhukese kile, mis jaotab dispersse faasi väikesteks osadeks. On selge, et selline kile peab olema küllaldase mehhaanilise tugevusega, sest vastasel korral võib toimuda koalestsents.

Lahjad emulsioonid sarnanevad mitmeti suspensioonidega. Kontsentreeritud emulsioonid on aga oma sisestruktuurilt ja paljudelt omadustelt väga lähedased vahtudele (§ 7).

§ 6. EMULSIOONI FAASIDE PÖÖRDUVUS. Eespool mainisime kahte emulsioonitüüpi: õ/v ja v/õ (vt. joon. 133). Need tüübid võivad teatavates tingimustes teineteiseks üle minna. See oleneb emulgaatorite valikust. Keskmise molekulmassiga rasvhapete leelismetallisoolad näiteks tekitavad alati õ/v tüüpi emulsioone. Samade rasvhapete kahevalentsete metallide (näiteks magneesiumi) soolad aga stabiliseerivad v/õ tüüpi emulsioone.

Võtame seebi abil stabiliseeritud õ/v tüüpi emulsiooni (emulgaator sisaldab ühevalentse metalli katioone). Lisades sellele emulsioonile kahevalentse metalli katioone ja suurendades järk-järgult viimaste kontsentratsiooni, saame õ/v tüüpi emulsiooni muuta v/õ tüüpi emulsiooniks. Siin toimub emulsiooni faaside pöördumine: võetud emulsiooni dispersne faas muutub moodustuvas emulsioonis dispersioonikeskkonnaks, võetud emulsiooni dispersioonikeskkonnast aga saab uues emulsioonis dispersne faas.

Emulsiooni faaside pöördumist on võimalik esile kutsuda ka stabiliseerivate kilede mehhaanilise purustamise teel. See toimub näiteks koore kloppimisel võiks (koor on õ/v tüüpi, või aga v/õ tüüpi emulsioon).

§ 7. VAHUD. Vahud on disperssed süsteemid, milles dispersse faasi moodustab gaas, dispersioonikeskkonna aga vedelik. Kui dispersse faasi (gaasi) kontsentratsioon on väike, siis on gaasimullikestel sfääriline kuju ja nad pole omavahel seotud. Sellist süsteemi võib pigemini lugeda gaasi emulsiooniks vedelikus kui vahuks. Tõelised vahud on sellised süsteemid, milles gaasiline faas moodustab süsteemi ruumalast peamise osa (mõnel juhul 99% ja üle selle). Kontsentreeritud vahus pole gaasimullikesed enam sfäärilise kujuga — vahul on siin kärjetaoline struktuur (joon. 134). Vahud on põhimõtteliselt liüofoobsed süsteemid, milles $\sigma_{12} \gg \sigma_m$.

Vahud on madaldisperssed süsteemid: suhteliselt suuri gaasimulle ümbritsevad nendes õhukesed vedelikukihid, mis kiledena moodustavad pideva faasi (dispersioonikeskkonna). Seetõttu võime vahtu käsitleda kui gaasi jämedispersset kontsentreeritud emulsiooni vedelikus. Heterogeensus ja agregatiivne ebapüsivus lähendavad vahtusid kolloidsüsteemidele.

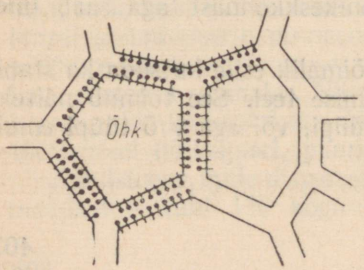
Igal vedelikul on olemas teatav vahustumisvõime. Tekkiva vahu püsivus võib aga olla väga erinev, ulatudes sekundi murdosast paljude ööpäevadeni. Kõige ebapüsivamaid vahtusid moodustavad väikese viskoossusega puhtad vedelikud. Nende vahtude püsivus on lähedane nullile. Selles suhtes puudub oluline erinevus suure ja väikese pindpinevusega vedelike (vee ja benseeni) vahel. Püsiva vahu saamiseks tuleb süsteemile «vedelik — gaas» lisada kolmandat komponenti. Vedelikus leiduvaid või sellele lisatavaid aineid, mis suurendavad vedelikust saadava vahu püsivust, nimetatakse vahu stabilisaatoriteks.

Vahud on seega vähemalt kolmekomponendilised süsteemid, mis koosnevad vedelikust, gaasist ja vahu stabilisaatorist. Selles suhtes sarnanevad vahud kolloidsüsteemidega.

Kvalitatiivselt erineb vaht suspensioonidest ja emulsioonidest selle poolest, et tal on olemas mehhaanilised omadused, mis lähendavad seda süsteemi tahketele kehadele. Kui vaht on küllalt püsiv ega lagune vaatluste teostamise ajal, siis saab tema tugevust määrata elastse deformatsiooni mõõtmise teel.

Mõnedele vahuliikidele on iseloomulik võrdlemisi suur mehhaaniline tugevus. Sellistest vahtudest võib nimetada vahtkipsi, vahtbetooni jt. Leib kuulub samuti vahtude kategooriasse ja tal on olemas terve rida tahke keha mehhaanilisi omadusi.

Vahtusid on võimalik tekitada kahel põhimõtteliselt erineval viisil: kondensatsiooni- ja dispersioonimeetodil.



Joon. 134. Kontsentreeritud vahu kärjetaolise ehituse skeem. Vedelikukihtides on näidatud pindaktiivse aine difiilsete molekulide orientatsioon.

Kondensatsiooniliselt moodustub näiteks õllevaht, vahuveinide ja gaseeritud vee vaht. Nende jookide valmistamisel küllastatakse vedel faas rõhu all süsihappegaasiga. Rõhu alanemisel (näiteks õlle- või šampanjapudeli lahtikorkimisel) moodustuvad vedelikus gaasimullikesed. Esialgu on need mullikesed hajutatud kogu vedeliku ruumalas, nii et tegemist on tüüpilise emulsiooniga. Seejärel kerkivad mullikesed pinnale, kus dispersse faasi (gaasi) kontsentratsioon suureneb ja vedel faas omandab kiletaolise struktuuri. Kvantiteet läheb üle kvaliteediks: moodustub vaht.

Kondensatsiooniliselt tekib ka leiva vahustruktuur.

Vahu tekitamise dispersioonimeetod kujutab enesest õhu või mõne teise gaasi mehhaanilist pihustamist (dispergeerimist) mingis vedelikus. See võib toimuda mitmel viisil. Kui näiteks läbi vedelikukihi juhitakse õhku, siis kogunevad õhumullikesed vedeliku pinnale, moodustades vahu. Vahu tekitamiseks võib ka vedelikku loksutada suletud anumas (mis ei ole täielikult vedelikuga täidetud).

Mõnel juhul saadakse vahtu vastava materjali kloppimisel kas käsitsi või mingi mehhaanilise seadeldise abil. Nii vahustatakse näiteks munavalget.

Vahtude stabilisaatoreid nimetatakse ka *vahustiteks*. Neid jaotatakse kahte rühma: tugevateks ja nõrkadeks.

Nõrkade vahustite hulka kuuluvad ained, mis veega moodustavad molekulaardispersseid süsteeme (tõelisi lahuseid). Nendest võib nimetada alkohole, karboksüülhappeid, amiine, fenoole jt. Selliste ainete vahustamisvõime suureneb pindaktiivsuse kasvamisel, olles viimasest otseselt tingitud. Seda liiki vahustite adsorptsioonikihtidel puudub nimetamisväärne mehhaaniline tugevus. Nõrkade vahustite abil saadavate vahtude püsivus ei ületa tavaliselt mõnda minutit, sageli ulatub aga ainult mõnekümne sekundini.

Tüüpilised tugevad vahustid on valkained ja saponiinid. Seda liiki vahustite abil saadavate vahtude püsivus ei olene niivõrd vahusti pindaktiivsusest, kuivõrd moodustuva adsorptsioonikihi tugevusest. Need vahustid tekitavad isegi suhteliselt väikese pindaktiivsuse korral väga püsiva vahu. Selle põhjuseks on asjaolu, et niisugused ained on suutelised moodustama suure viskoossusega või mehhaanilise tugevusega adsorptsioonikihte. Sellepärast on parimateks vahtude stabilisaatoriteks tardumisvõimelised kõrgmolekulaarsed ained. Need ained moodustavad veega hüdrofiilseid kolloidsüsteeme. Kui stabilisaatori kontsentratsioon on väike, siis tekib vedeliku ruumalas lüosool — struktureerumata kolloidlahus. Adsorptsioonikihis aga moodustub stabilisaatori kontsentratsiooni suurenemise tõttu lüogeel. Selline kolloidiseerumine muudab adsorptsioonikihi paksuks, tugevasti hüdratiseerunud geelitaoliseks kileks (nn. kahemõõtmeliseks geeliks).

Geelitaoline adsorptsioonikiht kaitseb vahumullikesi liitumise (koalestsentsi) eest. Sama kiht moodustab elastse karkassi, mille tõttu vahul on teatavad tahkele kehale iseloomulikud füüsikalis-mehhaanilised omadused.

§ 8. VAHTUDE TÄHTSUS. Vahtudel ja vahustumisel on suur praktiline tähtsus. See tähtsus võib olla positiivne või negatiivne.

Vahustumisprotsessi oluliseks praktiliseks rakendusalaks on flotatsioon — maakide ja üldse maapõuevarade (süte, apatiitide) rikastamise meetod.

Vaatleme näitena mingi sulfiidse maagi (Cu_2S, HgS, PbS jt. või nende segu) vabastamist mineraalsest aherainest, milleks kõige sagedamini on kvartsiit (SiO_2).

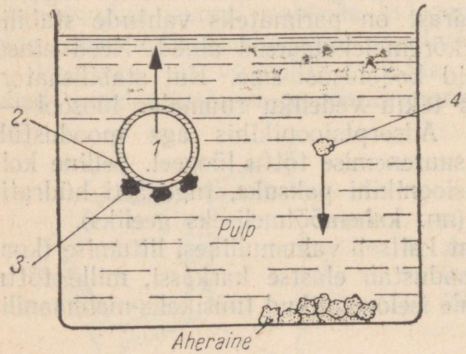
Maagiosakeste pind on hüdrofoobne — need osakesed ei märgu veega, vaid õlidega. Selliste osakeste külge kleepuvad kergesti õhumullikesed, kusjuures segu loksutamisel tekib vaht, mis tõstab maagiosakesed vedeliku pinnale (osakesed floteeruvad). Aherainеosakeste pind on hüdrofiilne. Need osakesed märguvad hästi veega ja vajuvad kiiresti põhja.

Teeme järgmise lihtsa katse. Täidame suure katseklaasi poolest saadik veega ning lisame sellele veidi õli ja mingit vahustit, näiteks seepi. Seejärel puistame katseklaasi Cu_2S ja SiO_2 pulbrilist segu, suleme katseklaasi korgiga ning loksutame selle sisu mõne korra tugevasti üles-alla. Tekib vaht, millesse kogunevad Cu_2S osakesed, SiO_2 osakesed aga setivad kiiresti põhja.

Joonisel 135 on skemaatiliselt kujutatud erineva loomusega osakeste liikumine flotatsiooni korral.

Flotatsiooni puhul on tähtis, et vaht oleks vähepüsiv ja kergesti lagunev. Vastasel korral väheneb flotatsiooni selektiivsus järsult ja protsessi on raske suunata. Seetõttu kasutatakse siin ainult nõrku vahusteid, seda enam, et vahu püsivust suurendavad õhumullikeste külge kleepuvad maagiosakesed.

Suur tähtsus on floteerimisreagentide otstarbekal valikul. Sellisteks reagentideks on teatava kindla keemilise loomusega ained, mis hüdrofobiseerivad maagiosakeste pinda. Nende ülesandeks on valikadsorptsiooni teel vähendada maagiosakeste märguvust veega. Flotatsiooni protsessis kleepuvad maagiosakesed õhumullide külge ja eralduvad sel viisil mineraalide segust. Spetsiaalsed pindaktiivsed ained võimaldavad teostada selektiivset (valik-) flotatsiooni — eraldada keerukatest segudest üksteise järel mitmesuguseid väärtuslikke mineraale. Plii- ja tsingi-



Joon. 135. Flotatsiooniprotsessi skeem:

1 — õhumullike; *2* — õli; *3* — väärtusliku mineraali osake; *4* — aheraine osake.

maakide segu rikastamise korral näiteks valitakse floteerimisreagendid sellise arvestusega, et algul eralduks enam-vähem puhtal kujul pliimineraal (näiteks galeniit PbS), seejärel aga tsingimineraal (näiteks sfaleriit ZnS).

Flotatsiooni meetod leiab praktikas üha laialdasemat rakendamist. Lisaks maapõuevarade rikastamisele kasutatakse flotatsiooni tänapäeval soolade, mitmesuguste orgaaniliste ühendite ja teiste ainete puhastamiseks. Flotatsiooni nähtusel põhineb seepide pesemistoime (vt. § 9).

Vahud etendavad tähtsat osa toiduainete tööstuses. Eespool märkisime juba, et leib kuulub vahtude kategooriasse. Siia kuuluvad ka kõikvõimalikud kondiitritooted: tordid, sufleed, pastilaa, sefiir jt.

Tahketest vahtudest võib nimetada paljusid ehitus- ja soojusisolatsioonimaterjale (mitmesuguseid vahtplaste, vahtbetoone jt.). Vahtmaterjalid on head heliisolaatorid. Neid kasutatakse laialdaselt tööstus- ja tsiviilehituses. Püsivate vahtude tekkimisel põhineb tulekustutite töö.

Vahutamisvõime on šampanja, õlle ja teiste nn. kihisevate jookide kvaliteedi näitajaks.

Real juhtudel aga on vahu tekkimine ebasoovitav nähtus. Näiteks pärmi, suhkru, antibiootikumide, seebi, kautšuki ja teiste ainete tootmisel raskendab vahutamine tehnoloogilise protsessi teostamist. Negatiivset mõju avaldab ka sisepõlemismootorite töötamisel määrdeõlidest moodustuv vaht.

Kõigil mainitud juhtudel tuleb leida ratsionaalseid meetodeid vahtude vastu võitlemiseks. Üheks selliseks meetodiks on vahusti asendamine mingi madalmolekulaarse pindaktiivse ainega, mis pole suuteline kiledes kolloidiseeruma. Selliste efektiivsete vahuvastaste manuste hulka kuulub näiteks 3-metüül-1-butanool (isoamüülalkohol). Suure pindaktiivsuse tõttu tõrjub see aine välja vahu stabilisaatori, ise aga mehhaaniliselt püsivaid kihte ei moodusta. Viimasel ajal on vahuvastaste manustena hakatud kasutama kõrgmolekulaarseid räniorgaanilisi ühendeid (silikoone). Paljudel juhtudel on vahtusid võimalik lõhkuda mehhaanilisel viisil, õhu juhtimisega vahutava lahuse pinna kohale jne.

§ 9. SEEBI PESEMISTOIME. Seebi pesemistoimel on suur praktiline tähtsus. See toime on väga tihedas seoses peptisatsiooni ja vahu tekke (flotatsiooni) protsessidega.

Seep kujutab endast teatavasti vähemalt 11 süsiniku aatomist koosnevaid süsivesiniku radikaale sisaldavate rasvhapete naatriumisoolade (või kaaliumisoolade) sulatist. Vesilahuses toimub nende soolade hüdrolüüs, mis näiteks naatriumoktadekanaadi (naatriumstearaadi) puhul kulgeb vastavalt võrrandile

$$C_{17}H_{35}COONa + HOH \rightleftarrows C_{17}H_{35}COOH + NaOH.$$

Et seejuures nõrga happe ($C_{17}H_{35}COOH$) kõrval tekib tugev alus (NaOH), siis on seepide vesilahustel aluseline reaktsioon.

Varem oletati, et seebi pesemistoimet põhjustab just seebilahuse aluseline reaktsioon. Ometi on teada, et puhas leelis, millel on väiksem pesemisvõime kui seebil, ei ole suuteline saastunud pinnalt kõrvaldama kogu mustust, näiteks tahma. Tänapäeval on tõestatud, et seebi pesemistoime on väga keerukas nähtus, milles peamist osa etendavad dispersete mustuseosakeste peptiseerumine ja stabiliseerumine suspensioonide ja emulsioonidena.

Seebi koostisse kuuluvad soolad kujutavad endast elektrolüüte, mille suured anioonid adsorbeeruvad hästi mustuse-, näiteks tahmaosakestel. Viimased omandavad seetõttu ühemärgilise elektrilaengu ja peptiseeruvad. Mehhaanilised mõjustused, näiteks pesu hõõrumine pesemisel, soodustavad nimetatud protsessi toimumist. Seep kuulub pindaktiivsete ainete hulka. Seetõttu adsorbeeruvad seebi anioonidest ümbritsetud mustuseosakesed kergesti vedeliku ja gaasi piirpinnal ning lähevad üle nendesse vedelikukiledesse, mis ümbritsevad õhumulle seebivahus. See loobki tingimused mustuse kõrvaldamiseks saastunud pinnalt vee ja seebivahu abil. Seepide vahutamisvõimel on järelikult samuti tähtis osa pesemistoimes.

Seebilahuse aluseline reaktsioon etendab olulist osa sel juhul, kui saastunud esemelt on vaja kõrvaldada rasvaosakesi (rasvade seebistamine). Sooda või potase (lehelise) lisamine pehmendab vett ja avaldab seebistamisprotsessi kulgemisele soodsat mõju.

Üheks rahvamajanduslikult tähtsaks probleemiks on tehniliseks otstarbeks kasutatavate toidurasvade asendamine sünteetilise tooraainega. Seoses sellega osutatakse tänapäeval suurt tähelepanu sünteetiliste pesemisvahendite saamisele alkaanide (parafiinide) oksüdatsiooni produktidest, samuti nafta ümbertöötamise jääkidest. Niisuguseid pesemisvahendeid nimetatakse ka detergentideks (ladina k. *detergere* — pesema, puhastama). P. A. Rebinderi järgi iseloomustab neid aineid suur pindaktiivsus — võime vähendada vee pindpinevust väga väikeste väärtusteni. Ühtlasi moodustavad seebitaolised ained teatavates tingimustes mitsellaarseid struktuure. See toimub nii vesilahustes kui ka faaside eralduspindadel (adsorptsioonikihtides) mitmesuguste kehade ümber.

Rasvaseebid (leelismetallide oleaadid, stearaadid) on anioonaktiivsed ained. Sünteetiliselt on võimalik saada mitte ainult anioon-, vaid ka katioonaktiivseid pesemisvahendeid, samuti molekulaarseid (mitteionogeenseid) pindaktiivseid aineid, mis veega moodustavad molekulaardispersseid süsteeme (nende ainete molekulid ei lagune ioonideks).

Rasvaseepide pesemisvõime avaldub aluselises keskkonnas. Karedas vees sisalduvad kaltsiumi ja magneesiumi soolad vähendavad seda võimet. Katioonaktiivsed ja molekulaarsed detergendid on ühesuguse eduga kasutatavad nii aluselises, happelises kui ka neutraalses keskkonnas. Neil on suur pesemisvõime, mis ei olene vee karedusest.

Sünteetiliste pesemisvahendite (detergentide) valmistamine nafta süsivesinikest säästab rahvamajandusele tuhandeid tonne väärtuslikke toidurasvu.

§ 10. AERODISPERSSED SÜSTEEMID (AEROSOOLID). Dispersseid süsteeme, milles tahke või vedel faas on pihustunud gaasis (tavaliselt õhus), nimetatakse aerosoolideks (kreeka k. *aer* — õhk). Aerosoolidest võib nimetada pilvi, udu, tubakasuitsu, tolmu jne.

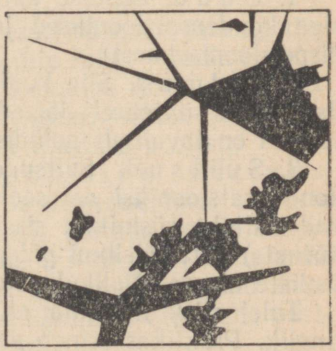
Dispersioonikeskkonna, s. o. gaasi loomus ei avalda aerosoolide põhiomadustele olulist mõju. Selles suhtes erinevad aerosoolid lüodisperssetest süsteemidest.

Aerosoolid võivad sisaldada osakesi, mille raadius on 10^{-1}...10^{-7} cm. Osakesed raadiusega 10^{-7} cm koosnevad ainult väikesest hulgast molekulidest. Tubakasuitsu osakeste raadius on umbes 10^{-4}...10^{-5} cm. Udupiisakesed (näiteks H_2SO_4 korral) on 5...6 korda suuremad. Enamikul kihtpilvi moodustavatel veepiisakestel on raadius 10^{-3} cm suurusjärgus.

Dispersse faasi osakeste suuruse kõrval avaldab aerosoolide omadustele olulist mõju osakeste kuju. Kui dispersne faas on vedelik, siis on selle piisakesed sfäärilised. Nad moodustavad gloobuleid nagu emulsioonide dispersse faasi osakesedki. Elektronmikroskoobi abil on kindlaks tehtud, et aerosoolide tahkete osakeste kuju võib olla mitmesugune ja sageli väga keerukas. Tahked osakesed on tugevasti anisodiameetrilised ja kujutavad endast tavaliselt plaadi-, tähe- või nõelataolisi kristallikesi (näiteks ZnO osakesed joonisel 136). Mõnes aerosoolis on dispersse faasi osakestel submikroskoopiliste osakeste koagulatsiooniagregaatide loomus.

Aerosoolid on tunduvalt ebapüsivamad kui teised disperssete süsteemide klassid (selle põhjust käsitleme paragrahvis 11). Seepärast suudavad nad pikemat aega eksisteerida ainult suhteliselt väikese kontsentratsiooni korral. Uurimised näitavad, et kui aerosool sisaldab tekkimise momendil näiteks 10^{10}...10^{12} osakest 1 cm^3 kohta, siis juba 30 sekundi pärast on tema kontsentratsioon vähenenud umbes 10^8 osakeseni 1 cm^3 kohta. Aerosoolid, mille kontsentratsioon on kuni 10^7 (tavaliselt 10^4...10^6) osakest 1 cm^3 kohta, on suutelised eksisteerima mõne ööpäeva. Võrdluseks märgime, et püsivat kulla hüdrosooli iseloomustav kontsentratsioon on umbes 10^{15} osakest 1 cm^3 kohta.

Aerosoolid võivad tekkida kahel põhimõtteliselt erineval viisil:



Joon. 136. ZnO aerosooli mikrokristallid (tugevasti suurendatult).

a) tahke aine dispergeerumise või vedeliku pihustumise teel; b) väga väikeste mõõtmetega osakeste (näiteks molekulide, aatomite või ioonide) kondenseerumise teel.

Aerosoolide moodustumine dispergeerumise teel esineb näiteks pinnase murenemisel ja tolmustumisel looduslikes tingimustes (erosioon), mitmesuguste materjalide peenestamisel (jahvatamisel) ja pulbriks hõõrumisel, nafta, metallide, värvide ja teiste ainete pihustamisel spetsiaalse konstruktsiooniga pihustites ja pulverisaatorites jne. Näiteid dispergeerumise teel moodustuvate aerosoolide kohta: mitmesugused õhus leiduvad tolmud — jahutolm, suhkrutolm, söetolm (kaevandustes), tsemenditolm (tsemenditehastes), veepiisakesed õhus koskede läheduses jne.

Aerosoolide nagu teistegi disperssete süsteemide moodustumine kondensatsiooni teel põhineb uue faasi tekkimise protsessil. Aerosoolid moodustuvad sel juhul, kui antud aine üleküllastunud aur kondenseerub vedelaks või tahkeks dispersseks faasiks. Näitena võib nimetada pilvede ja udu tekkimist atmosfääris, HCl või H_2SO_4 udu moodustumist jne. Kondensatsioonilised aerosoolid tekivad sageli ka gaasiliste või aurutaoliste ainete omavahelisel reageerimisel. Näiteks ammoniaagi ja vesinikkloriidi vahelise keemilise reaktsiooni tulemusel moodustub ammooniumkloriidi aerosool ($NH_3+HCl=NH_4Cl$). Kondensatsioonilised aerosoolid tekivad ka mõnede ainete põlemisel, näiteks $2Mg+O_2=2MgO$; $4P+5O_2=2P_2O_5$ jne.

Märgime, et dispersse faasi moodustumist aurust kergendab kondensatsioonitsentrite olemasolu. Nendeks tsentriteks võivad olla ioonid, samuti mikroskoopilised tahked või vedelad osakesed. Udu moodustumisel atmosfääris näiteks on kondensatsioonitsentriteks tavaliselt tolmukübemed. Õhus, mis ei sisalda tolmuosakesi ega ioone, on üleküllastunud veeauru kondenseerumine raskendatud.

Üldiselt tuleb silmas pidada, et dispergeerimismeetodite abil saadakse jämedisperssemaid ja dispersiooniastmelt ebaühtlasemaid aerosoole kui kondenseerimismeetodite abil.

N. A. Fuksi ettepanekul (1955) klassifitseeritakse aerosoole järgmiselt.

1. U d u d. Sellesse kategooriasse kuuluvad vedela dispersse faasiga kondensatsioonilised ja dispersioonilised aerosoolid (sõltumatult dispersiooniastmest).

2. T o l m u d. Siia kuuluvad tahke dispersse faasiga dispersioonilised (s. o. suhteliselt jämedisperssemad) aerosoolid; mitmesugust liiki tolmud on tavaliselt polüdisperssed süsteemid.

3. S u i t s u d. Suitsudeks nimetatakse tahke dispersse faasiga kondensatsioonilisi aerosoole. Sellised aerodisperssed süsteemid tekivad näiteks süsinikku sisaldavate orgaaniliste ainete (mitmesuguste kütuste) mittetäielikul põlemisel, samuti magneesiumi, fosfori ja teiste taoliste ainete täielikul põlemisel.

Tuleb siiski märkida, et selline klassifikatsioon on teataval määral tinglik. Praktikas esineb aerosoole, mis ei sobi ühtegi toodud klassi-

Mitmesugused tööstuslikud suitsud näiteks sisaldavad kondensatsioonilise päritoluga osakeste (tahma) kõrval ka dispergeerumise teel tekkinud (tuhast pärinevaid) osakesi.

Suurest hulgast mitmesugustest aerosoolidest võib eraldada veel järgmised kategooriad.

1. Bioaerosoolid. Dispersseks faasiks on siin mikroorganismid (bakterid) ja nende spoorid, viirused, õietolm ja taimede spoorid. Prügikastide läheduses näiteks võib 1 cm^3 õhku sisaldada sadu tuhandeid baktereid. Minimaalne (nullile lähedane) on mikroorganismide sisaldus mere- ja kõrgmäestikuõhus. Märgime ka, et gripihaige inimene paiskab aevastamisel iga kord õhku kuni 100 000 bakterit, gripiviirust jms.

Bioaerosoolid kutsuvad esile mitmesuguseid käärimis- ja mädanemisprotsesse ning võtavad osa taimede tolmlemisest. Haigusi tekitavate mikroorganismide ja viiruste sisaldumine bioaerosoolides põhjustab taimede, loomade ja inimeste haigestumist (patogeensed aerosoolid). Niisuguste aerosoolide ohtlikkust suurendab see, et õhuvoolud (tuul, konvektsioonivoolud) võivad neid kanda väga kaugele.

2. Radioaerosoolid. Siia kuuluvad tuumaplahvatustel tekkivad aerodisperssed süsteemid. Et niisuguse süsteemi dispersse faasi osakestel on suur radioaktiivsus, siis on radioaerosoolid inimestele väga ohtlikud.

Lõpuks märgime, et õhk, mida me iga päev sisse hingame, kujutab endast paljudel juhtudel äärmiselt keeruka koostisega aerosooli. Tööstusettevõtete läheduses näiteks võib ta sisaldada tahma- ja tuhaosakesi, kütuste kuivdestillatsiooni produkte, mineraalset tolmu (näiteks tsemenditolmu), orgaanilist tolmu (näiteks jahutolmu), mitmesuguseid mikroorganisme, spoore jne. Et ööpäeva jooksul hingab inimene sisse umbes 12 000 liitrit õhku, siis on arusaadav, missugune tohutu sanitaar-hügieeniline tähtsus on õhu aerosoolsel koostisel. Nõukogude Liidus peetakse õhu puhtuse eest visa võitlust, eriti tööstuskeskustes ja suurtes asulates.

Mere läheduses sisaldab õhk NaCl kristallikesi, sageli ka joodi soolasid. Viimased võivad avaldada tervistavat toimet.

§ 11. AEROSOOLIDE PÜSIVUS. Aerosoolide nagu teistegi dispersete süsteemide puhul võime rääkida kahte liiki — sedimentatsioonilisest ja agregatiivsest — püsivusest. Seejuures tuleb aga arvestada, et aerosoolide dispersioonikeskkond (gaas) erineb lüosoolide vedelast faasist väga väikese viskoossuse ja tiheduse poolest.

Aerosoolide sedimentatsiooniline püsivus. Peamist mõju avaldab selle püsivuse astmele dispersse faasi osakeste suurus. Osakeste suuruse järgi võib aerosoole jaotada kolme rühma (r — osakese raadius): ebapüsivad aerosoolid ($r > 10$ μm) — dispersse faasi osakesed setivad märgatava kiirusega; suhteliselt püsivad aerosoolid ($r = 0{,}1 \ldots 10$ μm) — osakesed setivad äärmiselt aeglaselt; püsivad aerosoolid ($r < 0{,}1$ μm) — osakesed ei seti.

Aerosoole, mille dispersse faasi osakeste raadius on üle 0,1 μm ($r > 10^{-5}$ cm), võib nimetada jämedispersseteks (mikroheterogeenseteks). Siia kuuluvad sedimentatsiooniliselt ebapüsivad suitsud, udud ja tolmud. Neid võib iseloomustada kui aerosuspensioone või vastavalt aeroemulsioone.

Aerosoolid, mille dispersne faas koosneb osakestest raadiusega alla 0,1 μm ($r < 10^{-5}$ cm), on ultramikroheterogeensed. Sellised osakesed ei seti raskusjõu mõjul, võtavad intensiivselt osa Browni liikumisest ja difundeeruvad suure kiirusega (Browni liikumise intensiivsus ja difusiooni suur kiirus on tingitud gaasilise dispersioonikeskkonna väikesest viskoossusest).

Märgime, et paljud tubakasuitsu osakesed on kolloidsete mõõtmetega. Selliste osakeste intensiivset Browni liikumist on hõlpus jälgida ultramikroskoobi abil. Õhus leidub palju väga väikeste mõõtmetega ($r = 0{,}005 \ldots 0{,}035$ μm) osakesi.

Aerosoolide agregatiivne püsivus. Aerokolloidsüsteemide agregatiivne püsivus on väga väike. Märgime selle põhjustest tähtsamaid.

a) Aerodisperssetes süsteemides on σ_{12} väärtused suured. See on tingitud järsust erinevusest dispersse faasi ja gaasi (auru) vahel. Seetõttu võib aerosoole käsitleda kui põhimõtteliselt lüofoobseid süsteeme.[1] Asjaolu, et σ_{12} väärtused on σ_m väärtustest tunduvalt suuremad, põhjustab juba iseenesest aerosoolide dispersse faasi osakeste kalduvust spontaanseks suurenemiseks koagulatsioonilise agregatsiooni teel. Lisaks sellele väheneb σ_{12} väärtus lüosoolide puhul tugevasti kolloidosakeste ja dispersioonikeskkonna vahelise adsorptsioonitoime tulemusel, kusjuures moodustub mitselli lüosfäär. Aerosoolide puhul sellist nähtust ei esine.

b) Aerosoolide teatav stabiliseerumine on võimalik sel juhul, kui osakesed adsorbeerivad ümbritsevast gaasilisest keskkonnast ühemärgiliste elektrilaengutega ioone. Selle teguri mõju on seda märgatavam, mida väiksem on dispersse faasi osakeste raadius. Ioone tekitavad atmosfääris ultravioletsed ja kosmilised kiired.

Tuleb aga arvestada, et ioonide kontsentratsioon gaasis on äärmiselt väike võrreldes ioonide kontsentratsiooniga isegi väga lahjades elektrolüütide vesilahustes. Seetõttu esineb dispersse faasi osakeste ja gaasi ioonide kohtumisi väga harva ning need on fluktuatsioonilist laadi. Kui aerosooli osake omandabki elektrilaengu, siis on see väga väike (1. . .2e osakese kohta, kus e tähistab elementaarset elektrilaengut). Lüosooli graanuli elektrilaeng ulatub samal ajal mitmesaja e-ni, kusjuures vastasioonidest moodustub difuusne kiht. Aerodisperssetes süsteemides sellist nähtust ei esine.

Lüosoolides kujuneb difuusse kihi ja solvaatkatte (hüdraatkatte) arvel tasakaal kolloidosakeste ja dispersioonikeskkonna vahel. Nagu näeme, puudub aerosoolides selline tasakaal täielikult.

[1] Erandi moodustavad ainult udud süsteemis «vedelik — aur» kriitiliste temperatuuride tingimustes.

c) Lüosoolides takistab keskkonna suur viskoossus tunduvalt mitsellide Browni liikumist. Aerosoolides on gaasilise keskkonna viskoossus väga väike ja osakeste Browni liikumine seetõttu intensiivne; difusioon toimub kiiresti. Selle tulemusel põrkavad dispersse faasi osakesed aerosoolides suhteliselt sagedasti üksteisega kokku. Et need osakesed pole kaitstud solvaatkatte ega difuusse kihiga, siis liituvad nad van der Waalsi jõudude mõjul kergesti suuremateks agregaatideks, mis setivad.

Eespool toodud teguritest ongi tingitud koagulatsiooniprotsesside eriti intensiivne kulgemine aerokolloidsetes süsteemides.

Veidi teistsugune olukord esineb aerosoolides, mille dispersseks faasiks on selline polaarne vedelik nagu vesi. Potentsiaal dispersse faasi osakese pinnal ei võrdu sel juhul enam nulliga. A. N. Frumkini järgi põhjustavad vee molekulide polaarsus ja orientatsioon pinnakihis[1] kõigil veepiisakestel umbes 0,25 V suuruse potentsiaali ja positiivse (s. o. ühemärgilise) elektrilaengu. Kui veepiisakese raadius on näiteks 10^{-3} cm (see vastab H_2O gloobulite mõõtmetele mõningat liiki pilvedes), siis on tema laeng arvutuslikel andmetel umbes $2000e$, samal ajal kui ioonide adsorptsioonist tingitud laeng moodustab ainult $10e$. Selline suhteliselt suur laeng kaitseb veegloobuleid Browni liikumisel koalestsentsi eest. Seetõttu on reaalselt võimalik vedela (veepiisakestest koosneva) dispersse faasiga kontsentreeritud aerodispersssete süsteemide eksisteerimine pikema ajavahemiku vältel. Selliste süsteemide hulka kuuluvad näiteks atmosfääri udu ja pilved.

Polüdisperssete aerosoolide agregatiivne ebapüsivus võib olla tingitud ka järgmisest asjaolust. On teada, et aerosooli osakeste aururõhk suureneb osakeste raadiuse vähenemisel. Selle tulemusel toimub mitmesuguste mõõtmetega osakeste olemasolu korral suuremate osakeste kasvamine väiksemate osakeste aurustumise arvel (isotermiline destillatsioon).

§ 12. AEROSOOLIDE TÄHTSUS. Paljudel aerodisperssetel süsteemidel on suur praktiline tähtsus. Pilved näiteks etendavad olulist osa kliima ja ilmastiku kujundamisel. Seemnete, õietolmu, bakterite ja hallituse spooride laialikandumine tuule mõjul on tähtis bioloogiline tegur. Põllumajanduses kasutatakse aerosoole taimekahjurite tõrjeks. Dispersse faasi moodustavad siin mitmesugused mürkkemikaalid, mis mõnel juhul on lahustatud mineraalõlides. Pihustatakse ka mõningaid väetisi. Aedu kaitstakse öökülmade eest suitsukatete abil. Toiduainete tööstuses on osutunud perspektiivseks toiduainete, näiteks piima kuivatamine pihustatult. Aerosoolide näol kantakse korrosiooni vastu kaitstavate detailide pinnale värve või teisi metalle (sel viisil toimub näiteks alumiiniumiga katmine — aliteerimine). Meditsiinis kasutatakse ravitoimelisi aerosoole, mis võimaldavad hingamisorganite kaudu

[1] Vedelikes, eriti sellistes polaarsetes vedelikes nagu vesi, moodustub faasidevahelise piirpinna lähedal alati statistiliselt korrapärane molekulide kiht (elektrolüütide lahustes ka ioonide kiht).

sisestada inimorganismi mitmesuguseid ravimeid ja antibiootilisi preparaate (inhalatsioon). Aerosoolid toovad kasu ka majapidamises. Nende abil on võimalik hävitada eluruumides kärbseid, sääski, lutikaid ja teisi parasiite. Laialdaselt kasutatakse aerosoole parfümeeria ja kosmeetika tööstuses.

Real juhtudel on aerosoolide moodustumine ebasoovitav, isegi kahjulik ja ohtlik nähtus. Jahutolm näiteks võib veskites ja leivatehastes põhjustada plahvatusi ja tulekahjusid. Kaevandustes esineva söetolmu plahvatusohtlikkus sunnib kasutusele võtma erilisi ettevaatusabinõusid. Tolmu näol läheb sageli kaduma sadu tonne väärtuslikke produkte (näiteks tsementi tsemenditehastes).

Tolmuse õhu sissehingamine võib põhjustada raskeid haigusi. Peened SiO_2 kübemekesed näiteks kutsuvad pikaajalisel sissehingamisel esile peaaegu parandamatu haiguse — silikoosi.[1] Väga ohtlik on teravaotsaliste osakeste, näiteks ZnO kristallikeste sattumine hingamisteedesse (vt. joon. 136).

Võitluseks majanduslikult või sanitaar-hügieeniliselt kahjulike aerosoolidega kasutatakse tsentrifugaal-tolmukõrvaldeid (osakeste puhul, mille $r \geqslant 3$ μm) ja mitmesuguseid elektrifiltreid, milles tolmuosakeste sadestumine toimub kõrgepingelises (kuni 50 000 V) elektriväljas. Mõningaid aerosoole lõhutakse ka ultraheli abil.

[1] Silikoosi haigestumist on võimalik efektiivselt vähendada, kui kivimeid puurida pindaktiivsete ainete vesilahuste manulusel.

LISA

Tabel I

MÕNEDE SUURUSTE ARVULISED VÄÄRTUSED

Avogadro konstant (Avogadro arv):

$$N_A = 6{,}02290 \cdot 10^{23} \approx 6 \cdot 10^{23}$$

Avogadro konstant tähistab

a) süsinikuühikute arvu grammis;
b) aatomite arvu grammaatomis;
c) molekulide arvu moolis;
d) ioonide arvu grammioonis;
e) ekvivalentide arvu grammekvivalendis;
f) elementaarlaengute arvu Faraday' arvuga võrduvas elektrihulgas.

1 mooli ideaalse gaasi ruumala temperatuuril 0 °C ja rõhul 760 mm Hg:

$$V_0 = 22{,}414 \text{ l/mool}$$

Molekulide arv 1 cm³ ideaalses gaasis temperatuuril 0 °C ja rõhul 760 mm Hg (Loschmidti arv):

$$n_L = 2{,}687 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Universaalne gaasikonstant:

$$R = 8{,}315 \frac{\text{J}}{\text{deg} \cdot \text{mool}} = 0{,}08206 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{deg} \cdot \text{mool}} = 62{,}36 \frac{\text{l} \cdot \text{mm Hg}}{\text{deg} \cdot \text{mool}} = 1{,}987 \frac{\text{cal}}{\text{deg} \cdot \text{mool}}$$

Plancki konstant: $h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg·s

Boltzmanni konstant: $k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{deg} \cdot \text{molekul}}$

Paigalseisva elektroni (positroni) mass: $m_e = 9{,}1085 \cdot 10^{-28}$ g = 5,5 · 10^{-4} C-ühikut = 0,51 MeV*

Elektroni laeng: $e^- = 4{,}8029 \cdot 10^{-10}$ lü = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C

Positroni laeng: $e^+ = 4{,}8029 \cdot 10^{-10}$ lü = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C

Prootoni mass: $m_p = 1836{,}1 m_e = 1{,}6725 \cdot 10^{-24}$ g

Neutroni mass: $m_n = 1838{,}6 m_e = 1{,}6749 \cdot 10^{-24}$ g

Aatommassi süsinikuühik (C-ühik): 1 C-ühik = $1{,}660328 \cdot 10^{-24}$ g $\approx 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g (931,4 MeV)

Faraday' arv: $F = 6 \cdot 10^{23} e^- = 96493$ C ≈ 96500 C = 26,8 A·h**

1 grammekvivalendi ioonide laeng: $E_{ekv} = \pm 96500$ C/g-ekv = ± 1 F/g-ekv

* Arvutatud valemi $E = mc^2$ järgi.

** A·h (ampertund) = 3600 C.

Tabel II

EESLIITED KORDSETE JA MURRULISTE ÜHIKUTE MOODUSTAMISEKS

Kordsus	Eesliide	Eesliite tähis	Murrulisus	Eesliide	Eesliite tähis
10^{12}	tera-	T	10^{-1}	detsi-	d
10^{9}	giga-	G	10^{-2}	senti-	c
10^{6}	mega-	M	10^{-3}	milli-	m
10^{3}	kilo-	k	10^{-6}	mikro-	μ
10^{2}	hekto-	h	10^{-9}	nano-	n
10	deka-	da	10^{-12}	piko-	p

N ä i t e i d. 1 pikomeeter (1 pm)$=10^{-12}$ m; 1 mikrogramm (1 μg)$=10^{-6}$ g; 1 mikrosekund (1 μs)$=10^{-6}$ s.

Tabel III

PIKKUSÜHIKUTE VAHEKORD*

Ongström (Å)	Piko-meeter (pm)	Nano-meeter (nm)	Mikro-meeter (μm)	Milli-meeter (mm)	Senti-meeter (cm)	Meeter (m)
10^{-2}	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-12}
10^{-1}	10	10^{-2}	10^{-5}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-11}
1	10^{2}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-10}
10	10^{3}	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-9}
10^{2}	10^{4}	10	10^{-2}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}
10^{3}	10^{5}	10^{2}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-7}
10^{4}	10^{6}	10^{3}	1	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}
10^{5}	10^{7}	10^{4}	10	10^{-2}	10^{-3}	10^{-5}
10^{6}	10^{8}	10^{5}	10^{2}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-4}
10^{7}	10^{9}	10^{6}	10^{3}	1	10^{-1}	10^{-3}
10^{8}	10^{10}	10^{7}	10^{4}	10	1	10^{-2}
10^{9}	10^{11}	10^{8}	10^{5}	10^{2}	10	10^{-1}
10^{10}	10^{12}	10^{9}	10^{6}	10^{3}	10^{2}	1

* Sulgudes on toodud ühikute tähised.

Tabel IV

SOOJUSHULKADE ÜMBERARVUTAMINE TERMOKEEMILISTEST KALORITEST DŽAULIDEKS

(1 cal=4,1840 J; 1 kcal=4,1840 kJ)

cal või kcal (termokeemiline)	cal või kcal (termokeemiline)										cal või kcal (termokeemiline)
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	J või kJ										
0	0	4,184	8,368	12,552	16,736	20,920	25,104	29,288	33,472	37,656	0
10	41,84	46,024	50,208	54,392	58,576	62,760	66,944	71,128	75,312	79,496	10
20	83,68	87,864	92,048	96,232	100,42	104,60	108,78	112,97	117,15	121,34	20
30	125,52	129,70	133,89	138,07	142,26	146,44	150,62	154,81	158,99	163,18	30
40	167,36	171,54	175,73	179,91	184,10	188,28	192,46	196,65	200,83	205,02	40
50	209,20	213,38	217,57	221,75	225,94	230,12	234,30	238,49	242,67	246,86	50
60	251,04	255,22	259,41	263,59	267,78	271,96	276,14	280,33	284,51	288,70	60
70	292,88	297,06	301,25	305,43	309,62	313,80	317,98	322,17	326,35	330,54	70
80	334,72	338,90	343,09	347,27	351,49	355,64	359,82	364,01	368,19	372,38	80
90	376,56	380,74	384,93	389,11	393,30	397,48	401,66	405,85	410,03	414,22	90

A r v u t u s n ä i d e. Keemilise reaktsiooni soojusefekt on 153,33 kcal/mool. Väljendada see soojusefekt ühikutes kJ/mool.

L a h e n d u s. Kasutades tabeli andmeid, kirjutame 150 kcal =627,60 kJ
3 kcal = 12,552 kJ
0,33 kcal= 1,3807 kJ
153,33 kcal=641,5327 kJ

Tulemuse ümardame: 641,53 kJ/mool.

Tabel V

MÕNED SUURUSED SI MÕÕTÜHIKUTES

1 dyn (düün)$=10^{-5}$ N (njuutonit)
1 erg$=10^{-7}$ J (džauli)
1 l$=1{,}000028\cdot10^{-3}$ m$^3\approx10^{-3}$ m^3
1 g/cm$^3=10^3$ kg/m^3
1 g/ml$=999{,}972$ kg/m$^3\approx10^3$ kg/m^3
1 mm Hg$=133{,}322$ N/m^2
1 mm $H_2O=9{,}80665$ N/m$^2\approx9{,}81$ N/m^2
1 atm$=1{,}01325\cdot10^5$ N/m$^2\approx10^5$ N/m^2
T °K$=t$ °C$+273{,}15$
1 P (puaas)$=0{,}1$ N·s/m^2
1 aasta$=3{,}16\cdot10^7$ s (sekundit).

Tabel VI

MASSI- JA ENERGIAÜHIKUTE VAHEKORRAD*

	Ergi	Džauli	Kalorit	Kilovatt-tundi	Elektron-volti	Mega-elektronvolti	Süsiniku-ühikut	Grammi
1 erg	1	10^{-7}	$2{,}39\cdot10^{-8}$	$2{,}78\cdot10^{-14}$	$6{,}25\cdot10^{11}$	$6{,}25\cdot10^{5}$	670	$1{,}112\cdot10^{-21}$
1 J	10^7	1	0,239	$2{,}78\cdot10^{-7}$	$6{,}25\cdot10^{18}$	$6{,}25\cdot10^{12}$	$6{,}7\cdot10^{9}$	$1{,}112\cdot10^{-14}$
1 cal	$4{,}18\cdot10^7$	4,184	1	$1{,}16\cdot10^{-6}$	$2{,}61\cdot10^{19}$	$2{,}61\cdot10^{13}$	$2{,}8\cdot10^{10}$	$4{,}65\cdot10^{-14}$
1 kWh	$3{,}61\cdot10^{13}$	$3{,}61\cdot10^{6}$	$8{,}61\cdot10^{5}$	1	$2{,}25\cdot10^{25}$	$2{,}25\cdot10^{19}$	$2{,}42\cdot10^{16}$	$4\cdot10^{-8}$
1 eV	$1{,}602\cdot10^{-12}$	$1{,}602\cdot10^{-19}$	$3{,}83\cdot10^{-20}$	$4{,}44\cdot10^{-26}$	1	10^{-6}	$1{,}074\cdot10^{-9}$	$1{,}78\cdot10^{-33}$
1 MeV	$1{,}602\cdot10^{-6}$	$1{,}602\cdot10^{-13}$	$3{,}83\cdot10^{-14}$	$4{,}44\cdot10^{-20}$	10^{6}	1	$1{,}074\cdot10^{-3}$	$1{,}78\cdot10^{-27}$
1 C-ühik	$1{,}49\cdot10^{-3}$	$1{,}49\cdot10^{-10}$	$3{,}56\cdot10^{-11}$	$4{,}14\cdot10^{-17}$	$931{,}44\cdot10^{6}$	931,44	1	$1{,}66\cdot10^{-24}$
1 g	$9\cdot10^{20}$	$9\cdot10^{13}$	$2{,}15\cdot10^{13}$	$2{,}5\cdot10^{7}$	$5{,}61\cdot10^{32}$	$5{,}61\cdot10^{26}$	$6{,}02\cdot10^{23}$	1

* Tabelis on mõeldud termokeemilisi kaloreid. Massi- ja energiaühikute vahekorrad on arvutatud valemi $E=mc^2$ järgi.

REGISTÉR

A

aatomi tuum 11
aatomiskelett 28
aatomivõre 84
abrasiivid 399
absorptsioon 263
absorptsioonitegur 156
adeniin 336
adhesiivid 46
adhesioon 41
adhesioonienergia 42
aditiivsus 38
adsorbaat 263
adsorbent 263
adsorbne kiht 307
adsorptiiv 263
adsorptsioon 261, 278
adsorptsiooniisotermid 267, 274
adsorptsiooniline peptisatsioon 323
adsorptsioonitasakaal 265, 270
aerogeelid 378
aerosoolid 413
agoon 128
agregatiivne püsivus 316
ahelreaktsioonid 132
aktiivsustegur 200
aktivatsioon 129
aktivatsioonienergia 130
aktivatsioonisoojus 130
aktseptor 34
akumulaator 237
akumulaatori mahutavus 240
Aljošin, S. N. 275, 282
Amagat 57
aminoplastid 343
amorfsed ained 77
amülaas 127
amüloos 339, 353
amülopektiin 339, 353
Andrews 57
anioniidid 345
anisotroopsed süsteemid 80
anisotroopsus 61, 77, 80
anodeerimine 256
anomaalne viskoossus 354
anoodne polarisatsioon 249, 250
anoodne protsess 215, 217, 243
anturaaž 89
Arrhenius, S. 160, 209
Arrheniuse valem 209
Arrheniuse võrrand 123
asoteerimine 242
assotsiatsioon 61, 163, 183
atsetaat-puhversegu 197
atsetüültselluloos 341
autokatalüüs 128
Avogadro arv 26, 53

B

Bahh, N. A. 140
Balezin, S. A. 242
Beckmanni diferentsiaaltermomeeter 182
Becquerel, H. 15
Belov, N. V. 82
bensosool 357
Berestneva, Z. I. 290
Bernoulli, D. 55
Berthelot, M. 107, 109
Berthelot' printsiip 107
bimolekulaarne reaktsioon 116
bioaerosoolid 415
biokatalüüs 127
biokolloidid 357
Boltzmann 55, 103, 106
Boltzmanni konstant 54, 419
Borštšov, I. G. 285
Bragg 80
Bridgman 71
Browni liikumine 105, 297

C

Cassiuse purpur 376
Clapeyroni-Mendelejevi võrrand 53

Clausius 55, 101, 105
Curie, I. 15
Curie, P. 15

D

Daltoni seadus 156
Daniell'i-Jakobi' galvaanielement 214
debai 31
Debye 31, 199
deemulgeerimine 405
denatureerumine 369
depolariseerimine 251
Derjagin, B. V. 320
desoksüribonukleiinhape 336
desorptsioon 265, 270
detergendid 412
deuteerium 13
dialüsaator 284, 290
dialüüs 290
difusioonipotentsiaal 224
difuusne ioonatmosfäär 306
difuusne kiht 310
dipool 30
dipoolmoment 30
dispersioonjanalüüs 402
dispersioonijõud 44
dispersioonikeskkond 285
dispersne faas 285
dispersne süsteem 285
dissolutsiooniline peptisatsioon 324
dissotsiatsioon 183
dissotsiatsiooniaste 185
dissotsiatsioonikonstant 187
dissotsiatsioonirõhk 148
DNH 336
doonor 34
dzeetapotentsiaal 308
Dubinin, M. M. 279
Dublett 27
Dumanski, A. V. 362, 364
dünaamiline viskoossus 69

E

eboniit 341
ebullioskoopia 180
ebullioskoopiline konstant 180
eelisadsorptsioon 278
Einstein, A. 11, 298
Einsteini seadus 135
ekvimolekulaarsed lahused 175
ekvivalentadsorptsioon 281
ekvivalentjuhtivus 204
elastomeerid 344
elektrijuhtivus 201, 207
elektriline kaksikkiht 212, 306
elektriline korrosioon 240
elektriline moment 30
elektrodialüsaator 291
elektrodialüüs 290
elektroforees 305
elektrohüdrometallurgia 255
elektrokeemiline ekvivalent 246
elektrokeemiline korrosioon 240
elektrokineetiline potentsiaal 307
elektrokineetilised nähtused 305
elektrokristallisatsioon 244
elektrolüüs 243
elektrolüütiline dissotsiatsioon 185
elektrolüütilise dissotsiatsiooni aste 185
elektrolüütilise dissotsiatsiooni konstant 187
elektrometallurgia 255
elektron 10
elektronegatiivsus 37
elektrongaas 40
elektronipaar 29
elektronisugulus 36
elektronmikroskoop 299
elektronoptika 299
elektronvolt 11
elektroodide polarisatsioon 249
elektroodipotentsiaal 211
elektroosmoos 305
elektrovalentne side 33
elementaarosakesed 9
Emanuel, N. M. 133
emulgaatorid 405
emulsioonid 285, 403
energeetiline potentsiaal 100
energia jäävuse seadus 95
Engels, F. 106
entroopia 101
epoksüvaigud 343
eriadsorptsioon 266, 271
erijuhtivus 202
eriradioaktiivsus 20
eritakistus 201
eutektikum 165

F

faasid 148
faaside diagrammid 151
faaside reegel 149
faaside tasakaal 148
Faraday 57, 244, 293
Faraday' arv 208, 245
Faraday' seadused 244
fermendid 127
fermentatiivne katalüüs 127
feroon 128

fibrillaarsed valgud 334
Figurovski, N. A. 402
Fjodorov, J. S. 80
flotatsioon 410
fluktuatsioonid 52, 101, 105
fluorestsents 138
fluorplast 342
Folmer, M. 357
footon 14
fosfaatimine 242
fosfoorid 138
fosforestsents 138
fotograafia 137
fotokeemia 133
fotokeemilise reaktsiooni kvantsaagis 135
fotokeemilised footonid 134
fotoluminestsents 137
fotosüntees 135
fototuumareaktsioonid 18
Frenkel, J. I. 55
Freundlichi adsorptsiooniisoterm 267
Frumkin, A. N. 275, 280, 417
Fuks, N. A. 414

G

gaasi ioniseerumine 21
gaasikonstant 53
galaliit 336, 341
galvaanielement 211, 214
galvaaniline korrosioon 240
galvanoplastika 255
galvanosteegia 254
galvanotehnika 254
Gapon, J. N. 9, 367
geelid 291, 377
Gibbs, J. W. 103, 150, 273
Gibbsi võrrand 273
gigaelektronvolt 11
Ginsburg, D. Z. 370
globulaarsed valgud 334
gloobul 350
glükogeen 340
graanul 311
Graham, T. 284, 302
grammioon 187
granulatsioon 399
guanidiin 336
Gurvitš, L. G. 262, 278

H

Hagen 72
Helmholtz 96, 102
Henry'-Daltoni seadused 156
Hess, G. 96, 99, 109
Hessi seadus 110
heterogeenne katalüüs 126
heterogeensed reaktsioonid 119
heteropolaarne side 33
heteropolaarne võre 86
Hofmeisteri rida 366
homogeenne katalüüs 125
homogeensed reaktsioonid 119
homopolümeerid 331
homöopolaarne võre 84
Hückel 199
hüdraadid 160
hüdratatsioon 362
hüdratatsiooni energia 162
hüdrofiilne adsorbent 278
hüdrofiilne rühm 276
hüdrofiilne vedelik 364
hüdrofiilsed kolloidid 291
hüdrofoobne adsorbent 278
hüdrofoobne rühm 276
hüdrofoobne vedelik 364
hüdrofoobsed kolloidid 291
hüdroksiidieksponent 193
hüdrolüütiline adsorptsioon 282
hüpertooniline lahus 173
hüpotooniline lahus 173

I

ideaalsed lahused 184
identsuse periood 81
indikaatori värvuse pöördeala 195, 196
indikaatorid 193
induktiivne toime 40
induktsioonijõud 43
inhibiitorid 125
intermetallilised ühendid 167
intermitsellaarne vedelik 286, 310
invariantne süsteem 154
ioniidid 345
ionisatsiooniaste 185
ionisatsioonienergia 26
ionisatsioonikonstant 39
ionogeenne side 33
ioondispersne süsteem 286
ioonide antagonism 319
ioonide sünergism 319
iooniline side 33
ioonivahetajad 345
ioonivõre 86
ioonstabilisaator 309
isobaarid 13
isoelektriline olek 315
isoleeritud süsteem 96
isomorfism 91
isomorfsed read 91

isotoobid 12, 14
isotooniline koefitsient 186
isotoonilised lahused 173
isotoopia 12
isotoopne efekt 13
isotoopsete indikaatorite meetod 21
isotroopsed süsteemid 80
Izmailova, V. N. 361
Ivanenko, D. D. 9

J

Jermolenko, N. F. 370
Joliot-Curie, F. 15
Joule 96
jämedisperssed süsteemid 285

K

kaitsekolloidid 373
kaitsetoime 373
kapillaarkondensatsioon 265
kaproon 343
Kargin, V. A. 290, 320, 389
katalüsaatorid 124
katalüsaatorimürgid 129
kationiidid 345
katoodne polarisatsioon 249, 250
katoodne protsess 216, 218, 243
Katz 388
kautšukid 340, 344
keemiline korrosioon 240
keemiline polarisatsioon 249
keemiline sorbent 265
keemiline sugulus 107
keemilise reaktsiooni kiirus 116
kemiluminestsents 137
kemosorptsioon 264
kemosorptsioonipolarisatsioon 250
kiilrõhk 320
kiirguskeemia 138
kiirituspolümerisatsioon 138
kilepolarisatsioon 250
kineetiline püsivus 316
kinhüdroonelektrood 229
klaasistumine 80
klaasitaoline olek 343
klorofüll 136
koageelid 322, 378
koagulaat 324
koagulatsioon 288
koaguleerimisvõime 319
koalestsents 405
koatservaat 367
koatservatsioon 367
kohesioon 41
kohesioonienergia 42
Kohlrauschi seadus 207
Kolarov, N. 68
kolloiddisperssed süsteemid (kolloidsüsteemid) 285
kolloidid 284
kolloidlahused 291
kolloodium 341
kolmikpunkt 154
kompensatsioonimeetod 233
kompleksne koatservatsioon 368
konduktomeetriline tiitrimine 210
konformatsioonianalüüs 337
konstitutiivsus 39
kontraktsioon 163, 387
kontsentratsioonielemendid 223
kontsentratsioonipolarisatsioon 250
koordinatiivne side 34
koordinatsiooniarv 89
kopolümeerid 331
korrosioon 240
korrosiooni inhibiitorid 242
korrosioonivastased katted 242
kovalentne raadius 31
kovalentne side 29
Kretovitš, V. L. 362
kriitiline mooliruumala 57
kriitiline potentsiaal 252, 318
kriitiline rõhk 57
kriitiline temperatuur 57
kriitiline voolamiskiirus 73
kristallivõreenergia 83, 162
kristalloidid 284
kromatograafiline analüüs 282
Kruyt 364, 365
krüohüdraatne punkt 167
krüohüdraatne segu 167
krüoskoopia 177
krüoskoopiline konstant 179
kserogeelid 378
kullaarv 374
Kulman, A. G. 364, 389
kulon 10
kunstlik radioaktiivsus 15
Kurnakov, N. S. 151
kvaasikolloidsüsteem 351, 357
kvaasikorrapärane struktuur 47
kvaasikristalliline struktuur 60
kvaasitahke süsteem 348
kvandinivoo 23
kõrgelastne olek 343
kõrgmolekulaarsed ained 327
kürii 20

L

lagunemispinge 251
lahjendus 189, 205
lahjendusseadus 188

lahjendussoojus 111
lahuste vananemine 355
lahustumissoojus 110
laminaarne voolamine 73
Landau, L. D. 320
Langmuiri adsorptsiooniisoterm 268
Laue 80
Lavoisier'-Laplace'i seadus 109
Le Chatelier' printsiip 144
lehisus 78
Liesegangi rõngad 394
limad 362
lipaasid 128
Lomonossov, M. V. 55, 80, 96
London, F. 44
Loschmidti arv 419
Luginin, V. F. 109
luminestsents 137
luminofoorid 138
lõpmatu lahjendus 206
lüofiilsed kolloidid 291, 350
lüofoobsed kolloidid 291
lüogeelid 378
lüosorptsioon 291, 352
lüotroopsed read 366

M

makrodipool 321
makromolekulid 327
makrosüsteem 103
Markina, Z. N. 361
massidefekt 11
massitoimeseadus 121
Maxwell 55
Mayer, R. 96
megaelektronvolt 11
Mendelejev, D. I. 57, 92, 160
Menšutkin, N. A. 121
metallide pingerida 220
metalliline side 40
metallivõre 86
Mihhailov, N. V. 280
mikroheterogeensed süsteemid 357
mikrokoatservatsioon 368
mikrokorrosioon 241
Mitscherlich, E. 89, 91
mitsell 310
mittepolaarne side 30
molaalne lahus 179
molaarne tekkesoojus 110
molekulaardispersne süsteem 286
molekulaarrõhk 63
molekulivõre 84
monomeer 329
monomolekulaarne reaktsioon 116
moolimurd 177
Morozov, A. A. 349, 356
märgitud aatomid 22
märgumissoojus 112

N

Nazarov, V. I. 352
negatiivne adsorptsioon 272
Nernsti konstant 212
Nernsti valem 212, 224
Netšajev, L. N. 375
neutralisatsioonisoojus 114
neutron 9
Newton, I. 80
Newtoni valem 69
nitroon 343
nitrotselluloos 341
njuutoni vedelik 69
normaalelektroodipotentsiaal, normaalpotentsiaal 219
normaalvesinikelektrood 218
nukleonid 9
nukleotiidid 336

O

oklusioon 167
oksooniumioon 35
oksüdaasid 128
oleku diagrammid 151
oleofiilsed kolloidid 292
opalestsents 294
Oparin, A. I. 369
optiliselt tühi vedelik 296
orientatsioonijõud 42
orienteeriv polarisatsioon 42
osmomeeter 171
osmoos 171
osmootne rõhk 171

P

Passõnski, A. G. 335, 370
peptisaator 323
peptisatsioon 323
Perrin, J. 298, 404
Peskov, N. P. 316
Petrov, N. A. 280
pindaktiivsed ained 33, 272
pindaktiivsus 273
pindinaktiivsed ained 272
pindliig 266
pindpinevus 62
pingerida 220
pinnaenergia 62

Plancki konstant 14, 419
Plancki postulaat 105
plastifikaatorid 344
plastilis-viskoosne olek 343
pleksiklaas 342
pliiakumulaator 237
plokk-kopolümeer 331
Poiseuille' valem 72
polaarne side 30
polarisatsioon 32, 43, 249
polarisatsioonikõverad 252
polüetüleen 330, 342
polükondensatsioon 329
polümeer 330
polümeerhomoloogid 331
polümerisatsioon 329
polümorfism 89
polümorfne muundumine 90
polüpropüleen 328, 342
polüstürool 330, 342
polüvinüülkloriid 328, 342
pook-kopolümeer 331
poolestusaeg 19
poolläbilaskvad membraanid 170, 290
positiivne adsorptsioon 272
positron 14
Pozdnjak 387
potentsiomeetriline meetod 235
promootorid 128
prootium 13
prooton 9
proteaasid 127
protektorkaitse 242
pseudolahused 286
Ptšolin, V. A. 361, 368
puaas 69
puhverlahused 197
pulbrid 398
pundumine 346, 384
pundumisaste 385
pundumisrõhk 387
pundumissoojus 386
Putilova, I. N. 242
põlemissoojus 113

R

Rabinovitš, A. I. 320
radiatsiooniline destruktsioon 139
radiatsiooniline vulkaniseerimine 139
radioaerosoolid 415
radioaktiivsed elemendid 14
radioaktiivsed isotoobid 15
Raman 295
Raoult'i seadus 176, 183
raske vesi 13
raudnikkelakumulaator 240
Rayleigh 295
Rayleigh' seadus 294, 297
reaktsiooni kiiruse temperatuuritegur 123
reaktsioonikonformatsioon 338
Rebinder, P. A. 277, 280, 354, 358, 362, 398, 404, 412
Rebinderi aparaat 64
Rebinderi efekt 280
redoksahel 227
redokselement 226
redokspotentsiaal 227
Reiss, F. 304
reokord 233
retrogradatsioon 339
Rogatšov, V. I. 356
Roginski, Z. 127
Romatšuk, V. A. 356
rubiiniarv 374

S

sademe reegel 326
Schulze-Hardy' reegel 319
sedimentatsioonianalüüs 402
sedimentomeeter 402
seebi pesemistoime 411
segakristallid 92
Semjonov, N. N. 133
sensibilisatsioon 375
seotud energia 101
settimisgraafik 402
settimispotentsiaal 305
siimens 202
siseenergia 97
sisefaas 285
sisehõõrdetegur 69
Sklodowska-Curie, M. 15, 20
Smoluchowski 106, 298
solubilisatsioon 361
solvaadid 45, 160
solvatatsioon 162
soolid 290, 291
soolutamisvõime 366
soolutumine 364
sorbent 264
sorptiiv 264
sorptsioon 264
spetsiifiline adsorptsioon 282
spinn 29
stabilisaatorid 288
stalagmomeeter 64
standardentroopia 105
Stokesi valem 74
struktureerunud süsteem 353
struktuurne viskoossus 354
sublimatsioon 93

sublimatsioonienergia 88
sublimatsioonisoojus 112
submikrokorrosioon 241
submikrokristallid 60
suhteline elektroodipotentsiaal 218
suhteline viskoossus 72
suitsud 414
sulamissoojus 93
suspensioonid 285, 304, 357, 400
Svedberg 298
Svedov, F. 354
sübotaktilised rühmad 60
sünerees 389
sünergism 319
süsteemi komponent 148
süsteemi variantsus 150

Z

Zelinski, N. D. 279
Zsigmondy 375

T

Tager, A. A. 389
tahked lahused 167
Talmud, D. L. 351, 361, 370
tarded 291, 377
tardumine 355
tasakaalukonstant 143
termodünaamiline potentsiaal 308
termodünaamiline tasakaal 100
termokeemia põhiseadused 109
termokeemilised võrrandid 109
termoplastilised vaigud 333
termoreaktiivsed vaigud 333
tihedaima pakindumuse printsiip 81
tiksotroopia 322, 355
tiksotroopsed geelid 322
Timirjazev, K. A. 137
tolmud 414
toolkonformatsioon 338
Traube reegel 279
Troutoni konstant 104
tsellofaan 342
tselloon 342
tselloplastid 342
tsellulaas 127
tselluloid 341
tselluloos 339
tsüaanimine 242
tsütosiin 336
turbulentne voolamine 73
turgor 175
tuumareaktsioonid 16
tõelised lahused 286
tärklis 329, 337, 352
tümiin 336
Tyndalli efekt 293

U

udud 414
ultramikroskoop 286, 295
universaalne gaasikonstant 53, 419

V

vaba energia 101, 106
vaba pinnaenergia 63
vabadusastmete arv 149
vahetusadsorptsioon 281
vahud 408
vahustid 409
valentselektronid 28
valgugloobul 351
valikadsorptsioon 278, 281, 282
valkained 334
valkude denatureerumine 369
van der Waals 41, 56
van der Waalsi jõud 41, 45, 84
van der Waalsi võrrand 55
vannkonformatsioon 338
van't Hoffi koefitsient 186
van't Hoffi reegel 122
van't Hoffi seadus 174, 183, 302
vastasioonid 282, 308
vastastikune koagulatsioon 319
vee dissotsiatsioon 189
vee ioonkorrutis 190
Veimarn, P. P. 285
vesinikelektrood 218
vesinikside 46
vesinikueksponent *(pH)* 191
viskoos 342
viskoossus 69
viskosimeetrid 73
Volarovitš, M. P. 71
Volta sammas 304
voolamispotentsiaal 305
voolavus 71
Vulf 80
võre kordusperiood 81
võreenergia 83
võrk-kopolümeer 331
välisfaas 285

W

Westoni normaalelement 232

Ü

ühistamata elektronipaar 34
üleküllastunud lahused 164
ülepinge 252

SISUKORD

Sissejuhatus 3

I OSA. FÜÜSIKALINE KEEMIA

1. peatükk. **Aatomite ja molekulide ehitus** 9
§ 1. Aatomite ehitus 9
§ 2. Isotoobid 12
§ 3. Isotoobi struktuuri tähistusviis 12
§ 4. Isotoopne efekt 13
§ 5. Isobaarid 13
§ 6. Püsivad ja ebapüsivad isotoobid 14
§ 7. Tuumareaktsioonide võrrandid 16
§ 8. Radioaktiivsete isotoopide omadusi 19
§ 9. Radioaktiivsete isotoopide ja nende kiirguse praktiline kasutamine 21
§ 10. Aatomite elektronkatete ehitus 23
§ 11. Aatomiskelett ja valentselektronid 26
§ 12. Elektronipaar keemilise sideme moodustajana liht- ja liitainete molekulides 29
§ 13. Keemilise sideme liigid 29
§ 14. Elementide elektronegatiivsus 35
§ 15. Aatomite ja radikaalide vastastikusest mõjust molekulis 38
§ 16. Metalliline side 40

2. peatükk. **Molekulidevahelised jõud** 41
§ 1. Molekulidevahelised jõud 41
§ 2. Vesinikside 46

3. peatükk. **Aine agregaatolekud**
Aine gaasiline (aurutaoline) olek 51
§ 1. Üldiseloomustus 51
§ 2. Ideaalse gaasi olekuvõrrand 52
§ 3. Van der Waalsi võrrand 55
§ 4. Gaaside veeldamine. Kriitilised rõhud 57
Aine vedel olek 59
§ 5. Üldiseloomustus 59
§ 6. Pindpinevus ja pinnaenergia 62
§ 7. Pindpinevuse määramise viise 64
§ 8. Pindpinevuse olenevus temperatuurist 67
§ 9. Pindpinevus kahe vedeliku piirpinnal 67
§ 10. Vedelike sisehõõre (viskoossus) 68
§ 11. Poiseuille' valem 72
§ 12. Laminaarne ja turbulentne voolamine 73
§ 13. Stokesi valem 74

Aine tahke olek 75
§ 14. Üldiseloomustus 75
§ 15. Ainete kristalliline ja amorfne olek 77
§ 16. Kristallide siseehitus 80
§ 17. Osakeste tihedaima pakindumuse printsiip 81
§ 18. Võreenergia 83
§ 19. Kristallivõrede tüübid olenevalt osakestevahelise sideme iseloomust kristallides 83
§ 20. Koordinatsiooniarv 88
§ 21. Polümorfism 89
§ 22. Isomorfism 91
§ 23. Kristall dünaamilise süsteemina 92
§ 24. Sulamine ja aurustumine 93

4. peatükk. **Termodünaamika ja termokeemia** 95
§ 1. Termodünaamika olemus 95
§ 2. Energia jäävuse seadus 95
§ 3. Süsteemi siseenergia 96
§ 4. Termodünaamika esimene seadus 97
§ 5. Termodünaamika teine seadus 100
§ 6. Entroopia 101
§ 7. Entroopia kui statistiline mõiste 103
§ 8. Vaba energia miinimumi printsiip 106
§ 9. Maksimaalne töö kui keemilise suguluse mõõt 107
§ 10. Keemiliste reaktsioonide soojusefektid 108
§ 11. Termokeemia põhiseadused 109
§ 12. Lahustumissoojus 110
§ 13. Termokeemilised arvutused 112
§ 14. Neutralisatsioonisoojus 114

5. peatükk. **Keemiline kineetika. Fotokeemia** 116
§ 1. Üldmõisteid 116
§ 2. Keemilise reaktsiooni kiirus 116
§ 3. Keemilise reaktsiooni kiirust mõjustavad tegurid 118
§ 4. Katalüüs 124
§ 5. Aktivatsiooni teooria 129
§ 6. Ahelreaktsioonid 132
§ 7. Fotokeemilised reaktsioonid 133
§ 8. Kiirguskeemia 138

6. peatükk. **Keemiline tasakaal** 141
§ 1. Tasakaalustunud süsteemid 141
§ 2. Tasakaalukonstant 143
§ 3. Keemilise tasakaalu nihkumine 144
§ 4. Tasakaal heterogeensetes süsteemides 146
§ 5. Faaside tasakaal 148
§ 6. Faaside reegel 149
§ 7. Vee oleku diagramm 151

7. peatükk. **Lahused ja segud** 156
§ 1. Gaasisegud 156
§ 2. Gaaside lahused vedelikes 156
§ 3. Vedelad segud 157
§ 4. Tahkete ainete lahused vedelikes 159
§ 5. Molekulaarsed jõud ja lahustuvus 160
§ 6. Lahustumisprotsess 161
§ 7. Tahkete ainete kristalliseerumine lahustest 164
§ 8. Tahked lahused. Sulamid 167

8. peatükk. **Mitteelektrolüütide lahjendatud lahuste teooria** 169
§ 1. Difusioon ja osmoos 169
§ 2. Raoult'i seadus 176
§ 3. Krüoskoopia 177
§ 4. Ebullioskoopia 180
§ 5. Aine molekulmassi määramine krüoskoopilisel ja ebullioskoopilisel meetodil 181
§ 6. Kõrvalekaldumised van't Hoffi ja Raoult'i seadustest 183
§ 7. Täiuslikud (ideaalsed) ja ebatäiuslikud lahused 183

9. peatükk. **Tasakaal elektrolüütide lahustes** 185
§ 1. Elektrolüütiline dissotsiatsioon (ionisatsioon) lahustes 185
§ 2. Massitoimeseaduse rakendamine elektrolüütide lahustele 187
§ 3. Lahjendusseadus 188
§ 4. Lahuste aktiivne happelisus 189
§ 5. Vee dissotsiatsioon. Vesinikueksponent *pH* 189
§ 6. Indikaatorite teooria 193
§ 7. Puhversegud 197
§ 8. Tugevate elektrolüütide teooria 199

10. peatükk. **Elektrolüütide elektrijuhtivus** 201
§ 1. Elektrijuhtivus 201
§ 2. Ekvivalentjuhtivus 204
§ 3. Lahjenduse mõju lahuse elektrijuhtivusele 206
§ 4. Kohlrauschi seadus 207
§ 5. Arrheniuse valem 209
§ 6. Elektrijuhtivuse mõõtmisel põhinevaid analüüsimeetodeid 209

11. peatükk. **Elektromotoorsed jõud** 211
§ 1. Galvaanielement 211
§ 2. Elektroodipotentsiaal 211
§ 3. Nernsti valem 212
§ 4. Daniell'i-Jakobi' galvaanielement 214
§ 5. Normaalelektroodipotentsiaal 218
§ 6. Kontsentratsioonielemendid 223
§ 7. Difusioonipotentsiaal 224
§ 8. Redokselemendid 226
§ 9. Kinhüdroonelektrood 229
§ 10. Westoni normaalelement 232
§ 11. Kompensatsioonimeetod 233
§ 12. Vesinikioonide kontsentratsiooni potentsiomeetriline määramine 235
§ 13. Galvaanielementides ja elektrolüüsil toimuvate protsesside pöörduvus 237
§ 14. Pliiakumulaatoris toimuvate protsesside elektrokeemilised alused 237
§ 15. Metallide korrosioon 240
§ 16. Meetodeid metallide korrosiooni vastu võitlemiseks 242

12. peatükk. **Elektrolüüs** 243
§ 1. Elektrolüüsi olemus 243
§ 2. Faraday' seadused 244
§ 3. Ioonide osavõtt redoksprotsessidest vesilahuste elektrolüüsi puhul 246
§ 4. Elektrolüüsivanni anoodil toimuvad nähtused 247
§ 5. Polarisatsiooninähtused elektrolüüsil 249
§ 6. Lagunemispinge. Ülepinge 251
§ 7. Elektrolüüsi praktilisi rakendusalasid 254

13. peatükk. **Adsorptsiooni teooria** 261
§ 1. Adsorptsiooni nähtus 261
§ 2. Teisi sorptsioonilisi protsesse 263
§ 3. Adsorptsioonitasakaal 265
§ 4. Freundlichi adsorptsiooniisoterm 267
§ 5. Langmuiri adsorptsiooniisoterm 268
§ 6. Adsorptsioon vedeliku ja gaasi piirpinnal 270
§ 7. Positiivne ja negatiivne adsorptsioon 272
§ 8. Gibbsi võrrand 273
§ 9. Adsorptiivikihi struktuur 275
§ 10. Adsorptsioon tahke adsorbendi ja lahuse piirpinnal 278
§ 11. Pinnanähtuste ja disperssete süsteemide füüsikaline keemia .. 279
§ 12. Elektrolüütide adsorptsioon tahke faasi pinnal 280
§ 13. Kromatograafilise analüüsi meetod 282

14. peatükk. **Kolloiddisperssed süsteemid** 284
§ 1. Grahami katsed 284
§ 2. Disperssed süsteemid 285
§ 3. Kolloiddisperssete süsteemide omadused 287
§ 4. Kolloidlahuste valmistamine 289
§ 5. Kolloidlahuste puhastamine 290
§ 6. Kolloiddisperssete süsteemide liigid 291

15. peatükk. **Kolloidsüsteemide optilised ja kineetilised omadused** 293
§ 1. Tyndalli efekt 293
§ 2. Ultramikroskoop 295
§ 3. Browni liikumine 297
§ 4. Elektronmikroskoop 299
§ 5. Kolloidlahuste osmootne rõhk 302
§ 6. Difusioon soolides 303

16. peatükk. **Hüdrofoobsete kolloidide soolid** 304
§ 1. Elektrokineetilised nähtused 304
§ 2. Elektriline kaksikkiht 306
§ 3. Hüdrofoobse kolloidi mitsell 309
§ 4. Elektrolüütide mõju termodünaamilise ja elektrokineetilise potentsiaali väärtusele 313
§ 5. Isoelektriline olek 315
§ 6. Hüdrofoobsete kolloidide koagulatsioon elektrolüütide toimel 317
§ 7. Derjagini koagulatsiooniteooria 320
§ 8. Tiksotroopia 321
§ 9. Peptisatsioon 322
§ 10. Peptisatsiooni mõjustavad tegurid 324

17. peatükk. **Kõrgmolekulaarsed keemilised ühendid** 327
§ 1. Kõrgmolekulaarsed ained 327
§ 2. Polümerisatsioon ja polükondensatsioon 328
§ 3. Polümeeride klassifikatsioon makromolekulide struktuuri ja temperatuuri toime järgi 331
§ 4. Looduslikud kõrgmolekulaarsed ained 334
§ 5. Kunstlikud kõrgmolekulaarsed ained 341
§ 6. Sünteetilised kõrgmolekulaarsed ained 342
§ 7. Polümeeride füüsikalised olekud 343
§ 8. Sünteetilised elastomeerid 344
§ 9. Ioniidid 345

18. peatükk. **Kõrgmolekulaarsete ainete lahused. Lüofiilsed kolloidsüsteemid** 350
§ 1. Kõrgmolekulaarsete ainete lahuste üldiseloomustus 350
§ 2. Valkude ja tärklise disperssed süsteemid 351
§ 3. Makromolekulide vastastikune toime lahuses 353
§ 4. Hüdrofiilsed mikroheterogeensed süsteemid 357
§ 5. Dispersete süsteemide hüdrofiilsus 357
§ 6. Seepide lüofiilsed kolloidlahused 358
§ 7. Solubilisatsioon 360
§ 8. Aines sisalduva niiskuse seos ainega 362
§ 9. Koagulatsioon lüofiilsetes disperssetes süsteemides 364
§ 10. Lüotroopsed read 366
§ 11. Koatservatsioon 367
§ 12. Valkude denatureerumine 369
§ 13. Hüdrofoobsete soolide stabiliseerimine ja sensibiliseerimine .. 372

19. peatükk. **Tahkekujulised disperssed süsteemid (geelid ja tarded)** .. 377
§ 1. Tahkekujuliste disperssete süsteemide üldiseloomustus 377
§ 2. Tardumisprotsess 379
§ 3. Koageelid 381
§ 4. Kserogeelid 381
§ 5. Pundumine 384
§ 6. Sünerees 389
§ 7. Adsorptsioon geelides 391
§ 8. Difusioon tarretes 391
§ 9. Tarrete elektrijuhtivus 392
§ 10. Kristallisatsioon tarretes 393
§ 11. Keemilised reaktsioonid tarretes 393
§ 12. Tarre kui kvaasitahke keha 395

20. peatükk. **Jämedisperssed (mikroheterogeensed) süsteemid** 397
§ 1. Jämedisperssete süsteemide iseloomustus 397
§ 2. Pulbrid 398
§ 3. Suspensioonid (heljumid) 400
§ 4. Emulsioonid 403
§ 5. Emulsioonide stabiliseerimine 405
§ 6. Emulsiooni faaside pöörduvus 407
§ 7. Vahud 408
§ 8. Vahtude tähtsus 410
§ 9. Seebi pesemistoime 411
§ 10. Aerodisperssed süsteemid (aerosoolid) 413
§ 11. Aerosoolide püsivus 415
§ 12. Aerosoolide tähtsus 417

Lisa 419

Register 423

Кульман Август Густавович. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ. На эстонском языке. Оформление Р. Пангсепп. Издательство «Валгус». Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

Toimetaja R. Toming. Kunstiline toimetaja H. Keigo. Tehniline toimetaja T. Linkvist. Korrektorid A. Toomaspoeg ja H. Kessel.

Laduda antud 9. II 1966. Trükkida antud 25. XI 1966. Paber 60×90 1/16. Trükipoognaid 27,25. Arvestuspoognaid 28,96. Trükiarv 4000. Tellimise nr. 343. Trükikoda «Punane Täht», Tallinn, Pikk tn. 54/58. Trükipaber nr. 2 — Kohila Paberivabrik.

Hind 88 kop.

2—5—4

88 kop.

A
28402

200282

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00177340 9